

UV razgradnja polimera

Božek, Paula

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:447394>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-06**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Paula Božek

UV RAZGRADNJA POLIMERA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof.dr.sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Mirela Leskovic
dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić, poslijedoktorand
doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Zagreb, srpanj 2018.

SAŽETAK

UV razgradnja polimera

Razgradnja polimera može se biti toplinska, fotokemijska, oksidacijska, fotooksidacijska, ionizacijska, mehanička i kemijska. Posljedice djelovanja UV zračenja na polimerne materijale su obojenje materijala (žučenje), nastajanje mikronapuklina na površini te slabljenje mehaničkih i električnih svojstava. Polistiren (PS) je termoplastični homopolimer koji se zbog dobrih svojstava i niske cijene proizvodi u velikim količinama. Polikaprolakton (PCL) je biorazgradljivi polimer što je potaknulo njegovo opsežno istraživanje za potencijalne primjene u biomedicini.

Cilj ovog rada bio je dati pregled dosadašnjih istraživanja o UV razgradnji polimera i ispitati svojstva polistirena i polikaprolaktona prije i nakon 96, 168, 336 i 504 sata izlaganja zračenju u UV komori. Strukturne i površinske promjene koje su nastale UV razgradnjom PS-a i PCL-a istražene su primjenom FTIR-ATR spektroskopije te mjerenjem kontaktnog kuta. Nadalje, toplinska svojstva ispitana su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), a mehanička svojstva rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici. Dobiveni rezultati pokazali su da djelovanjem UV zračenja, kod oba polimera, dolazi do većih promjena mehaničkih i toplinskih svojstava, ali manjih promjena strukture i površine.

Ključne riječi: polistiren (PS), polikaprolakton (PCL), UV razgradnja

ABSTRACT

UV degradation of polymers

Degradation of polymers can be thermal, photochemical, oxidative, photooxidative, ionization, mechanical and chemical. The effects of UV radiation on polymer materials are material colour change, microstructure formation on the surface and weakening of mechanical and electrical properties. Polystyrene (PS) is a thermoplastic homopolymer which, due to its good properties and low price is produced in large quantities. Polycaprolactone (PCL) is a biodegradable polymer that has prompted its extensive research for potential applications in biomedicine.

The aim of this paper was to give an overview of the previous investigations regarding UV degradation of polymers and to investigate the properties of polystyrene (PS) and polycaprolactone (PCL) before and after 96, 168, 336 and 504 hours of exposure to radiation in UV chamber. Structural and surface changes caused by UV degradation of PS and PCL were investigated using FTIR-ATR spectroscopy and the contact angle measurement. Furthermore, thermal properties were investigated using differential scanning calorimetry (DSC) and mechanical properties with tensile test on mechanical testing machine. The obtained results showed that UV irradiation, for both polymers, have influence on mechanical and thermal properties, but smaller changes in structure and surface are noticed.

Keywords: polystyrene (PS), polycaprolactone (PCL), UV degradation

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Mireli Leskovic na stručnom vodstvu, ukazanom strpljenju, savjetima te pomoći prilikom izrade ovog završnog rada.

Također, hvala dr.sc. Zrinki Buhin Šturlić, neposrednoj voditeljici rada, koja mi je pomagala kod eksperimentalnog dijela rada. Hvala i tehničaru Borisu Pleše.

Najveće hvala mojim roditeljima i bratu na bezuvjetnoj ljubavi, strpljenu, savjetima i podršci u svim aspektima moga života.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Polimeri	2
2.1.1. Sintetski polimeri	7
2.1.2. Biorazgradljivi polimeri	7
2.2. Polistiren (PS)	9
2.2.1. Dobivanje i struktura polistirena	9
2.2.2. Svojstva polistirena	10
2.3. Polikaprolakton (PCL)	11
2.3.1. Dobivanje i struktura polikaprolaktona.....	11
2.3.2. Svojstva polikaprolaktona	12
2.4. Utjecaj vanjskih čimbenika na svojstva polimera	14
2.4.1. UV razgradnja polimera	14
2.4.2. Sredstva sa zaštitnim učinkom - UV stabilizatori	15
2.5. Površinske metode karakterizacije	16
2.5.1. ATR spektroskopija	16
2.5.2. Mjerenje kontaktnog kuta	17
2.6. Toplinske metode karakterizacije	21
2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	21
2.7. Mehanička svojstva polimera	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Materijali	25
3.2. Priprema pločica polimera	26
3.3. UV razgradnja polimera	27
3.4. ATR spektroskopija	27
3.5. Mjerenje kontaktnog kuta	28
3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	28
3.7. Određivanje mehaničkih svojstava	29
4. REZULTATI I RASPRAVA	31
4.1. Rezultati ATR spektroskopije	31
4.2. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta	35
4.3. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)	36
4.4. Rezultati mehaničkih svojstava	40
5. ZAKLJUČCI	43
6. LITERATURA	44

1.UVOD

Polazeći od filozofskih misli O. Spenglera i Aristotela, utvrđeno je da su polimeri prastari, jer sežu tamo do postanka osnovnih prirodnih organskih i anorganskih polimera. Istodobno je uočeno da se riječ polimeri učestalo upotrebljava kao zajedničko ime za plastiku i elastomere. Od osnovnih prirodnih organskih polimera: bjelančevina, nukleinskih kiselina i polisaharida dug je povijesni put.¹

Polimeri su svuda oko nas i njihova primjena je od velikog značaja. Stoga, cilj je imati polimere koji su stabilni na određene promjene (fotokemijske, oksidacijske, kemijske, mehaničke, toplinske, itd.) i/ili da dodatkom određenih tvari (aditiva, punila, omekšala i drugih) budu poboljšana njihova svojstva.

UV razgradnjom polimera, odnosno razgradnjom pod utjecajem svjetlosti i to elektromagnetskog zračenja valnih duljina manjih od 400 nm dolazi do obojenja materijala, mikronapuklina na površini, te slabljenja mehaničkih i električnih svojstava polimernih materijala.

Prema osnovnoj podjeli, poznato je da postoje sintetski i prirodni polimeri. Razvoj znanosti i tehnologije, osobito tijekom posljednja dva desetljeća, povećali su proizvodnju sintetskih polimera širom svijeta. Godišnje se proizvede oko 140 milijuna tona sintetičkih polimera. Prisutnost tih polimera u okolišu donosi velike probleme, uključujući izazov za postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda i onečišćenje podzemnih i površinskih voda.² U današnje vrijeme, najveći je interes usmjeren na istraživanje polimera koji su biorazgradljivi jer posjeduju ekološki opravdana svojstva u usporedbi s nerazgradivim ili sporo razgradivim polimerima.

Polistiren (PS) je polimer koji pokriva oko 7% globalne potražnje za plastikom i stoga je jedan od šest najvažnijih polimera. Koristi se diljem svijeta, zbog izvrsnih fizikalnih svojstava i niske cijene. Kada se polistiren podvrgava UV zračenju uz prisustvo zraka, postupno poprima žutu boju te postaje sve više krt.³

Polikaprolakton (PCL) je biorazgradljivi polimer čija je primjena u posljednjih nekoliko godina ponovno oživjela. Svojim superiornim reološkim i viskoelastičnim svojstvima, nad mnogim alifatskim poliesterima, čini PCL jednostavnim za proizvodnju i manipulaciju za veliki raspon implantata i uređaja.⁴

Ovim radom ispitan je utjecaj UV zračenja na razgradnju sintetskog polimera koji nije biorazgradljiv (polistiren- PS) i onoga koji je biorazgradljiv (polikaprolakton- PCL). Praćene su promjene površinskih te toplinskih i mehaničkih svojstava polimera.

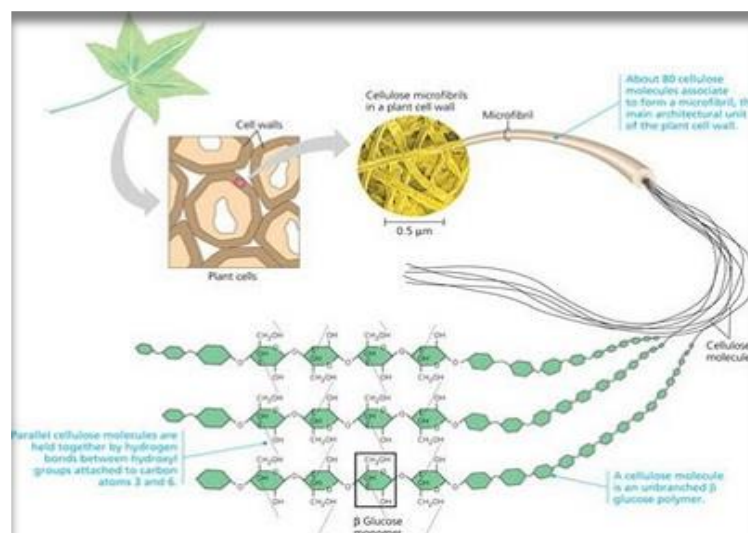
2. TEORIJSKI DIO

2.1. POLIMERI

Polimeri su visokomolekulski spojevi sastavljeni od velikog broja atomskih skupina povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama. Ponavljane atomske skupine tvore konstitucijske ili strukturne jedinice. Preciznija definicija je: polimeri su kondenzirani sustavi makromolekula, što znače da postoje u čvrstom i kapljevitom stanju, te ne mogu postojati u plinovitom.⁵

Makromolekula je molekula u kojoj je veliki broj atoma tako da je ona sastavljena od velikog broja strukturnih jedinica koje se ponavljaju a nazivaju su ponavljane jedinice ili meri. Broj ponavljanih jedinica u polimernoj molekuli naziva se stupanj polimerizacije \overline{DP} (eng. degree of polymerization). Minimalni broj mera u nekoj molekuli, kao uvjet da bi to bila polimerna molekula, nije definiran. Kriterij za taj minimalni broj je iskazivanje karakterističnih polimernih svojstava u pojedinim fizičkim stanjima (viskoelastično, elastično i plastično).⁵

Polimeri su uglavnom organskog porijekla i sastoje se najčešće od ugljika, zatim vodika, kisika, dušika i nekih drugih elemenata. S druge strane, postoje i anorganski polimeri koji ne sadrže ugljikov atom već su građeni od makromolekula koje sadrže anorganske temeljne lance i bočne skupine. Daljnja podjela polimera je podjela prema podrijetlu, te se tako razlikuju prirodni (npr. celuloza, škrob, bjelančevine, kaučuk i drugi) i sintetski polimeri (plastomeri, elastomeri, duromeri i elastoplastomeri).⁵



Slika 1. Prikaz građe prirodnog polimera celuloze⁶

Obzirom na broj tipova ponavljanih jedinica razlikuju se dvije grupe polimera:
Homopolimeri - polimeri kod kojih su molekule građene od samo jednog tipa ponavljajućih jedinica

Kopolimeri - polimeri u kojima se ponavljaju kemijski različiti tipovi ponavljanih jedinica⁵

Redoslijed pojavljivanja ponavljanih jedinica u makromolekuli može biti različit pa se razlikuju:

1.) *Statistički (eng. random) kopolimeri* - ponavljane jedinice se u makromolekulu pojavljuju nasumičnim redom



2.) *Alternirajući kopolimeri* - ponavljane jedinice se u makromolekuli pojavljuju pravilnim redom



3.) *Blok kopolimeri* - u lančastom se nizu naizmjenično smjenjuju duži odsjeci s jednom i drugom vrstom ponavljanih jedinica



4.) *Cijepljeni (graft) kopolimeri*- na dugački lanac jednog tipa ponavljanih jedinica kemijski se vežu kraći lanci drugog tipa ponavljanih jedinica⁵



|



Po općem izgledu makromolekule mogu biti linearne, granate, umrežene i ljestvaste. Kod *linearnih* makromolekula, ponavljane jedinice povezane su u kontinuiranom nizu u lancu, slika 2.

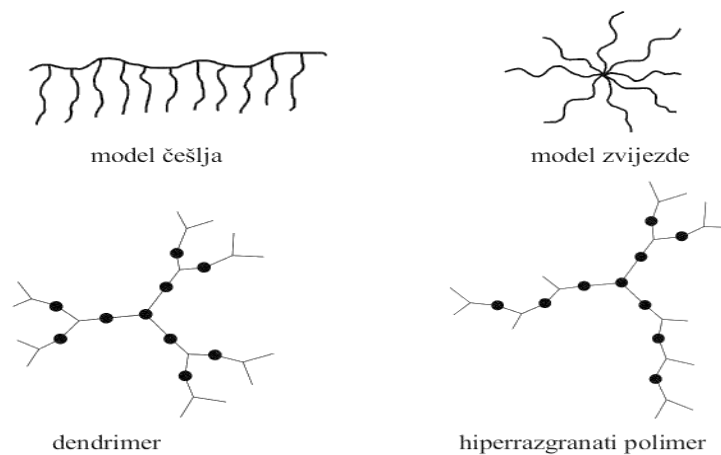


Slika 2. Shematski prikaz linearne makromolekule

U *granatim* makromolekulama za neke od ponavljanih jedinica glavnog lanca vezani su bočni lanci koji su obično manjeg stupnja polimerizacije, slika 3. Postoje različiti tipovi grananja: model češlja, model zvijezde, dendrimeri, te hiperrazgranati polimeri, slika.4.



Slika 3. Shematski prikaz granate makromolekule



Slika 4. Shematski prikaz modeli grananja makromolekula

Bočni lanci u *umreženim* makromolekulama povezani su kovalentnim vezama, slika 5. Nema glavnog lanca već su sve ponavljane jedinice povezane u jednu trodimenzionalnu mrežu.



Slika 5. Shematski prikaz umrežene makromolekule

Dvolančane linearne makromolekule u kojima su ponavljane jedinice dvaju lanaca međusobno povezane s dvije kemijske veze, te tako nastaje niz prstenastih struktura, karakterizira *ljestvaste* makromolekule, slika 6.

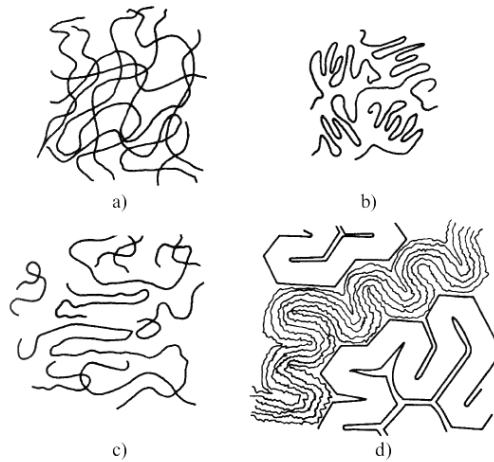


Slika 6. Shematski prikaz ljestvaste makromolekule

Konfiguracija makromolekula definira prostorni razmještaj skupina atoma oko ugljikovog atoma, tj. broj tipova ponavljanih jedinica, kemijsku strukturu ponavljanih jedinica, te redoslijed i način njihovog vezanja. Energijski povoljne **konformacije** makromolekula ostvaruju se toplinskim (unutrašnjim) gibanjima makromolekula. Gibanjem makromolekule ne mijenjaju se koordinate centra mase makromolekule, jer je to uvijek gibanje jednog dijela makromolekule u odnosu na preostali dio, jedne skupine atoma u odnosu na drugu. Konformacija makromolekula ovisi o interakcijama kako susjednih tako i udaljenih mera.⁵

Obzirom na **nadmolekulsku** strukturu polimeri mogu biti *amorfni, kristalni, kristalasti i kapljeviti i kristalni*.

Potpuno *amorfna* struktura odlikuje se odsutnošću bilo kojeg pravilnog rasporeda molekula, sustav je uvijek u stanju nereda. U amorfnom stanju, makromolekule se opisuju modelom statičkog klupka (eng. random coil model), odnosno kao skup manje ili više isprepletenih makromolekula, slika 7.



Slika 7. Nadmolekulska struktura amorfnih polimera: a) model statičkog klupka, b) konformacija statistički savijenog lanca, c) model resastih micela od savijenih lanaca, d) model vijugave strukutre (eng. meander model)

Struktura ponavljanih jedinica koja omogućava da se pojedini makromolekularni segmenti mogu međusobno pravilno poredati, uvjet je za nastajanje *kristalnih* polimera. Međumolekulska privlačenja također utječu na stvaranje kristalnih mjesta. Većina polimernih sustava su *kristalasti*, odnosno sadrže i kristalno (trodimenzijski uređeno) i amorfno (neuređeno) područje, tj. područja s uređenim i savijenim lancima i područja s nasumce zapletenim lancima, slika 8.

Odnos između kristalnih i amorfni mjesta izražava se kao stupanj kristalnosti i iskazuje se kao volumni (V_c/V_a) ili maseni omjer kristalne i amorfne faze. Može iznositi 5 do 95%. Veći udio kristalne faze u polimeru označava veću čvrstoću polimera, veću gustoću, tvrdoću, dok veći udio amorfne faze, definira polimer veće elastičnosti i lakše preradljivosti.



Slika 8. Model kristalastog polimera prema teoriji resastih micela⁵

Polimerni materijali se ubrajaju u najvažnije tehničke materijale današnjice. Osim što služe kao zamjena za uobičajene materijale poput stakla, metala, drva ili keramike, njihov nagli razvoj u 20. stoljeću ubrzao je i napredak mnogih drugih područja ljudske djelatnosti. Primjena polimernih materijala prisutna je u brodogradnji, elektroindustriji, transportu te u području proizvodnje roba široke potrošnje.⁷

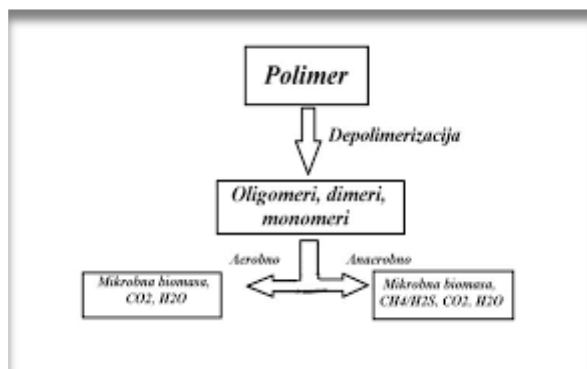
2.1.1. Sintetski polimeri

Sintetske polimere dijeli se u četiri glavne skupine (plastomeri, elastomeri, duromeri i elastoplastomere) zajedničkog naziva **poliplasti**. *Plastomere* karakterizira da grijanjem omekšavaju, a hlađenjem prelaze u čvrsto stanje. *Duromeri* zagrijavanjem ne omekšavaju. Imaju umreženu strukturu nastalu kovalentnim povezivanjem polimernih lanaca.⁵ Kaučuk i guma spadaju u *elastomere*. Ta podjela se temelji na njihovim mehaničkim svojstvima, što se može izraziti veličinom modula elastičnosti. Što je modul elastičnosti veći polimer poprima karakteristike elastmera.⁷ Osim toga, za elastomere je karakteristično da se nakon prestanka djelovanja sile na njih, vraćaju u prvobitni položaj. *Elastoplastomeri* su skupina koju karakteriziraju i svojstva elastomera (na sobnoj temperaturi), te svojstva plastomera (na povišenim temperaturama).

Sintetski polimeri su osnova u proizvodnji polimernih materijala, te mogu biti organskog i anorganskog podrijetla i razlikuju se po svojstvima. Polimeri organskog podrijetla imaju najveću i najširu primjenu jer su im polazne sirovine (monomeri) relativno jeftine, procesi prerade relativno jednostavni i brzi, a svojstva su im iznimno dobra. S druge strane, polimeri anorganskog podrijetla još se istražuju i smatra se da njihovo vrijeme tek dolazi.⁸

2.1.2. Biorazgradljivi polimeri

Biorazgradljivi polimeri su polimeri koji imaju sposobnost kemijske razgradnje izazvane djelovanjem mikroorganizama kao što su bakterije, gljivice i alge. Postupak biorazgradnje se odnosi na razgradnju i asimilaciju polimera pomoću živih mikroorganizmima i na taj način nastajanja produkata razgradnje. Taj postupak može biti aeroban (1) i anaeroban (2), slika 9.. Ukoliko je prisutan kisik, odvija se aerobna biorazgradnja pri čemu se stvara ugljikov dioksid. Bez prisutnosti kisika, odvija se anaerobna biorazgradnja, a umjesto ugljikovog dioksida stvara se metan.²



Slika 9. Shematski prikaz razgradnje polimera pod aerobnim i anaerobnim uvjetima

Aerobna biorazgradnja: $\text{Polimer} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{biomasa} + \text{ostatak}$ (1)

Anaerobna biorazgradnja: $\text{Polimer} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{biomasa} + \text{ostatak}$ (2)

Prirodni polimeri (proteini, polisaharidi, nukleinske kiseline) se u biološkim sustavima razgrađuju oksidacijom i hidrolizom. Biorazgradljivi materijali razgrađuju se u biomasu, ugljikov dioksid, te metan. U sintetičkim polimerima, izvor ugljika potreban za mikrobe potječe od ugljikovog lanca.²

Biorazgradivi materijali, u uobičajenom okolišu u koji se materijal odlaže, imaju dokazanu sposobnost razgradnje unutar jedne godine putem prirodnog biološkog procesa u netoksični ugljik u tlu, vodu ili ugljikov dioksid. Kemijska struktura (odgovorna za stabilnost funkcionalnih skupina, reaktivnost, hidrofilnost i sposobnost bubrenja) je najvažniji čimbenik koji utječe na biorazgradnju polimernih materijala. Drugi važni čimbenici su fizička i fizičko-mehanička svojstva, npr. molekulska masa, poroznost, elastičnost i morfologija (kristalna, amorfna).

Biorazgradivi materijali mogu se podijeliti u tri skupine:

- 1.) *Smjese sintetičkih polimera i tvari čiji su mikroorganizmi lako probavljivi* (inter alia, modificirani prirodni polimeri, prirodni polimeri kao što su škrob i celuloza)
- 2.) *Sintetički materijali s grupama koje su osjetljive na hidrolitički mikrobiološki napad* (npr. polikaprolakton)
- 3.) *Biopoliesteri iz bakterijskih izvora.*

Najpopularniji i najvažniji predstavnici biorazgradljivih polimeri su alifatski poliesteri (npr. polilaktid, poli (ε-kaprolakton), polietilen oksid, poli (3-hidroksibutirat), poliglikolna kiselina i termoplastični proteini. Glavne prednosti biorazgradljivih plastičnih masa su da se mogu kompostirati s organskim otpadom i vratiti se u tlo kako bi ga obogatile, njihova uporaba neće samo smanjiti loš utjecaj na divlje životinje što je uzrokovano odlaganjem konvencionalne plastike, već će i smanjiti troškove za uklanjanje plastičnih otpada u okolišu jer su prirodno razgradljivi. Njihov raspad će povećati dugovječnost i stabilnost odlagališta smanjenjem volumena smeća. Mogu biti reciklirani do korisnih monomera i oligomera mikrobiološkim i enzimskim tretmanom.²



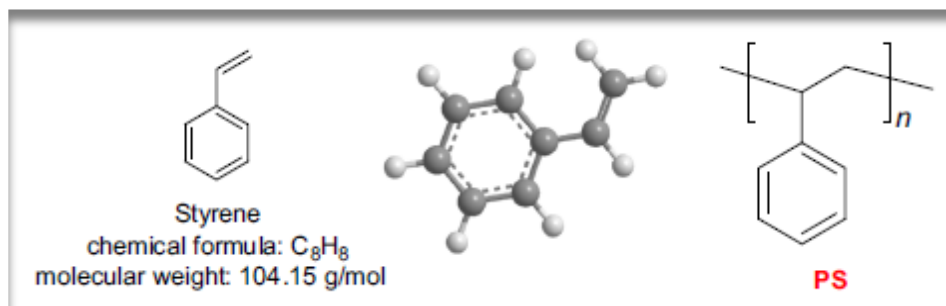
Slika 10. Tijek životnog ciklusa biorazgradljivog polimernog materijala⁹

2.2. POLISTIREN (PS)

Njemačka ljekarnik Eduard Simon otkrio je polistiren 1839. godine kada je izolirao tvar iz prirodne smole. Međutim, nije znao što je otkrio, te je organski kemičar pod imenom Hermann Staudinger shvatio da je Simonovo otkriće, sastavljeno od dugih lanaca molekula stirena, bilo plastični polimer, nazvan polistiren.¹⁰

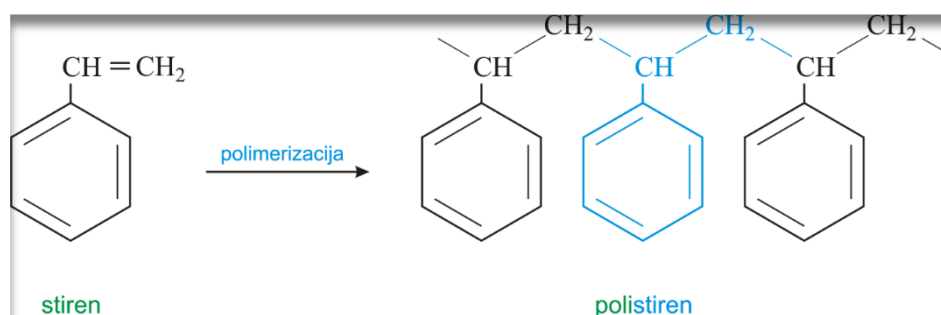
2.2.1. Dobivanje i struktura polistirena

PS ili poli- (1-feniletan) je termoplastični homopolimer građen od feniletana (CAS 100-42-5, IUPAC). Poznati sinonimi su stiren, vinilbenzen ili stirol. Spada u klasu vinil polimera. Slika 11. prikazuje strukturu monomera i polimera.³



Slika 11. Struktura stirena i opći podaci (lijevo), 3D model stirena (sredina) i strukture polimernog polistirena (desno).

Polistiren je vinilni polimer koji se dobiva iz monomera stirena.



Slika 12. Dobivanje polistirena¹¹

2.2.2. Svojstva polistirena

Stiren je bezbojan, aromatski monomer s karakterističnim, slatkim mirisom. Molekulska masa mu je 104,15 g / mol i vrelište 145,15 ° C. Gustoća na 25 ° C mu je 0,90 g / mL. Industrijski se proizvodi u velikoj mjeri i stoga je vrlo jeftin. Velika količina se tako proizvodi unutar katalitičke dehidrogenacije etilbenzena s naknadnim pročišćavanjem (destilacijom). Zbog svoje vinilne funkcionalne skupine stiren se može polimerizirati u polistiren. PS pokriva oko 7% globalne potražnje za plastikom i stoga je jedan od šest najvažnijih polimera. Neki veliki proizvođači za monomer kao i za polimere su Dow Chemicals i Chevron Phillips Chemical (Sjedinjene Američke Države), NOVA Chemicals (Kanada), Styrolution (Njemačka), Chi Mei Corporation (Tajvan).

Ovisno o korištenoj polimerizacijskoj metodi, PS može biti ataktički (slobodni radikal) ili sindiotaktički (katalizirana reakcija). Prema tome, morfologija je ili amorfna ili (semi) kristalinična. Tipična molekularna masa za PS je između 100,000 i 400,000 g/mol s gustoćom

od 1,05 g / mL, staklište PS-a je oko 100 ° C, toplinska vodljivost mu je 0,13 W / K m (200 ° C), te vlačna čvrstoće između 30 i 60 MPa. Topljiv je u aromatskim i halogeniranim ugljikovodicima kao i u alifatskim eterima, esterima i ketonima. Nasuprot tome, netopljiv je u alkoholima i alifatskim ugljikovodicima. Transparentan je u vidljivom spektru.³

Primjena polistirena značajna je u građevinarstvu gdje se koristi u dva oblika: ekspanzirani polistiren (EPS) i ekstrudirani polistiren (XPS). Koriste se za toplinsku izolaciju zidova, krovova i podova.¹²

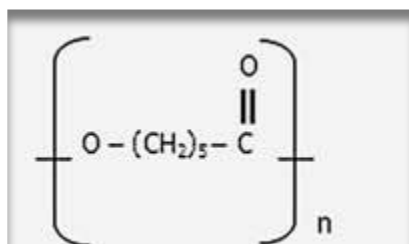
Prirodno starenje plastike obuhvaća sve atmosferske čimbenike u vremenu, a najvažniji su ultraljubičasto (UV) zračenje, temperatura i vlaga. Polistiren se ubraja u široko primjenjive plastomere koji izlaganjem UV zračenju, posebice izravnom izlaganju u vanjskom okolišu, ubrzano stari. Najvažniji kriteriji za procjenu starenja polistirena visoke žilavosti jesu promjena boje (npr. djelovanjem sunčevog svjetla prelazi iz prozirnog u žuto bojeni materijal) i promjena mehaničkih svojstava. Polistiren različito stari u unutarnjim i vanjskim uvjetima izlaganja. Dodatkom antioksidansa i svjetlosnih stabilizatora poboljšava se njegova postojanost, tj. usporava ili zaustavlja toplinska i fotooksidacijska razgradnja.¹³

2.3. POLIKAPROLAKTON (PCL)

Polikaprolakton (PCL) jedan je od najstarijih polimera, sintetiziran od strane Carothers skupine početkom 1930-ih. Postao je komercijalno dostupan nakon nastojanja identificiranja sintetičkih polimera koje bi mogli degradirati mikroorganizmi.⁴

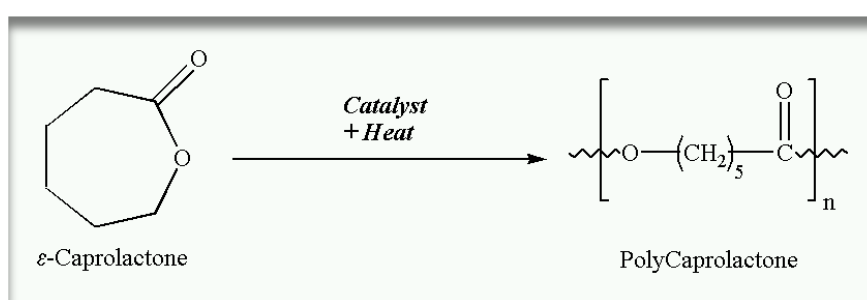
2.3.1. Dobivanje i struktura polikaprolaktona

Strukturna jedinica PCL-a sastoji se od pet nepolarnih metilenskih skupina i jedne relativno polarne esterske skupine povezanih u lanac.



Slika 13. Struktura polikaprolaktona

PCL se može pripremiti bilo polimerizacijom otvaranja prstena ϵ -kaprolaktona upotrebom anionskih, kationskih i koordinacijskih katalizatora ili putem slobodno radikalne polimerizacije otvaranja prstena 2-metilen-1-3-dioksepana.⁴



Slika 14. Sinteza ϵ -kaprolaktona polimerizacijom otvaranja prstena¹⁴

2.3.2. Svojstva polikaprolaktona

PCL je polimer prosječne molekulske mase između 3000 g/mol i 8000g/mol, a gustoća mu iznosi 1,145 g/cm³. To je hidrofoban, semi-kristalan polimer. Njegovo kristalnost se smanjuje s povećanjem molekulske mase. Nadalje, dobra topljivost, temperatura staklastog prijelaza od -60 °C, niska temperatura mekšanja (59-64 °C) i izvanredna mješljivost, potaknulo je opsežno istraživanje za potencijalne primjene u biomedicini. Dodatkom određenih funkcionalnih skupina može se postići da bude hidrofilniji, ljepljiviji te biokompatibilniji. Zbog činjenice da se PCL sporije degradira od poliglikolida (PGA), poli D, L-laktida (PDLA), izvorno je korišten u uređajima za dostavu lijeka koji ostaju aktivni više od jednu godinu i u sporo degradirajućim materijalima za šivanje. PCL se može pomiješati ostalim polimerima za poboljšanje otpora na naprezanje, bojenje i adhezije te se također koristi u kombinaciji s polimerima kao što su celuloza propionat, celulozni acetat butirat, polilaktična kiselina i ko-glikolna polimlječna kiselina za manipulaciju brzine otpuštanja lijeka iz mikrokapsula.

Postoje razni mehanizmi koji utječu na polimerizaciju PCL, a to su anionski, kationski, koordinacijski i radikalski. Svaka metoda utječe na molekulsku masu, raspodjelu molekulske mase, konačni sastav i kemijsku struktura kopolimera.

PCL je *topljiv* u kloroformu, diklormetanu, ugljikovom tetraklorid, benzenu, toluenu, cikloheksanonu i 2-nitropropanu pri sobnoj temperaturi. *Niske je topljivost* u acetonu, 2-butanonu, etil acetatu, dimetilformamidu i acetonitrilu te je *netopiv* u alkoholu, eteru nafte i dietil eteru.

PCL je biorazgradljiv vanjskim živućim organizmima (bakterije i gljivice), ali nije biodegradabilan u životinjskom i ljudskom tijelu zbog nedostatka prikladnih enzima. To ne znači da nisu bioresorbitabilni (što se odnosi na materijale koji se nakon unošenja u ljudsko tijelo počinju resorbirati), nego da proces traje mnogo dulje, propagirajući prvo putem hidrolitičke degradacije.

Homopolimer PCL ima ukupnu razgradnju od 2-4 godina (ovisno o početnoj molekularnoj masi uređaja ili implantata). Najčešće se razgradnja PCL-a prati u tkivu ljudskog tijela.³

Ovaj polimer se primjenjuje u biomedicini za koštane implantate i injektabilne koštane zamjene te za isporuku lijeka zbog svoje spore degradacije i visoke permeabilnosti lijeka. Ima nisku vlačnu čvrstoću, ali vrlo visoko prekidno istezanje te ga to čini vrlo dobrim elastičnim biomaterijalom, koji ima brojne primjene u inženjerstvu tkiva za regeneraciju koštanog, ligamentnog, hrskavičnog, kožnog, živčanog i krvožilnog tkiva.¹⁵

Nadalje, PCL ima i niz drugih primjena. Koristi se u proizvodnji termoplastičnih poliuretana, smola za površinske premaze, ljepila, umjetnih koža i tkanina, kompostabilnih vrećica te kao sirovina za 3D printanje.¹⁶



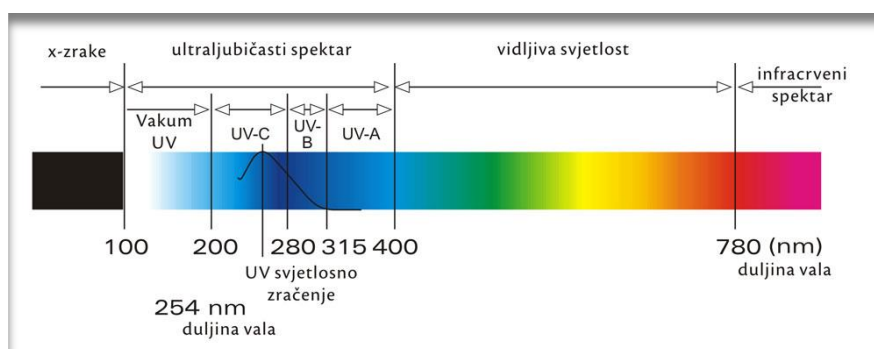
Slika 15. Medicinski šavovi napravljeni od poliglikolne kiseline i prevlake od PCL-a i kalcijevog stearata¹⁷

2.4. UTJECAJ VANJSKIH ČIMBENIKA NA RAZGRADNJU POLIMERA

2.4.1. UV razgradnja polimera

Ultraljubičasto zračenje otkrio je 1801. Johann Wilhelm Ritter, koji je opazio da kristali srebrnoga klorida tamne kada se izlože djelovanju zračenja u područje spektra iza ljubičastoga dijela.¹⁸

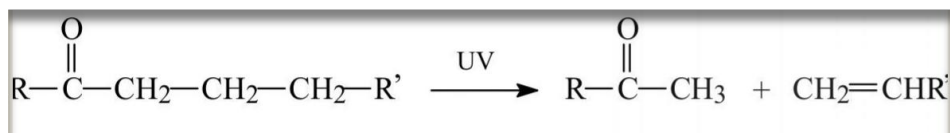
Naime, ultraljubičasto zračenje, UV (eng. ultraviolet) je elektromagnetsko zračenje valne duljine manje od vidljive svjetlosti te veće od X-zraka. Raspona je od 100-400 nm. Razlikuju se tri osnovna tipa sunčevog UV zračenja. UVB (280-320nm) direktno i indirektno može uništiti deoksiribonukleinsku kiselinu (DNA), UVA (320-400nm) uzrokuje samo indirektno uništenje DNA. Ova dva tipa zračenja (UVA i UVB) imaju štetan utjecaj na zdravlje ljudi. Treći tip sunčevog UV zračenja je UVC zračenje (<280nm) gdje DNA ima apsorpcijski maksimum. UVC zrake u potpunosti apsorbira ozonski omotač.¹⁹



Slika 16. Spektar elektromagnetskog²⁰

Djelovanjem UV zračenja na polimere dolazi do fotokemijske razgradnje. Stupanj razgradnje ovisi o intenzitetu upadne svjetlosti, tj. o broju apsorbiranih fotona u jediničnom volumenu u jediničnom vremenu. Posljedice su obojenje materijala (žučenje), nastajanje mikronapuklina na površini te slabljenje mehaničkih i električnih svojstava.

Da bi došlo do inicijacije fotokemijske razgradnje, molekula mora apsorbirati svjetlosnu energiju što znači da u molekuli moraju postojati kemijske strukture koje apsorbiraju svjetlost u području tog elektromagnetskog spektra (npr. karbonilne skupine i dvostruke veze).



Slika 17. Prikaz djelovanja UV zračenja na organsku molekulu⁵

2.4.2. Sredstva sa zaštitnim učinkom - UV stabilizatori³

Ultraljubičasti stabilizatori su aditivi za plastiku i druge polimerne materijale koji sprječavaju fotodegradaciju uzrokovanu ultraljubičastom svjetlošću. UV apsorber djeluju tako da apsorbiraju UV zračenje te tako pretvaraju stečenu energiju u manje štetan oblik kao što toplina ili mogu djelovati kao zračenje koje se reflektira ili raspršuje na površini polimera i tako izaziva obezbojenje i delaminaciju. Važan nedostatak UV apsorbera je činjenica da im je potrebna određena dubina apsorpcije (debljina predmeta) kako bi se osigurala dobra zaštita polimera. Stoga, zaštita polimernih površina i tankih predmeta kao što su filmova ili vlakana je umjerena.

Količina apsorbera potrebna da se osigura ekonomična zaštita plastike regulirana je s nekoliko čimbenika:

- 1.) Debljina plastike,
- 2.) Tolerancija boje,
- 3.) Učinak visoke koncentracije apsorbera u plastici,
- 4.) Kompatibilnost apsorbera u plastici.

Najčešći UV stabilizatori su: UV apsorberi i svjetlosna sita, zaustavljači, dekompozitori hidroperoksida, radikalni čistači i singleti kisika, (O₂).

UV stabilizatori mogu se klasificirati u:

- i. Pigmente
- ii. Metalne kelate
- iii. Crnu čađu
- iv. Salicilatev. Salicilanilide
- vi. Hidroksi fenil benzotriazolie
- vii. Hidroksibenzofenone



Slika 18. Crna čađa²¹

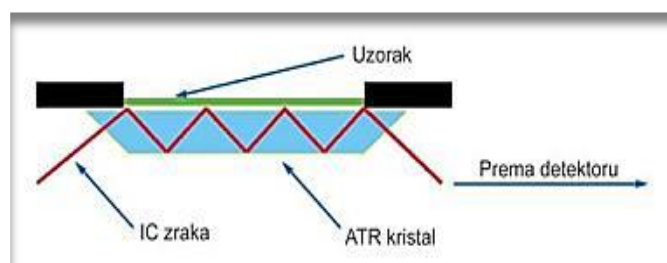
2.5. POVRŠINSKE METODE KARAKTERIZACIJE

2.5.1. ATR spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija je izuzetno pouzdana i dobra metoda za karakterizaciju površine. Mnoge tvari mogu biti označene, identificirane i također kvantificirane. Infracrveni spektar predstavlja otisak prsta uzorka s apsorpcijskim maksimumima koji odgovaraju frekvencijama vibracija između veza atoma koji čine materijal. Budući da je svaki materijal jedinstvena kombinacija atoma, svaki ima svojstven infracrveni spektar. Stoga, infracrvena spektroskopija može rezultirati pozitivnom identifikacijom (kvalitativna analiza) svake različite vrste materijala. Osim toga, visina vrhova u spektru je izravan pokazatelj prisutnosti većeg broja materijala.²²

Jedna od prednosti IR spektroskopije je njegoova sposobnost, kao analitičke tehnike, dobivanje spektra vrlo širokog raspona krutih tvari, tekućina i plinova. Međutim, u nekim slučajevima potrebna je priprema uzoraka po redosljedu kako bi se dobio spektar dobre kvalitete.²³

Prigušena totalna refleksija - Fourierova infracrvena transformacija (ATR-FTIR) spektroskopija je svestran alat za mjerenje infracrvenog spektra krutina i tekućina. Spektar se lako dobiva bez potrebe za razrjeđivanjem uzorka u matrici. Kvaliteta dobivenih spektara je poprilično visoka i vrijeme potrebno za mjerenje je manje jer nije potrebna posebna priprema. Postoje dva moguća nedostatka korištenja ove tehnike. Prvo, cijena optičkog i ATR elemenata je oko dvije tisuće dolara. Drugo, ATR elementi su relativno krhki te s njima treba pažljivo rukovati.²⁴



Slika 19. ATR sustav višestrukog refleksije²³

ATR spektroskopija koristi fenomen prigušne totalne refleksije. Naime, snop zračenja prolazi kroz ATR kristal i podvrgava se prigušnoj totalnoj refleksiji kroz kristal. Kratkotrajni val koji je stvoren izlazi nekoliko mikrona izvan površine kristala. Udaljenost na kojoj se val proteže od kristalne površine ovisi o materijalu koji se koristi.

Zračenje koje penetrira frakcije valnih duljina iznad površine kristala predstavlja isto ono smješteno na površini. Dio zračenja apsorbira uzorak koji će nakon toga proizvesti apsorpcijski spektar. Dubina penetracije za ATR je funkcija valne duljine, indeksa refrakcije kristala koji se koristi i upadnog kuta.

ATR kristal treba imati veći indeks loma nego uzorak koji se mjeri. Neki od predstavnika najčešće korištenih ATR kristala navedeni su u tablici 1.

Tablica 1. Fizička svojstva uobičajenih ATR kristala²⁵

Materials	Spectral range (cm ⁻¹)	Refractive index	Depth of penetration μm.
Diamond	4,5000-2,500 1,667-33	2.4	1.66
Ge	5,500	4	0.65
KRS-5	20,000-400	2.37	1.73
Si	8,300-1,500 360-70	2.37	1.73
ZnSe	20,000-650	2.4	1.66

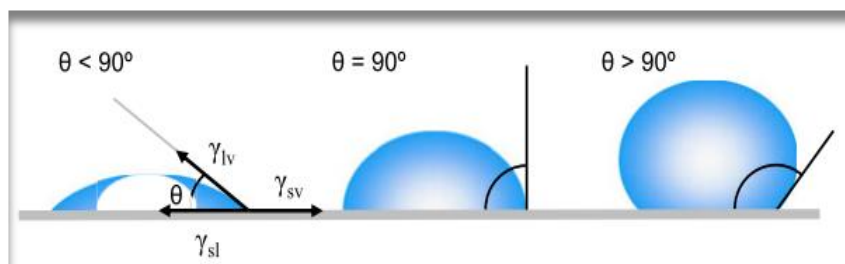
2.5.2. Mjerenje kontaktnog kuta

Tema vlaženja je dobila veliki interes jer ima važnu ulogu u mnogim industrijskim procesima, kao što su oporavak nafte, podmazivanje, tekuće premazivanje, tiskanje i zaustavljanje raspršivanja. U posljednjih godina, sve je veće zanimanje za proučavanje superhidrofobne površine, zbog njihovih potencijalnih primjena (npr. samočišćenja).



Slika 20. Imitacijom efekta lotusovog cvijeta nastoje se napraviti materijali s takvim karakteristikama (samočišćenje)

Studije vlaženja obično uključuju mjerenje kontaktnih kutova kao primarnih podataka, što ukazuje na stupanj vlaženja kada dođe do međudjelovanja krutina i tekućina (te interakcije su opisane kohezijskim i adhezijskim silama koje su intermolekularne sile). Mali kontaktni kutovi ($<90^\circ$) odgovaraju visokom vlaženju, dok veliki kontaktni kutovi ($>90^\circ$) odgovaraju niskoj sposobnosti vlaženja.



Slika 21. Kontaktni kut kapi na krutoj površini²⁶

Kada se govori o kontaktnom kutu s vodom važno je razlikovati pojmove hidrofobnosti i hidrofilnosti.

Hidrofobne (grč. *hidro* - voda i *fobos* - strah) tvari su one tvari koje se u uvjetima selektivnog vlaženja bolje vlaže nepolarnom tekućinom nego polarnom tekućinom. To su primjerice ulja i masti, te kemijski čisti metali. Tvar je hidrofobnija što joj je kosinus kontaktnog kuta bliži vrijednosti -1. Hidrofobna tvar je ujedno i oleofilna, tj. privlači nepolarne tvari.

Hidrofilne (grč. *hidro* - voda i *filos* - volim) tvari su one tvari koje se u uvjetima selektivnog vlaženja bolje vlaže s polarnom tekućinom, primjerice vodom, nego nekom nepolarnom tekućinom. Tvar je hidrofilnija što joj je kosinus kontaktnog kuta bliži vrijednosti 1. Hidrofilna tvar je ujedno i oleofobna, tj. ne privlači nepolarne tvari.

Najčešće korištena tehnika mjerenja kontaktnog kuta je izravno mjerenje kuta tangenata na trofaznoj kontaktnoj točki temeljem ispuštanja kapi. Bigelow i suradnici su postavili jednostavan i prikladan instrument, koji se naziva "teleskop-goniometar" za mjerenje kontaktnih kutova raznih tekućina na poliranim površinama. Kasnije je prvi goniometar za komercijalni goniometar, kojeg je dizajnirao W.A. Zisman, proizvela je tvrtka Ramé-hart instrumental početkom šezdesetih godina 20. stoljeća.



Slika 22. Ramé-hart goniometra

Termodinamika²⁷

Thomas Young (13. lipnja 1773. - 10. svibnja 1829.) predložio je obrađivanje kontaktnog kuta tekućine s površinom kao mehaničku ravnotežu kapljice koja se „odmara“ na ravnoj površini pod djelovanjem tri vrste površinskih napetosti:

γ_{lv} (međupovršina kapljina-para),

γ_{sl} (međupovršina kruto-kapljevina) i

γ_{sv} (međupovršina kruto-para).

To dovodi do Youngove jednadžbe:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (3)$$

Drugi pristup izbjegava određivanje intermolekularnih sila između krutine i tekućine te umjesto toga nudi termodinamičku otopinu. To dovodi do Young i Dupre jednadžbe koja uvodi reverzibilni rad adhezije tekućine i čvrste tvari i odnosi se na površinsku napetost između tekuće i parne faze i kontaktnog kuta:

$$W_A = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (4)$$

W_A - reverzibilni rad adhezije tekućine na krutu tvar, kada se oblaže adsorbiranim filmom zasićene pare.

Kriterij spontanog vlaženja kvantitativno se može definirati ravnotežnim koeficijentom razlijevanja, S :

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (5)$$

Kapljevina će se spontano razlijevati i potpuno vlažiti krutu površinu kada je $S \geq 0$.

Matematički modeli proračunavanja slobodne energije površine

- **Zisman-ov model** proračunavanje „kritične napetosti površine“ (γ_c)
- **Owens-Wendtov model** se zasniva na pretpostavci aditivnosti komponenata slobodne energije površine, tj. da je slobodna energija površine čiste faze i jednaka sumi doprinosa disperzijske, γ_i^d , i polarne komponente, γ_i^p , slobodne energije površine.

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (6)$$

Ovaj model uključuje i pretpostavku prema kojoj je slobodna energija međupovršine kruto-kapljevina, γ_{sl} , jednaka geometrijskoj sredini slobodnih energija površine pojedinih faza, s i l koje su međusobno u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (7)$$

- **Wu** predlaže model koji uz pretpostavku aditivnosti komponenata slobodne energije površine, uključuje i pretpostavku da je slobodna energija međupovršine, γ_{sl} , jednaka harmonijskoj sredini slobodnih energija površine pojedinih faza γ_s i γ_l koje su međusobno u kontaktu:

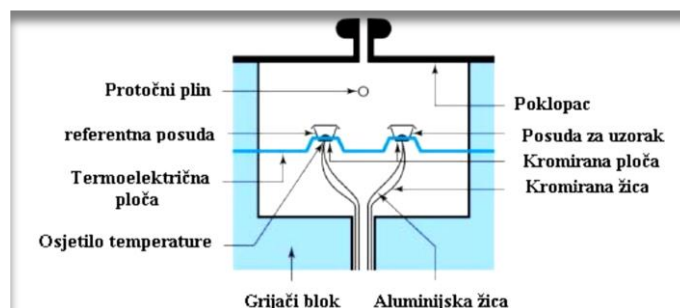
$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (8)$$

2.6. TOPLINSKE METODE KARAKTERIZACIJE

2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska metoda koja se koristi za određivanje temperatura i toplinskih tokova u vezi s faznim i ostalim prijelazima u materijalima, u ovisnosti o vremenu i temperaturi. Mjerenja daju kvalitativnu i kvantitativnu informaciju o fizikalnim i kemijskim procesima koji uključuju endotermne ili egzotermne

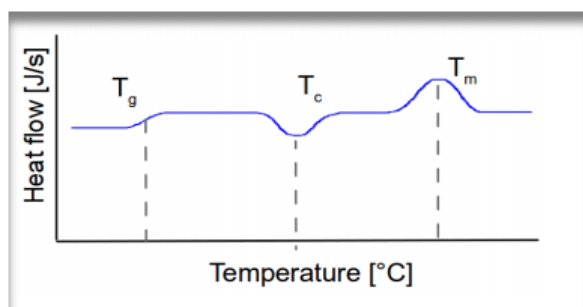
efekte, ili pak promjene toplinskog kapaciteta. Primjeri istraživanja su: taljenje, staklasti prijelaz, kristalizacija, oksidacijska stabilnost, kinetika, čistoća, specifični toplinski kapacitet. Uzorci za ispitivanje mogu biti anorganski ili organski te prirodni ili sintetski, a masa uzorka oko 10 mg.³⁰



Slika 23. Shematski prikaz ćelije diferencijalno pretražnog kalorimetra³¹

DSC uređaj se sastoji od mjerne komore i računala. Mjerna komora sadržava dvije posude koje se zagrijavaju. Jedna posuda za uzorke sadrži ispitivani uzorak, a druga posuda, koja je obično prazna, koristi se kao referenca. Računalo se koristi za praćenje temperature i regulira brzinu kojom se temperatura mijenja. Tipična brzina zagrijavanja je oko $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Toplinska analiza materijala može se provesti u temperaturnom području od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $725\text{ }^{\circ}\text{C}$ u atmosferi dušika ili kisika.³²

Na slici 24. prikazan je tipičan DSC termogram koji opisuje ovisnost toplinskog toka o temperaturi.



Slika 24. Primjer krivulje toka toplote (J/s) u ovisnosti o temperaturi ($^{\circ}\text{C}$) za polimer koji karakterizira temperatura staklastog prijelaza, kristalizacija i taljenje

Važno je napomenuti da nisu svi polimeri podvrgnuti sva tri prijelaza tijekom zagrijavanja. Kristalizacija i talište primjećuju se samo kod polimera koji mogu formirati kristale dok će čisto amorfni polimeri imati samo staklište. Kristalni polimeri obično posjeduju amorfne domene i također će pokazati stakleni prijelaz kao što se vidi na slici 24.³²

2.7. MEHANIČKA SVOJSTVA POLIMERA

Mehanička svojstva su jedan od kriterija koji moraju zadovoljiti gotovi materijali. Naime, ona predstavljaju ponašanje materijala pod utjecajem nekog od oblika naprezanja. Ovisi o mnogim čimbenicima:

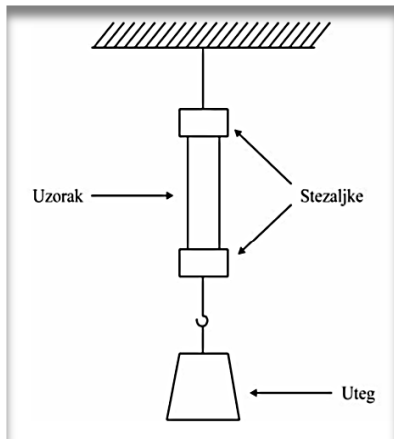
- *struktura polimera*: molekularna struktura
nadmolekularna struktura
- *vanjski čimbenici*: temperatura
trajanje opterećenja
način opterećenja (vlak, tlak)
vrsta opterećenja (statičko, dinamičko, promjenljivo, udarno)
vlažnost i utjecaj okoline

Polimeri su viskoelastična tijela te se ovisno o vanjskim uvjetima, temperaturi i naprezanju, mogu ponašati kao *viskozne kapljevine* ili *elastične krutine*. Viskoelastično ponašanje odražava različito ponašanje ovisno o brzini i temperaturi.

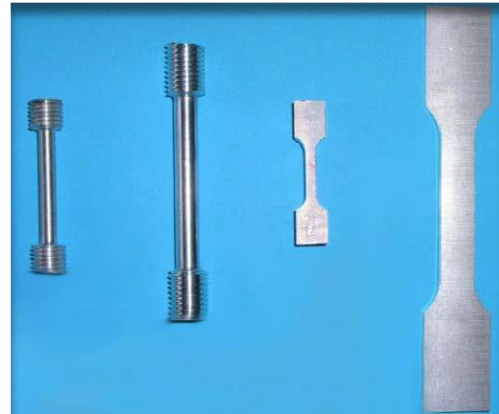
Deformacije materijala mogu se svrstati u tri glavne skupine:

- 1.) *savršeno elastična (Hookova) deformacija*
- 2.) *viskoelastična deformacija*
- 3.) *plastična deformacija*³³

Vrlo važna metoda ispitivanja utjecaja sile naprezanja na deformaciju i sklonost materijala prema kidanju, jest njihovo djelovanje na produljenje epruvete, koje se naziva i rasteznim ispitivanjem. Ta metoda daje uvid u cjelovito ponašanje materijala od početnog elastičnog istezanja do konačnog loma. Uređaj za ispitivanje je univerzalna kidalica, slika 25. , a ispitna tijela su epruvete određenih dimenzija, slika 26.

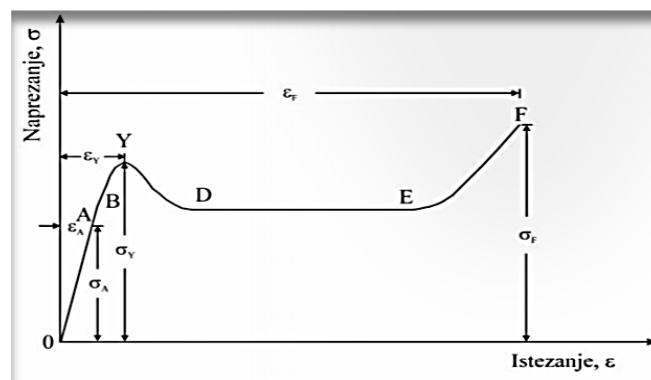


Slika 25. Princip rada kidalice



Slika 26. Različita ispitna tijela (epruvete)³⁴

Kao rezultat mjerenja dobiva se krivulja naprezanje- istezanje koja predstavlja grafički prikaz naprezanja na y-osi prema istezanju na x-osi, slika 27. Oblik krivulje i karakteristična područja ovise o vrsti materijala, temperaturi i brzini deformacije stoga je važno da se mjerenja provode pri definiranim uvjetima tj. konstantnoj brzini i temperaturi.



Slika 27. Dijagram naprezanje (σ , MPa) – istezanje (ϵ , %)

Naprezanje, σ je definirano silom, F koja djeluje na jedinicu poprečnog presjeka epruvete, a izražava se u jedinicama za tlak N/mm^2 odnosno MPa.

$$\sigma = F/A_0 \text{ [N mm}^{-2}\text{]} \quad (9)$$

Deformacija je izražena kao istezanje, ϵ i predstavlja mjeru promjene duljine epruvete, L u odnosu na početnu duljinu epruvete, L_0 te je bezdimenzijska je veličina.

$$\epsilon = (L - L_0)/L_0 \text{ [%]} \quad (10)$$

Područje od 0-A je područje proporcionalnosti jer je naprezanje proporcionalno s deformacijom, To je područje elastičnih – povrativih deformacija gdje vrijedi Hookov zakon. Rastezni modul, Youngov modul ili modul elastičnosti (E) predstavlja konstantu proporcionalnosti materijala.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \text{ [N mm}^{-2}\text{]} \quad (11)$$

Područje od 0-B je područje elastičnosti unutar kojeg materijal pokazuje elastična svojstva. Maksimum na krivulji u području malih deformacija (<1%) naziva se granica razvlačenja (*eng. yield point*, σ_y). Prijelaz je iz linearnog u nelinearno područje, plastičnih – nepovrativih deformacija, gdje se materijal počinje trajno deformirati, definira.

Područje „hladnog tečenja“ (D-E) dolazi do velikog istezanja pri gotovo konstantnom naprežanju.

Od E-F naprezanje se povećava tj. materijal očvršćuje (zbog orijentacije makromolekula po cijeloj epruveti) do loma.

Naprezanje potrebno da se uzorak prekine predstavlja vrijednost prekidne čvrstoće (σ_P), dok istezanje kod kojeg se epruveta prekine predstavlja vrijednost prekidnog istezanja (ε_P).

Energija, tj. rad, W potreban za kidanje epruvete predstavlja površinu ispod krivulje i ujedno je mjera žilavosti materijala.⁵

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Polistiren

U ovom radu korišten je sintetski polimer polistiren (PS) komercijalnog naziva DOKI POLISTIREN 678 E, proizvođača DIOKI d.d. Svojstva polistirena navedena su u tablici 2.

Tablica 2. Svojstva polistirena

Svojstvo	ISO norma	Vrijednost	Jedinica
Gustoća	1183	1,05	g/cm ³
Temperatura omekšavanja po VICAT-u	306 B/50	85	°C
Granica razvlačenja	527/2	43	MPa
Rastezna čvrstoća	527/2	43	MPa
Prekidno rastezanje	527/2	1	%
Modul rastezljivosti	527/2	3300	MPa
Savojna žilavost sa zarezom, po Izodu	180/4A	< 1	kJ/m ²
Rockwellova tvrdoća	2039	105	Skala R
Maseni protok taljevine (uvjet H)	1133	11,0	g/10 min

Polikaprolakton (PCL)

Kao sintetski biorazgradljivi polimer korišten je polikaprolakton (PCL), Polycaprolactone, Capa 68000, Perstorp, UK. PCL je linearni poliester visoke molekulske mase, kompatibilan s velikim brojem termoplasta. Biorazgradivi je polimer i nalazi široku primjenu. Fizikalna i mehanička svojstva Polycaprolactone, Capa 6800 dana su u tablici 3.. Njegova primjena je sve veća zbog dobrih svojstava (fleksibilnost, elastičnost) i netoksičnosti.

Tablica 3. Fizikalna i mehanička svojstva polisterena, Polycaprolactone, Capa 68000

Fizikalna svojstva			
gustoća, g cm ⁻³	MFR, g/10 min (160 °C, 5 kg)	talište, °C	staklište, °C
1,145	35	58 - 60	55 - 60
Mehanička svojstva			
rastezna čvrstoća, MPa		prekidno istežanje, %	
20		800	

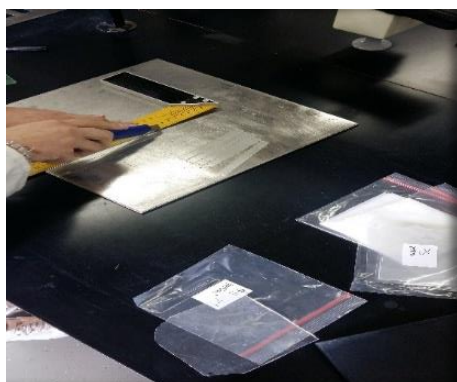
3.2. PRIPREMA PLOČICA POLIMERA

Prije UV starenja pripravljene su po tri pločice PS i PCL polimera. Za pripravu polistirenskih (PS) i polikaprolaktonskih (PCL) pločica izvagane su granule polistirena na vagi KERN EMB 3000-1 (mase 11,5 g). Granule su raspoređene između dvije metalne ploče (dimenzija 10x10cm) obložene teflonskom folijom i zatim stavljene između zagrijanih ploča hidrauličke preše *Fontuna*, slika 28. Prešanje je provedeno 8 minuta (3 minute – predgrijavanje, 5 minuta-prešanje) pri temperaturi od 190°C. Nakon toga, preša je hlađena vodom koja prolazi kroz ploče sustavom cijevi. Hlađenje je provedeno pod tlakom do 59°C nakon čega su uzorci izvađeni iz kalupa.



Slika 28. Hidraulička preša Fontuna

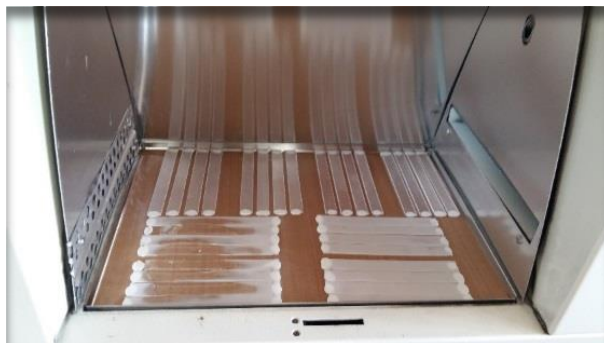
Nakon prešanja pločica PS-a i PCL-a, uslijedilo je rezanje pločica na dimenzije 1x10cm, slika. 29.



Slika 29. Rezanje pločica

3.3. UV RAZGRADNJA POLIMERA

Zračenje pločica PS i PCL polimera (dimenzija 1x10cm) provedeno je u UV komori Heraeus Suntest CPS, UV lampom 270 nm. Po četiri pločice PS i PCL polimera ostavljene su kao nulti uzorci, odnosno uzorci koji nisu išli u UV komoru na starenje (oznake: PS-0 i PCL-0). Ostale pločice polimera podvrgnute su zračenju u UV komori, slika 30. te su izvađene nakon vremena od 96, 168, 336 i 504 sati.



Slika 30. Uzorci pločica PS i PCL polimera u UV komori Heraeus Suntest CPS

3.4. ATR SPEKTROSKOPIJA

Nestareni i stareni uzorci PS i PCL polimera karakterizirani su ATR-FTIR spektroskopijom na uređaju Perkin Elmer, Spectrum One, slika 31. Područje snimanja bilo je od $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ uz rezoluciju 4 cm^{-1} akumulirajući rezultat 4 skena.

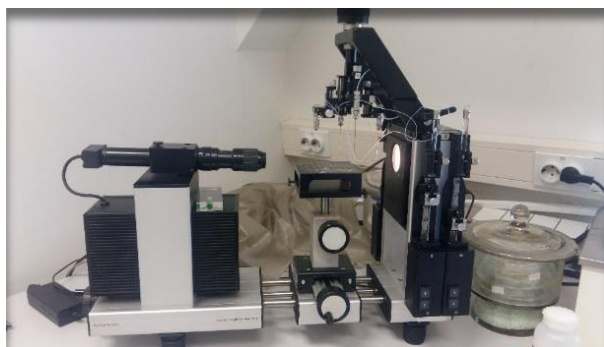


Slika 31. Uređaju Perkin Elmer, Spectrum One

3.5. MJERENJE KONTAKTNOG KUTA

Mjerenjem kontaktnog kuta s vodom određivane su površinske karakteristike PS i PCL polimera prije i nakon određenih vremena UV starenja. Ovim mjerenjem cilj je bio ispitati utjecaj UV zračenja na promjene površinskih karakteristika PS i PCL polimera i utvrditi promjene s obzirom na hidrofilnost površine.

Karakterizacija je provedena na goniometru DataPhysics OCA 20 Instrumentu, GmbH, slika 32. Mjerenja su provedena pri temperaturi od 25°C i relativnoj vlažnosti 60% s kapljicom vode volumena 2 μ l uz povećanje od 2,5 puta. Provedeno je 5-6 mjerenja na različitim mjestima istog uzorka.

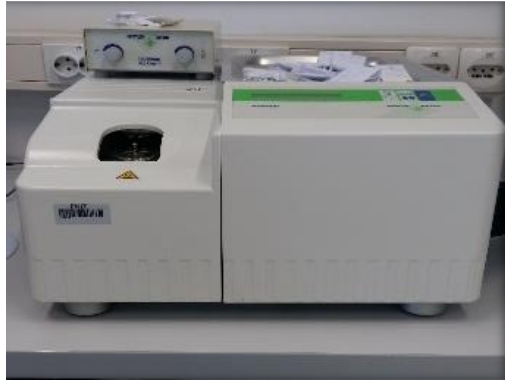


Slika 32. Goniometar DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH

3.6. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Toplinska svojstva PS i PCL polimera prije i nakon UV zračenja tijekom različitih vremena ispitivana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom na uređaju Mettler Toledo DSC 823e, slika 33.

Uzorci mase od oko 10 mg stavljeni su u aluminijske posudice koje su pomoću preše hermetički zatvorene, slika 34. Ispitivanja su provedena u inertnoj struji N₂ (60 cm³/min) uz hlađenje hladnjakom (Intracooler), u dva ciklusa zagrijavanje – hlađenje u temperaturnom području -90 do 250°C pri brzini od 10 °C/min. Prvi ciklus zagrijavanja proveden je kako bi se poništila toplinska povijest priprave uzoraka.



Slika 33. DSC uređaj Mettler Toledo DSC 823e



Slika 34. Nosač Al posudice i preša za pripremu uzoraka za DSC mjerenja

3.7. ODREĐIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA

Mehanička svojstva starenih i nestarenih uzoraka PS i PCL polimera provedena su na uređaju za kidanje Zwick 1445, slika 35. Mjerenja su provedena pri brzini rastezanja 1 mm/min za uzorak polistirena, te 100 mm/min za uzorak polikaprolaktona pri razmaku čeljusti kidalice 50 mm. Mjerenja su provedena pri temperaturi od 25°C.



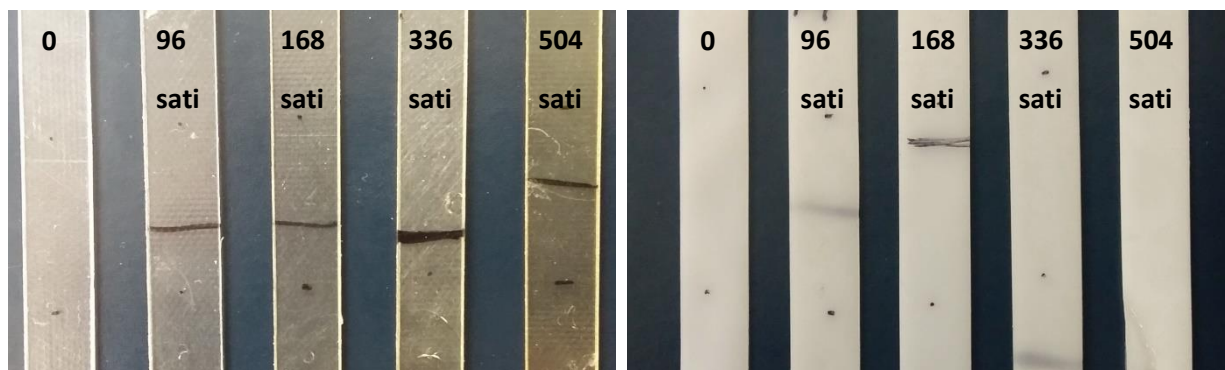
Slika 35. Zwick kidalica 1445



Slika 36. Epruveta polistirena između čeljusti Zwick kidalice 1445

4. REZULTATI I RASPRAVA

Pločice PS i PCL polimera prije i nakon određenih vremena izlaganja UV zračenju prikazane su na slici 37.

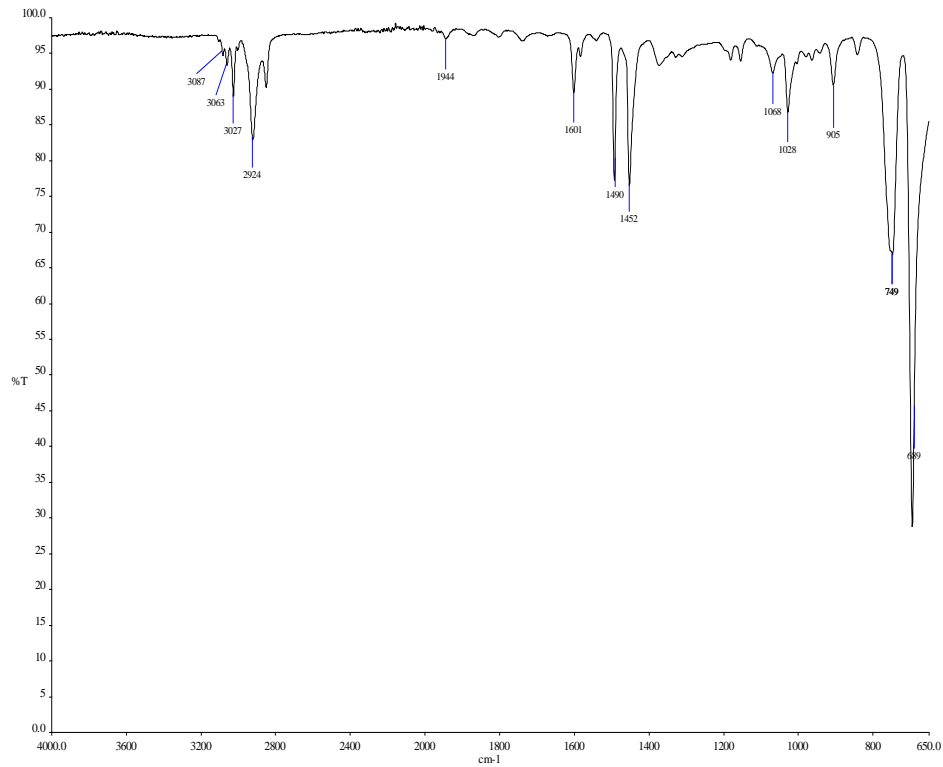


Slika 37. Epruvete PS i PCL polimera prije i nakon određenih vremena UV zračenja

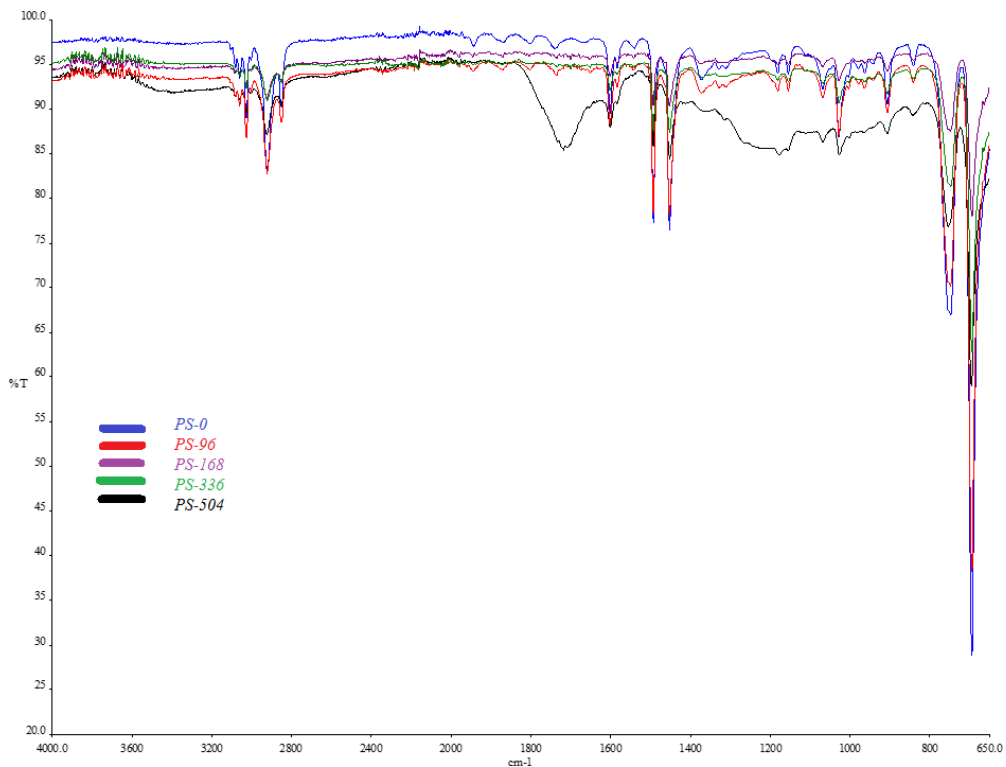
Značajna promjena obojenja pločica PS polimera tijekom UV zračenja ukazuje na promjene u strukturi polimera. Žućenje PS polimera djelovanjem UV zračenja predstavlja značajan problem u primjeni. Tijekom različitih vremena UV zračenja ne dolazi do vidljivih promjena obojenja PCL polimera.

4.1. REZULTATI ATR SPEKTROSKOPIJE

Utjecaj UV zračenja na strukturne promjene PS i PCL polimera praćene su primjenom FTIR-ATR spektroskopije. FTIR spektri PS i PCL polimera prije i nakon određenog vremena UV zračenja (0, 96, 168, 336 i 505 sati) u području valnih duljina od 650- 4000 cm^{-1} prikazani su na slikama 38-41.



Slika 38. FTIR spektar uzorka PS-a prije UV razgradnje s označenim karakterističnim vrpčama



Slika 39. FTIR spektar PS polimera prije i nakon UV zračenja

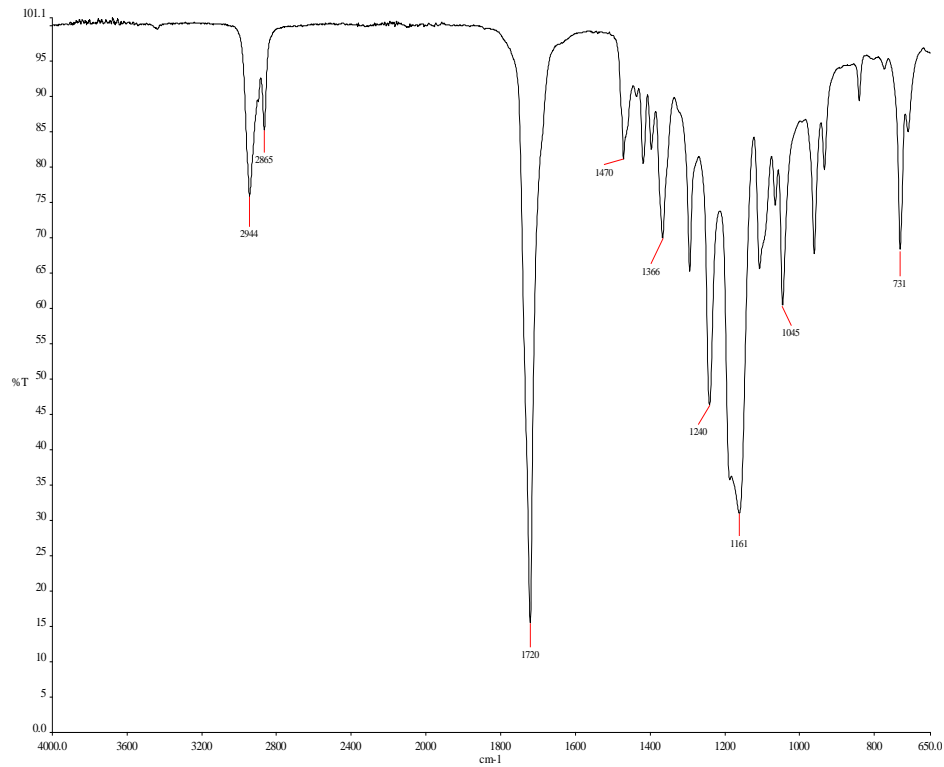
Na spektru PS polimera prije UV razgradnje vidljiva je vrpca kod 3087 cm^{-1} koja se pripisuje aromatskim vibracijama istezanja C-H skupine, te vrpca kod 2924 cm^{-1} koja odgovara alifatskim C-H istezanjima. Vrpce u području od 1944 cm^{-1} do 1482 cm^{-1} odgovaraju istezanjima C=O i C=C veza. Područje valnih brojeva od $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ može se pripisati istezanjima jednostrukih veza s ugljikom kao što su C-C, C-O, C-N i druge. Vrpca kod 689 cm^{-1} karakteristična je za aromatsku skupinu PS-a.³⁵

Prema dobivenim spektrima PS polimera prije i nakon UV zračenja vidljive su manje strukturne promjene tijekom prvih sati razgradnje. Nakon duljeg izlaganja UV zračenju tijekom 504 sata promjene su značajne. Promjene spektra PS polimera nakon UV zračenja vidljive su u karbonilnom i hidroksilnom području što je pokazatelj fotooksidacije.

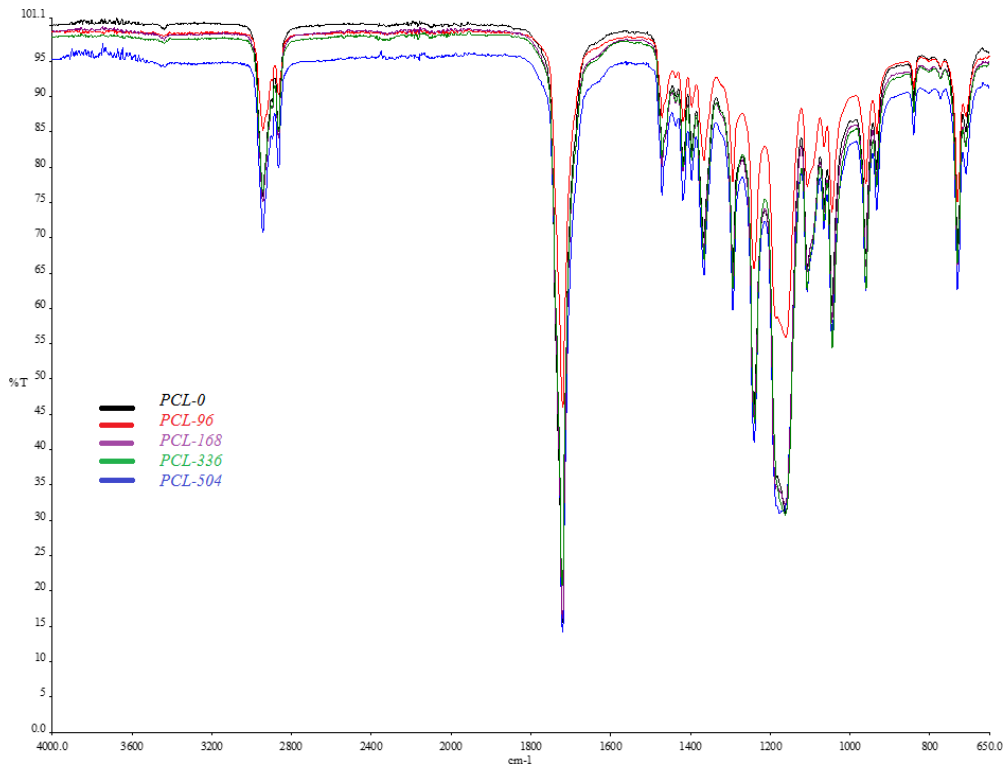
Dvije nove apsorpcijske vrpce koje se javljaju kod 1721 cm^{-1} i $1290\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$ karakteristične su apsorpcijske vrpce karbonilnih (C=O) odnosno hidroksilnih (OH) skupina. Porast apsorpcije u tom području pripisuje se nastajanju aromatskih i alifatskih ketona acetofenonske vrste i OH/OOH skupina u glavnom lancu. Na IR spektru PS prije zračenja nije vidljiva vrpca karbonilne skupine, ali nakon zračenja od 504 sati javlja se pik karbonilne skupine u IR spektru.^{36,37}

Prema literaturnim navodima (36, 37) ostali fotoproducti PS-a su karboksilne kiseline, esteri, anhidridi i cikličke strukture (laktonskog tipa). Nadalje, niskomolekulski spojevi kao što su benzoinska kiselina, acetofenon, benzaldehid, metilbenzoat, mravlja kiselina, octena kiselina, stiren i benzen identificirani su kod UV zračenog PS-a u različitim uvjetima.

Iz FTIR-ATR spektra PCL-a prije UV zračenja, slika 40. apsorpcijski pikovi koji se javljaju pri 2944 cm^{-1} i 2865 cm^{-1} pripisuju se dugačkim alkilnim lanacima. Navedeni valni brojevi odgovaraju vibracijama CH_2 istezanja. Nadalje, raspon valnih duljina od $1800\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ je područje najvećeg interesa kod analize FTIR-ATR spektra. To se područje naziva područje „otiska prsta“ (*eng.* fingerprint). Kod PCL-a vidljive su jake apsorpcijske vrpce između 1720 i 1161 cm^{-1} , koje se pripisuju simetričnom istezanju C=O koje odgovara karboksilnoj skupini i C-O skupini esterske veze. Područje od $1470\text{--}1161\text{ cm}^{-1}$ može se pripisati simetričnim istezanjima C=O i C-O skupina esterske veze.³⁸ Vidljivo je, slika 41. da tijekom 506 sati izlaganja PCL-a UV zračenju ne dolazi do promjena u spektrima PCL-a što ukazuje na UV stabilnost ovog polimera.



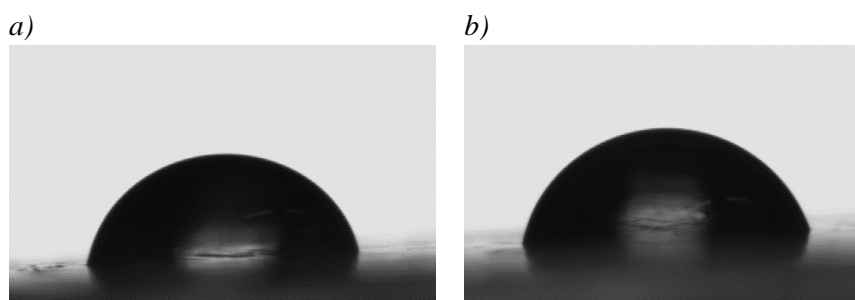
Slika 40. FTIR spektar PCL-a prije UV zračenja s označenim karakterističnim pikovima



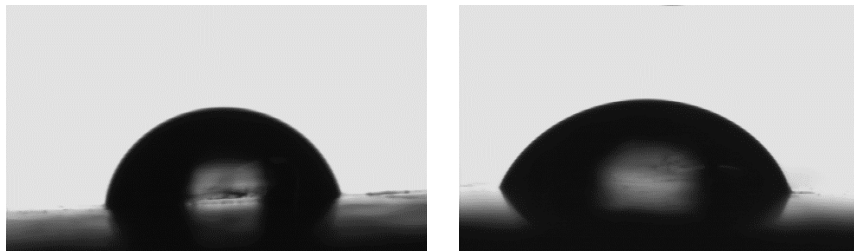
Slika 41. FTIR spektar PCL-a prije i nakon UV zračenja

4.2. REZULTATI MJERENJA KONTAKTNOG KUTA

Površinske karakteristike polistirena i polikaprolaktona određene su mjerenjem kontaktnog kuta s vodom. Pošto je testna kapljevina voda tada se može govoriti o hidrofilnosti i hidrofobnosti površine. Na slikama 42-43. prikazane su kapljice vode na površini PS i PCL polimera prije UV zračenja i nakon 504 sata UV zračenja. Dobivene vrijednosti kontaktnog kuta s vodom na PS i PCL polimeru dane su u tablicama 4. i 5.



Slika 42. Kapljica vode na površini pločice PS polimera
a) prije UV zračenja i *b)* nakon 504 sata UV zračenja



Slika 43. Kapljica vode na površini pločice PCL polimera
a) prije UV zračenja i *b)* nakon 504 sata UV zračenja

Tablica 4. Vrijednosti kontaktnih kutova s vodom PS polimera prije i tijekom različitih vremena UV zračenja

Vrijeme razgradnje, t (h)	Kontaktni kut, θ (°)
PS-0	74,6
PS-96	73,5
PS-168	75,9
PS-336	71,8
PS-504	73,7

Tablica 5. Vrijednosti kontaktnih kutova s vodom PCL polimera prije i tijekom različitih vremena UV zračenja

Vrijeme razgradnje, t (h)	Kontaktni kut, θ (°)
PCL-0	86,8
PCL-96	73,1
PCL-168	75,5
PCL-336	70,3
PCL-504	73,5

Iz rezultata u tablici 4. vidljivo je da kontaktni kut s vodom na površini PS polimera prije UV zračenja iznosi 74,6 °C. Tijekom 3 tjedna UV zračenja PS polimera nema značajnije promjene kontaktnog kuta.

Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom PCL polimera, tablica 5 prije zračenja ukazuje na njegovu visoku hidrofobnost. S porastom vremena UV zračenja PCL polimera snižava se vrijednost kontaktnog kuta s vodom što ukazuje na promjenu karaktera površine odnosno porast hidrofilnosti. Kontaktni kut nakon 96 sati UV zračenja niži je za 13,7 ° u odnosu na kontaktni kut PCL polimera prije zračenja. Kako se povećava vrijeme izlaganja UV zračenju nema značajnije promjene kontaktnog kuta.

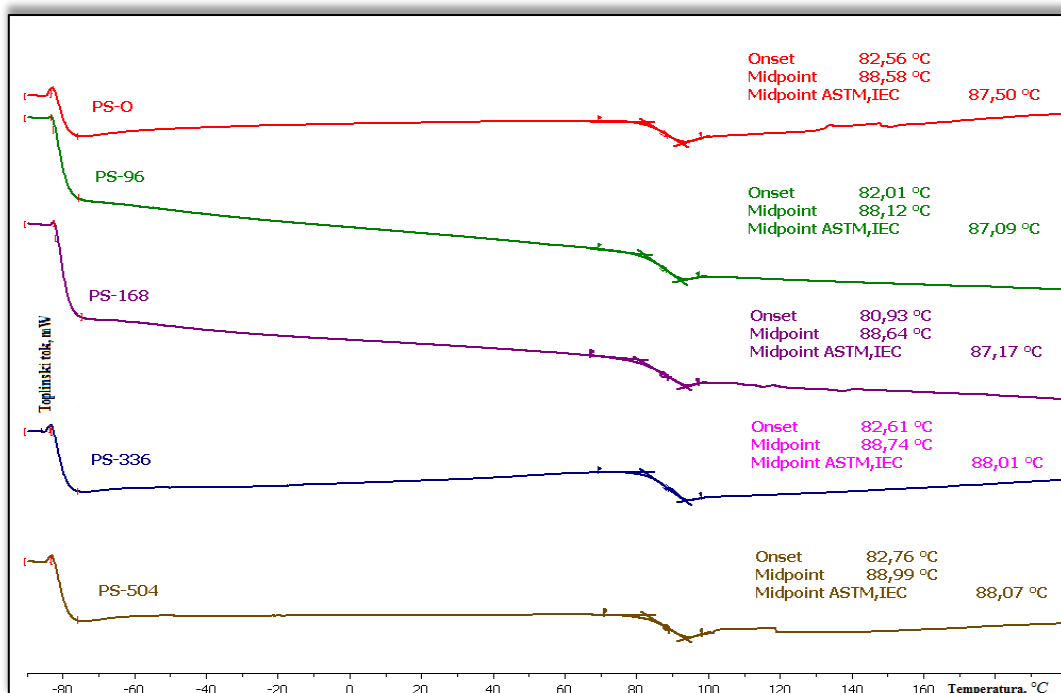
4.3. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE (DSC)

Toplinska svojstva uzoraka polistirena i polikaprolaktona, prije i nakon djelovanja UV zračenja, ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.

DSC-a termogram obuhvaća 5 koraka :

1. korak - zagrijavanje
2. korak i 4. korak – izotermno
3. korak - hlađenje
5. korak - zagrijavanje

Na slici 44. prikazani su DSC termogrami polistirena prije i tijekom različitih vremena UV zračenja.



Slika 44. DCS termogram PS polimera prije i tijekom različitih vremena UV zračenja

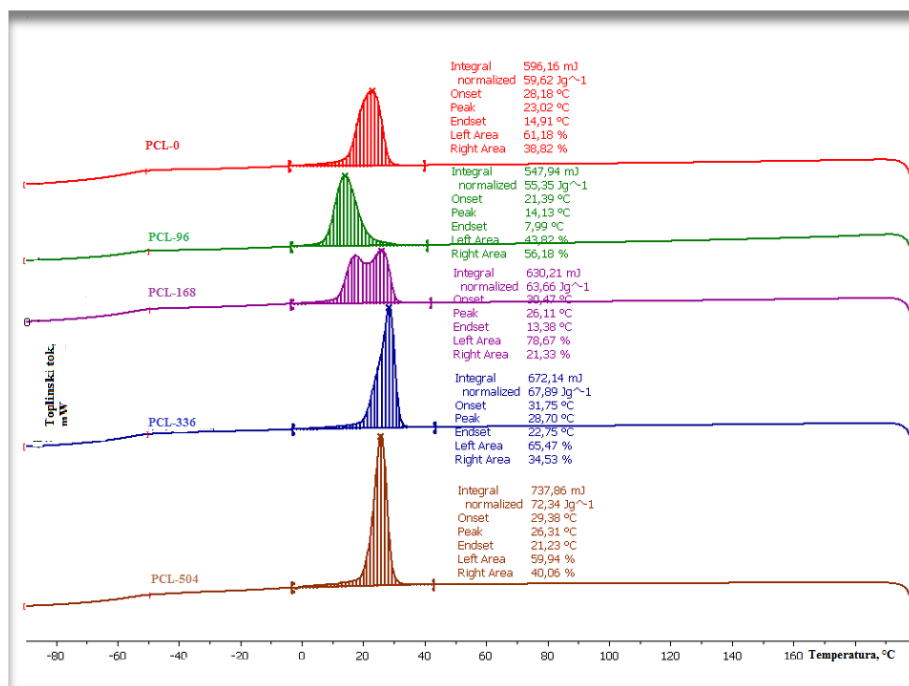
Tablica 6. Vrijednosti staklišta PS polimera prije i tijekom različitih vremena UV zračenja

Uzorak	Staklište, T_g (°C)
PS-0	87,5
PS-96	87,1
PS-168	87,2
PS-336	88,0
PS-504	88,1

Na termogramu PS polimera vidljiv je samo staklasti prijelaz kod 87,5°C što ukazuje na njegovu amorfnu strukturu. Visoka temperatura staklastog prijelaza posljedica je strukture PS lanaca niske gibljivosti, zbog benzenskog prstena, koji onemogućava rotacije segmenata makromolekula. Staklište se ne mijenja tijekom kraćeg vremena UV zračenja a nakon 336 sati zračenja vidljiv je izvjesni pomak staklišta za oko 0,5°C prema višoj temperaturi, što ukazuje na izvjesne promjene u strukturi. S obzirom na vrlo malu promjenu staklišta može se zaključiti da tijekom 504 sata djelovanja UV zračenja ne dolazi do značajne promjene gibljivosti makromolekula.

Na slikama 45. i 46. prikazani su termogrami 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja PCL polimera prije i tijekom različitih vremena UV zračenja

PCL je polimer koji se pri sobnoj temperaturi nalazi u viskoelastičnom stanju. To je semikristalasti polimer koji se sastoji od amorfne i kristalne faze. Na slici 45. prikazan je ciklus hlađenja PCL prije i tijekom različitih vremena UV zračenja, s očitane temperature kristalizacije i entalpije kristalizacije prikazane su u tablici 7. Kako bi se poništila toplinska povijest pripreve uzoraka DSC analiza taljenja kristalne faze PCL-a određena je iz 2. ciklusa zagrijavanja, a rezultati su prikazani na slici 46. i u tablici 8.

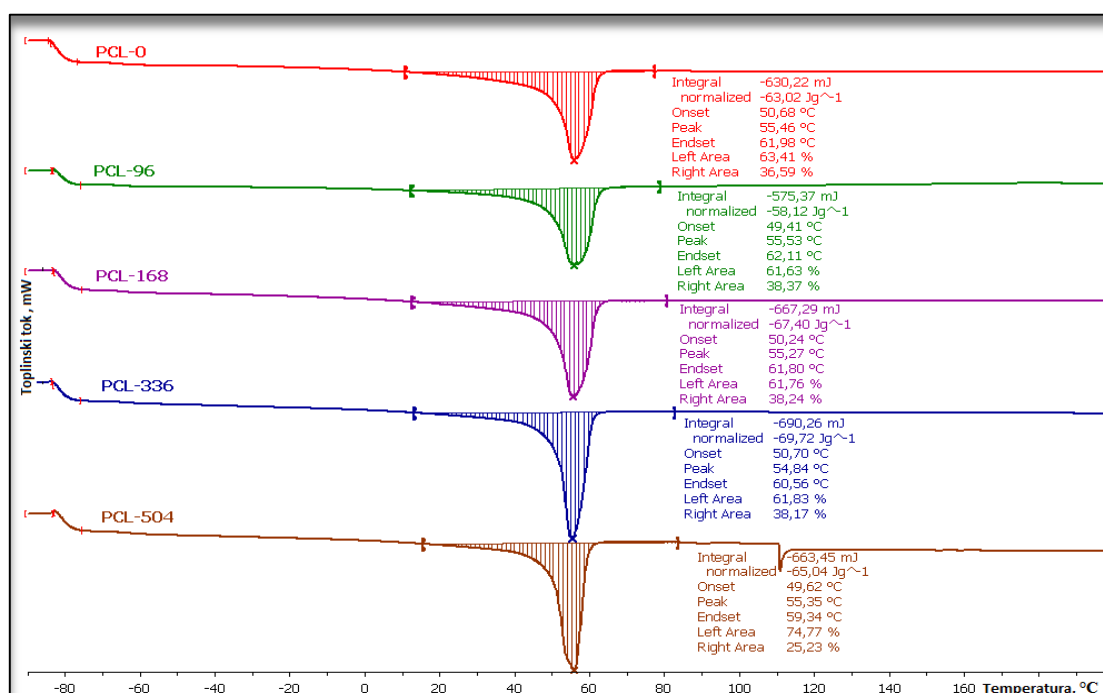


Slika 45. DSC termogram *ciklusa hlađenja* PCL polimera prije i tijekom različitih vremena UV zračenja

Tablica 7. Vrijednosti temperature kristalizacije i entalpije kristalizacije PCL polimera prije i tijekom različitih vremena UV zračenja

Uzorak	T_c , °C	ΔH_c , Jg ⁻¹
PCL-0	23,0	59,62
PCL-96	14,1	55,35
PCL-168	26,1	63,66
PCL-336	28,7	67,89
PCL-504	26,3	72,34

Vidljivo je da izlaganje PCL-a UV zračenju utječe na oblik egzoterma kristalizacije, slika 45. Nakon 336 i 504 sati UV zračenja, egzotermni prijelaz kristalizacije je značajno uži u odnosu na egzotermni prijelaz PCL polimera prije UV zračenja što ukazuje na to da nastaju uniformnije kristalne forme uvjetovanje zračenjem. Temperatura kristalizacije oscilira s vremenom UV zračenja, ali usporedbom uzoraka prije i nakon UV zračenja vidljiv je pomak prema višim temperaturama, tj. uzorak počinje prije kristalizirati. Entalpija kristalizacije također raste s vremenom UV zračenja što ukazuje na povećanje udjela kristalne faze.



Slika 46. DSC termogram 2. ciklusa zagrijavanja PCL polimera prije i tijekom različitih vremena UV zračenja

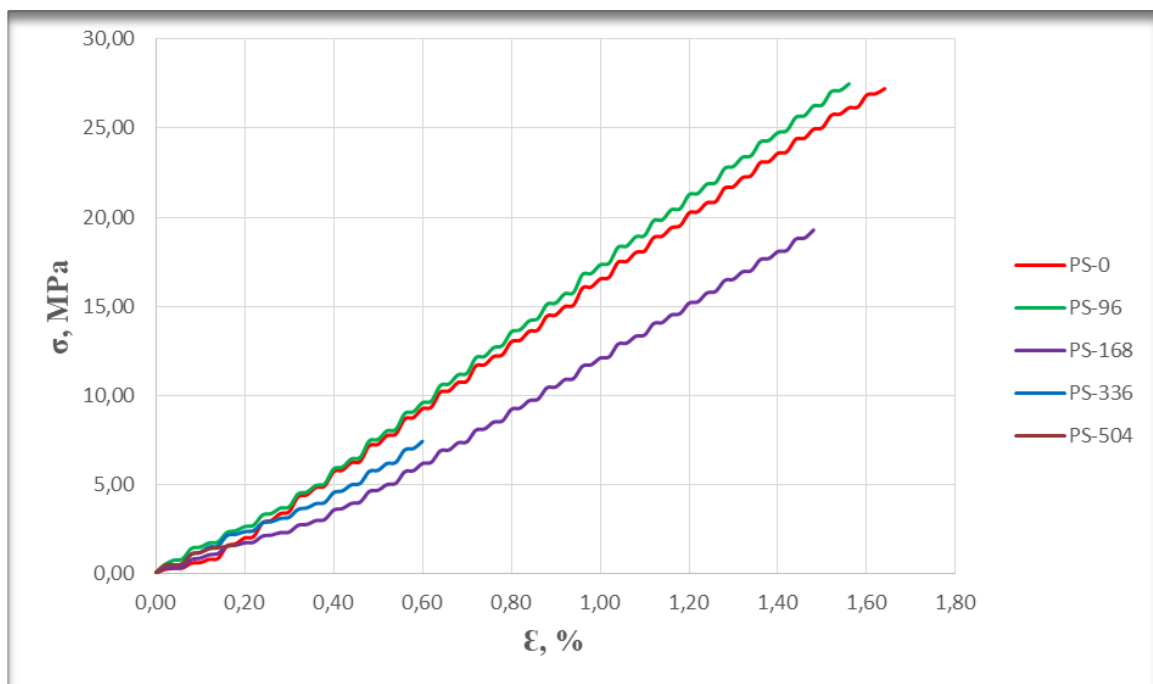
Tablica 8. Vrijednosti temperature taljenja i entalpije taljenja PCL polimera prije i tijekom različitih vremena UV zračenja očitane iz termograma 2. ciklusa zagrijavanja

Uzorak	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Jg}^{-1}$
PCL-0	55,5	63,02
PCL-96	55,5	58,12
PCL-168	55,3	67,40
PCL-336	54,8	69,72
PCL-504	55,4	65,04

U 2. ciklusu zagrijavanja vidljivo je da se tijekom različitih vremena UV zračenja mijenja oblik krivulje tj. endoterma taljenja. Povećanjem vremena UV zračenja sužava se endoterm taljenja što ukazuje na nastajanje uniformnije kristalne strukture. Temperatura taljenja ne mijenja se tijekom različitih vremena UV zračenja dok se tijekom duljeg vremena zračenja povećava entalpija taljenja što ukazuje na veći udio kristalne strukture.

4.4. REZULTATI MEHANIČKIH SVOJSTAVA

Mehanička svojstva uzoraka polistirena (PS) i polikaprolaktona (PCL) ispitana su na mehaničkoj kidalici rasteznim ispitivanjem. Iz dobivenih krivulja naprezanje – istežanje koje su prikazane na slikama 47. i 48. određene su karakteristične veličine: naprezanje u granici razvlačenja (σ_v), istežanje u granici razvlačenja (ϵ_v), prekidna čvrstoća (σ_p), prekidno istežanje (ϵ_p), te rad (W). Rezultati su prikazani na slikama 47. i 48. i u tablicama 9. i 10.



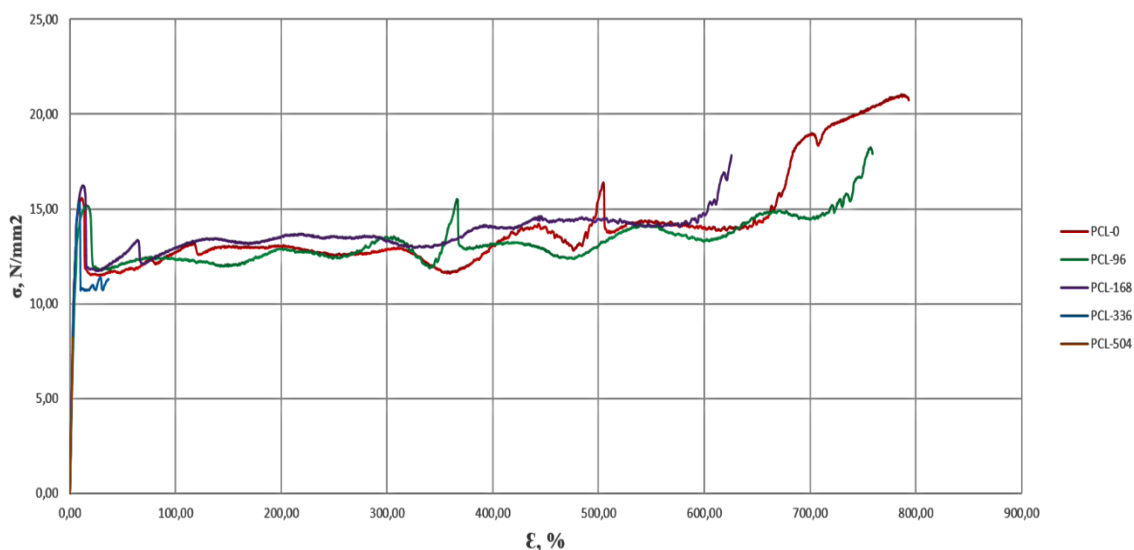
Slika 47. Krivulje naprezanje-istežanje za polistiren (PS) prije i tijekom različitih vremena UV zračenja

Tablica 9. Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem polistirena (PS)

Uzorak	σ_p , MPa	ϵ_p , %	Rad, Nm
PS-0	27,23	1,64	0,11
PS-96	27,50	1,56	0,10
PS-168	19,27	1,48	0,07
PS-336	7,42	0,60	0,01
PS-504	1,61	0,18	0,00

Iz izgleda krivulje PS-a naprezanje-istezanje vidljivo je da je PS čvrst i izrazito krk materijal. PS nema izraženu točku popuštanja i kida se u području elastičnih deformacija, slika 47. Niska vrijednost rada potrebnog da se materijal prekine, tablica 9. ukazuje na nisku žilavost i visoku krtost materijala.

Na temelju dobivenih rezultata rasteznog ispitivanja može se uočiti da nakon UV zračenja dolazi do značajnog sniženja prekidne čvrstoće s porastom vremena UV zračenja PS-a, tablica 9. Prekidno istezanje PS polimera je nisko, a dodatno se snižava tijekom različitih vremena UV zračenja. Kako se produžuje vrijeme UV starenja tako se vrijednosti prekidne čvrstoće (σ_p) i prekidnog istezanja (ϵ_p) snižavaju. Dakle, djelovanjem UV zračenja tijekom duljeg vremena polistiren postaje sve slabiji i sve krhkiji. Iznos rada koji je mjera žilavosti materijala dodatno se snižava s vremenom UV zračenja. Dobiveni rezultati su u skladu s teorijskim predviđanjima prema kojima UV zračenje djeluje na nastajanje mikronapuklina te slabljenje mehaničkih svojstava PS polimera.



Slika 48. Krivulje naprezanje-istezanje za polikaprolakton (PCL) prije i nakon određenog vremena UV starenja

Tablica 10. Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem polikaprolaktona (PCL)

Uzorak	σ_v , N/mm ²	ϵ_v , %	σ_p , N/mm ²	ϵ_p , %	Rad, Nm
PCL-0	15,61	11,42	20,75	793,55	52,17
PCL-96	15,23	15,24	17,92	759,04	46,55
PCL-168	16,25	12,62	17,84	625,42	38,98
PCL-336	15,38	9,02	11,88	92,06	5,24
PCL-504	0,00	0,00	8,23	2,20	0,03

Iz krivulje naprezanje-istezanje PCL-a vidljivo je da je PCL viskoelastični materijal s izraženom točkom popuštanja, velike žilavosti. Može se uočiti da postoji područje hladnog tečenja gdje dolazi do jako velike pokretljivosti makromolekula te velike deformacije prije samog prekida (pucanja) uzorka. Kod uzorka PCL-a koji je bio izložen UV zračenju 504 sati izgled krivulje naprezanje-istezanje se značajno mijenja, nestaje točka popuštanja i područje hladnog tečenja. Izlaganje polikaprolaktona (PCL) UV zračenju rezultira značajnim sniženjem vrijednosti prekidne čvrstoće (σ_p), prekidnog istežanja (ϵ_p) i rada (W) s vremenom UV zračenja, tablica 10.

Dobiveni rezultati rasteznog ispitivanja ukazuju na značajne promjene u strukturi PS i PCL polimera djelovanjem UV zračenja tijekom vremena od 504 sati.

5. ZAKLJUČCI

- ATR-FTIR spektroskopijom utvrđene su promjene u strukturi PS polimera uvjetovane UV zračenjem, osobito nakon duljeg vremena zračenja. Nakon duljeg vremena UV zračenja, tijekom 504 sata promjene spektra PS polimera vidljive su u karbonilnom i hidroksilnom području što je pokazatelj fotooksidacije.
- ATR-FTIR spektroskopijom nisu utvrđene promjene PCL strukture tijekom različitih vremena UV zračenja.
- Mjerenja kontaktnog kuta su pokazala da nema vidljivih promjena površinskih karakteristika PS polimera tijekom 3 tjedna UV zračenja, dok se UV zračenjem PCL polimera povećava hidrofilnost površine.
- DSC mjerenjima utvrđeno je da se vrijednost staklišta PS polimera ne mijenja s vremenom UV zračenja.
- Promjena oblika temperaturnih prijelaza i porast temperature kristalizacije, entalpije kristalizacije i entalpije taljenja PCL polimera tijekom različitih vremena UV zračenja ukazuje na porast udjela kristalne faze i nastajanje uniformnije strukture kao rezultat promjena u strukturi.
- Rastezna ispitivanja PS i PCL polimera ukazuju na značajan utjecaj UV zračenja tijekom duljeg vremena izlaganja polimera što rezultira značajnim sniženjem prekidnih karakteristika i sniženjem mehaničkih svojstava.

6. LITERATURA

1. I. Čatić, ... [et al]. Polimeri-od prapočetka do plastike i elastomera // *Polimeri* 31(2010) 2, 59-70
2. K. Leja, G. Lewandowicz; *Pol. J. Environ. Stud.* 19 (2) (2010), 255-266
3. Y. Haddad; Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review; *SpringerPlus* 2013, 398
4. M. A. Woodruff, D. W. Huttmacher, The return of a forgotten polymer-Polycaprolactone in the 21st century, *Progress in Polymer Science* 35(2010), 1217-1256
5. T. Kovačić, *Struktura i svojstva polimera: sveučilišni udžbenik*. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet, 2010.
6. <http://cmappublic3.ihmc.us/rid=1NL506VQW-C1XGQ5-6WSD/cellulose.jpg>
7. J. Bonato, Đ. Šabalja. Tehnogijski razvoj i prve primjene polimernih materijala // *Scientific Journal of Maritime Research* 26/2 (2012) 307-313
8. Z. Hrnjak-Murgić, *Gospodarenje polimernim otpadom; interna skripta*. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016
9. G. Barić, Biorazgradljivi polimerni materijali. *Iz svijeta plastike i gume* 25(2004) 4, 142-144
10. M. Bellis, Invention of Polystyrene and Styrofoam. *ThoughtCo.* (09.04.2018.),
URL: <https://www.thoughtco.com/invention-of-polystyrene-and-styrofoam-1992332>
11. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=polistiren>
12. ARHITEKO d.o.o.,
URL: http://www.arhiteko.hr/menu.html?http://www.arhiteko.hr/_polistiren.html
13. V. Škunica, Utjecaj ultraljubičastih stabilizatora na smanjenje prirodnog starenja polistirena visoke žilavosti. *DIOKI d.d., Zagreb* 33(2012)2, str. 64-68
14. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fc/Pcl_synthesis.png
15. B. D. Ulerey, L. S. Nair, C. T. Laurencin. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers, *J Polym Sci B Polym Phys.* 2011 Jun 15; 49 (12), 832-864
16. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3136871/>
17. J. Huida Medical Instruments Co., Ltd.,
<http://hr.cnhuidamedical.com/surgical-sutures-needles/ce-iso-approved-absorbable-medical-disposabl.html>
18. Leksikografski zavod Miroslava Krležę,
URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=63114>

19. G. Wypych, Handbook of UV Degradation and Stabilization, 2nd Edition. *ChemTec Publishing*, 2015
20. Ljekarne Lipa,
URL: <http://ljekarne-lipa.hr/stetno-djelovanje-uv-zracenja/>
21. https://sh.wikipedia.org/wiki/%C4%8Ca%C4%91a#/media/File:Carbon_black.jpg
22. ThermoNicolet. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2001
23. PerkinElmer, FT-IR Spectroscopy, Attenuated Total Reflectance (ATR). USA, 2005
24. J. D. Schuttlefield, V. H. Grassian. ATR-FTIR Spectroscopy in the Undergraduate Chemistry Laboratory; Part I: Fundamentals and Examples, *J.Chem.Educ.*, University of Iowa, Iowa City, 85(2) (2008) 279.
25. PerkinElmer. ATR accessories. An overview. USA, 2004
26. Y. Yuan, T. R. Lee, Contact Angle and Wetting Properties. *Springer Series in Surface Sciences*. Springer, Berlin, Heidelberg. 51 (2013) 3-34
27. Chemistry. LibreTexts,
URL:
https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Properties_of_Liquids/Contact_Angles
28. D. K. Owens, R. C. Wendt, Estimation of the Surface Free Energy of Polymers; *J. Appl. Polym. Sci* 13 (1969) 1741-1747.
29. S.Wu, Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion, *J.Adhesion*, 5 (1973) 39-55.
30. V.Tomašić, M. Rogošić, S. Kurajica, G. Matijašić; Katalog opreme; Sveučilište u zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; Sveučilišna tiskara d.o.o., Zagreb, 2007
31. E. Govorčin Bajsić, Toplinska analiza; predavanje iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2008
32. Advanced Lab., Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry. Humbolt Universität zu Berlin
33. E. J. Hearn, Mechanics of Materials I: An Introduction to the Mecanics of Elastic and Plastic Deformation of Solid and Structural Materials, 3rd edition Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford, United Kingdom, 2000
34. M. Leskovac, Predavanje: Mehanička svojstva polimera, Kolegij: Karakterizacija materijala, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
35. I. Škorić; Interna skripta: Molekulska spektroskopija; Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

- 36 . G. Geuskens, D. Baeyens, G. Delaunois, Q. Lu Vinh, W. Piret, C. David, J. Eur. Polym. 14 (1978) 291.
37. E. C. Onyiriuka, Appl. Polym. Sci. 47 (1993) 2187.
38. E. M.Abdelrazek, A. M.Hezma, A. EL-khodary, A. M. Elzagat; Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend; Egyptian Journal of basic and applied sciences 3(2016) 10-15.

ŽIVOTOPIS

Paula Božek [REDACTED] Osnovnu školu „Čučerje“ završava 2010. godine nakon čega upisuje III. gimnaziju u Zagrebu. Nakon što je maturirala 2010. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Tijekom školovanja bavi se plesom. Dolaskom na treću godinu studija odrađuje praksu u trajanju od mjesec dana u INA-nom Centralnom ispitnom laboratoriju u Zagrebu.