

# Razgradnja PP/PCL mješavina bez i s dodatkom nTiO<sub>2</sub>

---

**Bijelić, Vesna**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

*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:149:215659>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**



*Repository / Repozitorij:*

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



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

**Vesna Bijelić**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, srpanj 2015.**

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

**Vesna Bijelić**

**Razgradnja PP/PCL mješavina bez i s  
dodatkom nTiO<sub>2</sub>**

**ZAVRŠNI RAD**

**Voditelj rada: Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić**

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić**

**Dr.sc. Nina Vranješ Penava**

**Prof.dr.sc. Mirela Leskovic**

**Zagreb, srpanj 2015.**

## **Zahvala**

*Mentorici prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić zahvaljujem na stručnom vodstvu i savjetima za izradu završnog rada.*

*Zahvaljujem se dr.sc. Nini Vranješ Penava na pomaganju u eksperimentalnom djelu.*

*Zahvaljujem se obitelji na pruženoj podršci, te prijateljima koji su mi olakšali studiranje.*

## SAŽETAK

Za razliku od prirodnih polimera, većina sintetskih polimera ne može se razgraditi mikroorganizmima, te ovi polimeri predstavljaju veliki problem za okoliš stoga se istražuje drugi način njihovog zbrinjavanja. Danas postaje vrlo važno istraživanje biorazgradivih svojstava sintetskih polimera. Dolazi do razvoja novih tehnika u cilju dobivanja ekološki prihvatljivih polimera. Za rješavanje problema zbrinjavanja polimernih materijala i dobivanje ekološki prihvatljivih polimernih materijala primjenjuje se modifikacija ne biorazgradivih sintetskih polimera s biorazgradivim polimerima. Glavni problem u modifikaciji nerazgradivih sintetskih polimera s biorazgradivim polimerima predstavlja kompatibilnost polimernih mješavina s različitim svojstvima. Polipropilen (PP) je termoplastični polimer koji se u okolišu teško razgrađuje mikroorganizmima. Unatoč brojnim komercijalnim primjenama, nedostatak polipropilena su slabe interakcije i kompatibilnost s drugim polimernim materijalima.

Cilj ovog rada je poboljšanje svojstva PP, kao i njegove biorazgradivosti miješanjem s biorazgradivim polimerom polikaprolaktonom (PCL). PCL je netoksični, biološki razgradiv polimerni materijal koji se miješa s različitim sintetskim polimerima u različitim omjerima. Glavni problem je u pripremi PP/PCL polimernih mješavina je njihova kompatibilnost. U ovom radu prikazani su rezultati toplinskih svojstava i kompatibilnosti PP/ PCL mješavina ojačanih česticama nano titan dioksida ( $n\text{TiO}_2$ ) te utjecaj  $n\text{TiO}_2$  na toplinska svojstva kao i na kompatibilnost. Titanijev dioksid često se koristi kao anorgansko punilo zbog svoje dobre mehaničke čvrstoće. Čisti uzorci, mješavine PP/PCL s dodatkom i bez dodatka  $n\text{TiO}_2$  pripremljeni su u dvopužnom ekstruderu Rondol 21 mm LAB TWIN, granule polimernih mješavina prešane su na hidrauličkoj preši Dake Model 44-226. Za istraživanje toplinskih svojstava čistih polimera, te polimernih mješavine s dodatkom i bez dodatka  $n\text{TiO}_2$  korištene su tehnike diferencijalne pretraže kalorimetrije (DSC) i dinamičko mehanike analize (DMA).

**Ključne riječi:** polipropilen, polikaprolakton,  $n\text{TiO}_2$ , toplinska stabilnost, polimerne mješavine, toplinska svojstva

## **ABSTRACT**

Unlike natural polymers, most synthetic polymers can not be decomposed by microorganisms, hence the landfill approach becomes inefficient, and other plastics waste management should be found. A study of the biodegradation properties of synthetic polymers has become very important. New techniques have been developed to obtain environmentally friendly polymers. A modification of non-biodegradable synthetic polymers with a biodegradable polymer producing environmentally friendly polymers is an established technique to solve this problem. The main problem in modification of non-biodegradable synthetic polymers with biodegradable polymers is compatibility between polymers mixtures with different properties. Polypropylene (PP) is a thermoplastic polymer and difficult to be decomposed by microorganisms in environment. Despite its many commercial application, polypropylene suffers a major deficiency that is poor interaction and compatibility with other materials.

The aim of this work is to improve the properties of PP as well as its biodegradability by blending with biodegradable polyester polycaprolactone (PCL). PCL is nontoxic, biodegradable polymer material and can be blended with various synthetic polymers over a wide composition range. The main problem in preparation of PP/PCL polymer blends is compatibility between polymers. In this work is presented results of thermal properties and compatibility of PP and PCL polymer blends reinforced with nano sized titan dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) particles as well as effect of  $\text{nTiO}_2$  reinforcement on the thermal properties and compatibility. Titan dioxide, one of the inorganic materials with high mechanical strengths, is used as reinforcement material for polymers. The neat polymers, PP/PCL and PP/PCL ( $\text{nTiO}_2$ ) polymer blends were prepared by melt compounding with a twin screw extruder Rondol 21 mm LAB TWIN , the granules of the blends were compression molding in hydraulic press. The thermal properties of the neat polymers, PP/PCL and PP/PCL/ $\text{nTiO}_2$  blends are measured using the differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA) techniques.

**Keywords:** polypropylene, polycaprolactone,  $\text{nTiO}_2$ , thermal stability, polymers blends, thermal properties

## Sadržaj

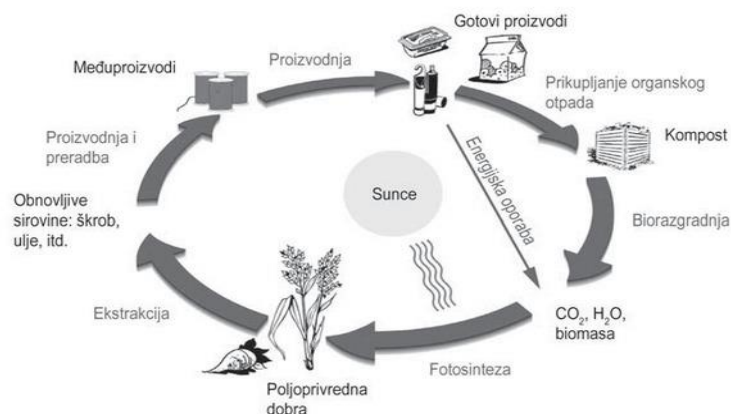
<b>1. Uvod</b> .....	1
<b>2. Teorijski dio</b> .....	2
<b>2.1. Biorazgradnja</b> .....	2
2.1.1 Mehanizam biorazgradnje .....	4
2.1.2. Biorazgradnja plastike.....	5
<b>2.2. Polipropilen</b> .....	5
2.2.1. Dobivanje polipropilena .....	6
2.2.2. Industrijsko dobivanje polipropilena .....	7
2.2.3. Općenita svojstva polipropilena.....	8
<b>2.3. Polikaprolakton, PCL</b> .....	8
2.3.1. Dobivanje polikaprolatona, PCL .....	9
2.3.2. Topljivost polikaprolaktona .....	9
2.3.3. Biorazgradnja polikaprolaktona .....	9
2.3.4. Područje primjene polikaprolaktona .....	10
<b>2.4. Polimerne mješavine</b> .....	11
<b>2.5. Utjecaj TiO<sub>2</sub> kao komatibilizatora</b> .....	12
2.5.1. Kemijska struktura i svojstva TiO <sub>2</sub> .....	13
2.5.2. Sinteza i morfologija TiO <sub>2</sub> .....	13
<b>2.6. Tehnike toplinske analize</b> .....	14
2.6.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	15
2.6.2 Dinamička mehanička analiza .....	17
<b>2.7. Toplinska stabilnost polimera</b> .....	18
2.7.1. Proces toplinske razgradnje .....	18
2.7.2. Mehanizam toplinske razgradnje PP-a .....	19
<b>3. Eksperimentalni dio</b> .....	20
<b>3.1. Materijali</b> .....	20
<b>3.2. Priprava PP/PCL sa dodatkom i bez dodatka n-TiO<sub>2</sub></b> .....	20
<b>3.3. Karakterizacija uzoraka</b> .....	22
3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	22
3.3.2. Dinamičko-mehanička analiza .....	22
<b>4. Rezultati i rasprava</b> .....	24
<b>4.1. Rezultati dinamičke mehaničke analize</b> .....	24

<b>4.2. Rezultati diferencijalno pretražne kalorimetrije .....</b>	<b>27</b>
<b>5. Zaključak .....</b>	<b>31</b>
<b>6. Literatura .....</b>	<b>32</b>
<b>7. Životopis .....</b>	<b>34</b>



## 1.Uvod

Polimerni materijali imaju veliku važnost u suvremenom svijetu zbog njihove primjene u svim područjima ljudske djelatnosti, elektronike, medicine, a mogu se koristiti i kao zamjena za neke uobičajene materijale (metale, drvo, keramiku i staklo). Najveći problem za okoliš danas predstavljaju plastični materijali iako tijekom same proizvodnje, transporta i primjene troše vrlo malo energije. Iz nafte i prirodnog plina proizvodi se najveći dio današnjih plastičnih materijala koji nisu biorazgradivi, pa se uz kisele kiše, globalno zatopljenje, nestanak biljnih i životinjskih vrsta, plodnog tla i ozonskog omotača smatraju jednim od najvećih ekoloških problema današnjice. Da bi spriječili ovaj problem vrlo je važno samo gospodarenje otpadom, a to znači izbjegavanje ili smanjenje količine otpada, te njihovu ponovnu upotrebu, a to se može postići recikliranjem ili na kraju odlaganjem kao otpada što spada u najnepovoljnije rješenje. Plastična ambalaža koja se koristi za pakiranje različitih proizvoda treba se proizvesti uz najmanje gubitaka osnovnih resursa, a nakon završenog životnog vijeka treba se provesti njezina uporaba (Slika 1). Zbrinjavanje plastičnih materijala nakon uporabe predstavlja veliki problem o kojem se treba razmisliti već pri njihovoj preradi. Najvažniji tehnološki pomak s ekološke točke gledišta učinjen je uvođenjem biorazgradivih polimera kao materijala široke potrošnje.<sup>1-3</sup>



Slika 1. Životni ciklus biorazgradivih proizvoda

## 2. Teorijski dio

### 2.1. Biorazgradnja

Biorazgradnja je proces razgradnje nekog polimernog materijala pod utjecajem bioloških i mikrobioloških čimbenika kao što su gljive, bakterije ili alge. Biorazgradivi materijali razlažu se na biomasu, ugljikov dioksid, metan i vodu. Prirodni polimeri (npr. proteini, polisaharidi) razgrađuju se u biološkim sustavima oksidacijom i hidrolizom.

Proces biorazgradnje može se podijeliti na:

#### ❖ Aerobna razgradnja

Aerobna razgradnja je tip razgradnje u kojemu se polimer razgrađuje uz pomoć mikroorganizama u prisustvu zraka, a konačni produkt razgradnje je kompost koji se sastoji od minerala i kompleksnih organskih tvari.



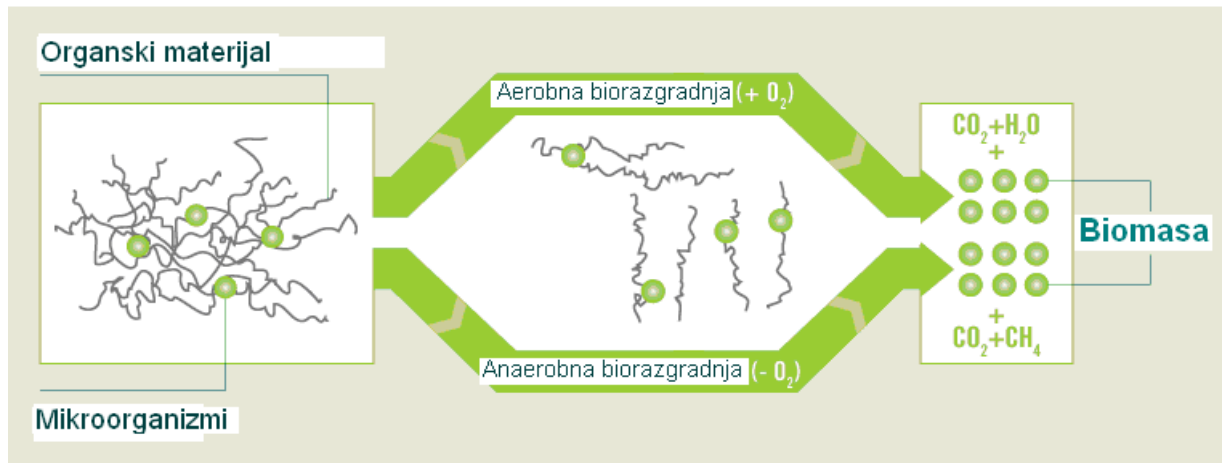
#### ❖ Anaerobna razgradnja

Anaerobna razgradnja je tip razgradnje u kojemu se polimerni otpad razgrađuje pomoću anaerobnih mikroorganizama kada bez kisika, uz djelovanje vlage.

Koristan nusprodukt koji se javlja tijekom ovog tipa razgradnje je metan ( $\text{CH}_4$ ) koji se može koristiti kao energija.



### AEROBNA I ANAEROBNA BIORAZGRADNJA



Slika 2. Proces anaerobne i aerobne biorazgradnje<sup>4</sup>

Najvažniji čimbenik koji utječe na biorazgradnju polimernih materijala je kemijski sastav polimernog materijala o kojem ovisi stabilnost funkcionalnih skupina, reaktivnost, proces bubrenja i hidrofilnost. Ostali važni čimbenici koji utječu na biorazgradnju su mehanička kao i fizikalna svojstva polimera kao što su molekulska masa, elastičnost, čvrstoća itd.

Biorazgradivi polimeri se prema podrijetlu mogu podijeliti u četiri osnovne skupine:

- ❖ prirodni polimeri,
- ❖ kemijski modificirani prirodni polimeri,
- ❖ sintetski polimeri sastavljeni iz obnovljivih konstitucijskih jedinica i
- ❖ sintetski polimeri sastavljeni iz neobnovljivih konstitucijskih jedinica.

U tablici 1. prikazane su njihove prednosti, nedostaci te najvažniji predstavnici svake skupine. Biorazgradivost je funkcija strukture polimera i nije isključivo ovisna o prirodi sirovine.<sup>5</sup>

Tablica 1. Podjela biorazgradivi polimera prema podrijetlu

PODRIJETLO	PREDNOSTI	NEDOSTATCI	PREDSTAVNICI
Prirodni polimeri (Biopolimeri)	Obnovljeni, uglavnom jeftini	Mala ponovljivost i raznolikost svojstva materijala	Škrob, celuloza, PHB
Monomeri proizvedeni fermentacijom	Obnovljiv, dobra ponovljivost svojstava i kontrola strukture materijala	Skupi, osim Polilaktida	Polilaktidi (PLA)
Monomeri proizvedeni iz petrokemikalija	Dobra ponovljivost, dobra svojstva materijala, jeftini, brza sinteza	Neobnovljivi izvori (nafta i zemni plin)	Poliester amid, poliester uretan, alifatski homopoliester, alifatsko-aromatski kopoliester
Modificirani prirodni polimeri	Djelomično iz obnovljivih izvora, raznolikost svojstava	Skupi, otežana kontrola strukture	Celulozni acetat, škrobni acetat

### 2.1.1 Mehanizam biorazgradnje

U postupku razgradnje prvi proces je fragmentacija, gdje se materijal pod utjecajem živih ili neživih čimbenika mehanički raspada. Produkti raspadanja se u sljedećoj fazi mineraliziraju djelovanjem mikroorganizama. Druga faza je nužna da bi se uopće moglo govoriti o biorazgradnji, jer tek u toj fazi dolazi do pretvorbe djelomično razgrađenih polimernih fragmenata u konačne produkte.

#### **FRAGMENTACIJA + MINERALIZACIJA = BIORAZGRADNJA**

Proces biorazgradnje nije moguće jednoznačno opisati zbog kombinacije različitih struktura polimera, velikog broja enzima koje proizvode mikroorganizmi i različitih reakcijskih uvjeta. Općenito, reakcije tijekom biorazgradnje mogu se podijeliti na one kod kojih dolazi do oksidacije i onih kod kojih se odvija hidroliza vode. Reakcije se mogu odvijati istovremeno ili prate jedna drugu. Na makroskopskoj razini razgradnja predstavlja mijenjanje i slabljenje ključnih svojstava materijala, a te su promjene prije svega posljedica skraćivanja samog polimernog lanaca, koji određuju svojstva polimera. Skraćivanje polimernih lanaca najviše se očituje u smanjivanju mehaničkih svojstava, npr. vlačne čvrstoće, žilavosti ili savojne čvrstoće.

Proces gubitka mehaničkih svojstava lako se odvija pod utjecajem neživih (npr. ultraljubičasto zračenje, toplina) i živih (enzimski procesi) čimbenika.

Posljednji korak biorazgradnje temelji se na utvrđivanju stupnja mineralizacije. S obzirom da se u tijeku aerobnog procesa organski ugljik pretvara u ugljikov dioksid, najraširenija metoda koja slijedi tu fazu je mjerenje količine nastalog ugljikov dioksida u zatvorenom sustavu. Za pravilno djelovanje potrebno je u zatvorenom sustavu očuvati živom kulturu mikroorganizama te primjerene uvjete za njihov opstanak (vlažnost, temperaturu, pH, odsutnost toksičnih tvari). U procesu iz poznate mase dodanog polimera, čiji sastav je poznat, ustanovi se postotak, odnosno količina ugljika koju polimer sadrži, a zatim se mjerenjem ustanovi koliko se ugljika u procesu biorazgradnje pretvorilo u ugljikov dioksid. Danas postoje automatizirani uređaji (respirometri), koji s velikom točnošću utvrđuju konačnu aerobnu biorazgradivost i raspad polimernih materijala u kontroliranim uvjetima kompostiranja.

Postoji puno mikroorganizama koji su sposobni biološki razgraditi polimere. Međusobno se jako razlikuju jer su aktivni u različitim uvjetima (vlaga, pH, temperatura) te su više ili manje specijalizirani za razgradnju različitih supstrata (tvar koju će mikroorganizmi razgraditi uz djelovanje enzima, odnosno mješavine enzima koji su hrana za

mikroorganizme). Uz to je također bitno kakve enzimske sustave upotrebljavaju, jer upravo oni određuju sposobnost razgradnje.<sup>4,5</sup>

### **2.1.2. Biorazgradnja plastike**

Najvažniji postupci za proizvodnju biorazgradljivih plastičnih materijala su miješanje plastike s punilima koja su podložna razgradnji pod utjecajem mikroorganizama, zatim postupci pri kojima se u polimerne lance ugrađuju oslabljena mjesta kopolimerizacijom. U polimernu taljevinu dodaju se fotosenzibilizatori koji iniciraju fotolizu plastičnog materijala.

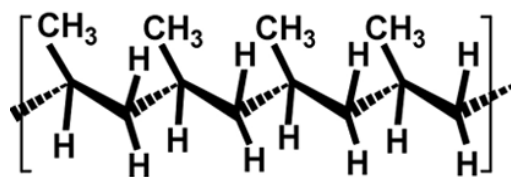
Plastika se miješa sa punilima (škrob, glukoza), ukopa se u zemlju gdje punilo razgrade mikroorganizmi, a plastika se brzo razgradi u niskomolekulske produkte. Prilikom miješanja polimera s aditivom pri odgovarajućoj temperaturi može doći i do toplinske i do mehaničke razgradnje u prisutnosti kisika.

Fotolitička razgradnja plastike uključuje modifikaciju polimernih lanaca, uvođenjem karbonilnih skupina koje apsorbiraju UV-zrake i na taj način iniciraju razgradnju. Dodatak antioksidansa (helata) također utječe na razgradnju polimera u prisutnosti svjetla. Do sada nisu nađeni mikroorganizmi za razgradnju plastike, pa ni u odlagalištima na dubinama od 12 m, pri povišenom tlaku i temperaturi (60-65 °C) koji povremeno vladaju u odlagalištima. Stručnjaci smatraju da je to dobro jer raspadom polimera nastaju manje molekule koje mogu biti topljive u vodi i stvarati ekološke probleme. Odlaganje otpada treba izbjegavati, ali su odlagališta ipak potrebna jer kod svih načina recikliranja otpada ima i ostataka koji se na kraju moraju nekamo odložiti.<sup>3</sup>

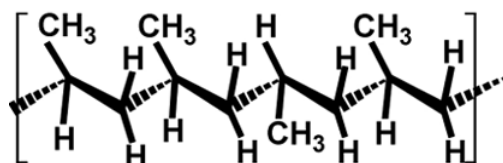
## **2.2. Polipropilen**

Polipropilen je kristalasti plastomer (stupanj kristalnosti je 60-70%) linearne makromolekule kojemu je osnovna ponavljajuća jedinica  $-(CH(CH_3)-CH_2)_n$ . Polipropilen ima na svakom drugom atomu ugljika vezanu metilnu skupinu.

Polipropilen dolazi u obliku dvije strukture i to su izotaktna i ataktna struktura. Izotaktni polipropilen (slika 3) ima sve metilne skupine na istoj strani polimernog lanca, dok ataktni polipropilen (slika 4) ima metilne skupine na suprotnim stranama polimernog lanca.



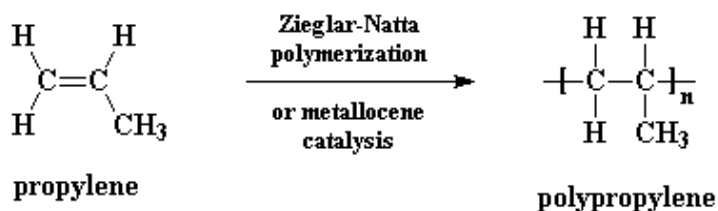
Slika 3. Izotaktni polipropilen<sup>6</sup>



Slika 4. Ataktni polipropilen<sup>6</sup>

### 2.2.1. Dobivanje polipropilena

Polipropilen se dobiva iz monomera propilena Ziegler-Natta polimerizacijom ili polimerizacijom uz metalocenske katalizatore (slika 5). Ziegler – Natta katalizatori su  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$  i  $\text{VOCl}_3$  koji se koriste u kombinaciji s aluminijskim ko-katalizatorima.



Slika 5. Shematski prikaz polimerizacije propilena<sup>7</sup>

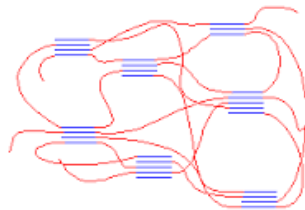
Upotrebom metalocenskih katalizatora može se sintetizirati polipropilenski lanac koji sadrži blokove izotaktnog i ataktnog polipropilena (slika 6).



Slika 6. Ataktni i izotaktni blokovi<sup>7</sup>

Ovako nastali polimer sličan je gumi što znači da je elastičan, a to je posljedica njegove građe.

Izotaktni blokovi stvaraju kristalne domene, koje su međusobno povezane ataktnim amorfnim blokovima (Slika 7). Čvrsti izotaktni blokovi drže elastične ataktne blokove zajedno i to materijalu daje čvrstoću. Ovako međusobno pozivanje ponaša se kao umreženje što je slučaj kod većine elastomera, a provodi se kako bi se materijalu povećala čvrstoća. Ovakav elastični polipropilen je vrsta termoplastičnog plastomera. Termoplastični plastomeri su polimeri koji se pri nižim temperaurama ponašaju kao elastomeri, a na višim kao plastomeri pa se prerađuju tehnikama za plastiku.



Slika 7. Nadmolekulska struktura polipropilena

Kristalnost polipropilena široke primjene iznosi 50-60% što je preveliki udio da bi takav polipropilen bio elastičan.

### 2.2.2. Industrijsko dobivanje polipropilena

Industrijski je polipropilen prvi put dobiven 1957.godine klasičnim slurry procesom, zatim je razvijen Novolen proces u plinskoj fazi (razvio ga je BASF, 1960.godine), te je isto tako razvijen i proces polimerizacije u tekućoj fazi. Ovi procesi su zahtijevali jako veliko pročišćavanje polipropilena nakon polimerizacije te su postali jako skupi procesi zbog velikog utroška energije. To je potaknulo znanstvenike na razvoj novih metoda dobivanja PP-a te je razvijen proces uz primjenu katalizatora. Prvi takav proces nazvan je Montedisa proces (1975.godine), a drugi je nazvan El Paso procesom u tekućoj fazi. Osim što su razvijeni procesi u tekućinskoj fazi razvijeni su i procesi u plinovitoj fazi, a to su Sherpol proces i Unipol PP proces. Poliproplien se dalje prerađuje injektivnim prešanjem, ekstrudiranjem, prešanjem u kalupu, prešanjem puhanjem itd.<sup>8</sup>

### 2.2.3. Općenita svojstva polipropilena

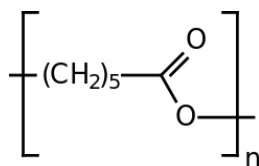
Zbog svojih dobrih svojstava kao što su čvrstoća, niska gustoća, rastezna čvrstoća, postojanost na kiseline i lužine, te lake prerađivosti polipropilen se koristi za izradu ambalaže, u medicini, u graditeljstvu, avioindustriji itd. Otpad polipropilena koristi se kao vrijedna sekundarna sirovina, te se on većinom oporabljuje materijalno i to najčešće mehaničkom uporabom ili recikliranjem. Polipropilen se najčešće usitnjava, zagrijava, tali i ekstrudira u novi granulat od kojeg se mogu načiniti nove tvorevine.<sup>8,9</sup>

Osnovna svojstva polipropilena :

- ❖ Upotreba: termoplast, vlakna, termoplastični elastomer
- ❖ Monomer: propilen
- ❖ Polimerizacija: Ziegler-Natta polimerizacija, polimerizacija katalizirana metalocenima
- ❖ Morfologija: Visoko kristalan ( izotaktni), visoko amorfan (ataktni)
- ❖ Temperatura taljenja: 174°C ( 100% izotaktni)
- ❖ Temperatura staklastog prijelaza: -17°C

### 2.3. Polikaprolakton,PCL

Polikaprolakton je sintetski biorazgradivi poliester (slika 8) koji se proizvodi iz sirove nafte. Hidrofoban je semikristalan polimer što znači da mu se smanjuje kristalnost s povećanjem molekulske mase. Dobro svojstvo PCL-a je niska temperatura taljenja ( 59-64°C) te veliku moć umješavanja te mu se proširuje područje u medicini. Staklište polikaprolaktona je -60°C. Polikaprolakton se lako oblikuje na nižim temperaturama. Prosječna molekulska masa polikaprolaktona je između 3000-80000 g/mol.



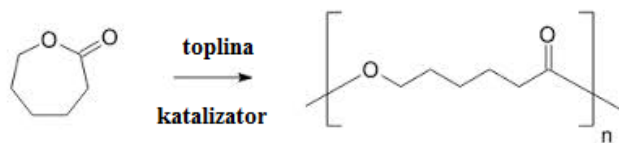
Slika 8. Strukturna formula polikaprolaktona<sup>10</sup>

Polikaprolakton se primjenjuje u medicini kao implantant, kao ambalaža te se koristi i kod pakiranja lijekova.<sup>11</sup>



### 2.3.1. Dobivanje polikaprolatona, PCL

Polikaprolakton se dobiva ring-opening polimerizacijom ( polimerizacija otvaranjem prstena, slika 9) iz  $\epsilon$ -kaprolaktona uz prisustvo raznovrsnih anionskih i kationskih katalizatora.<sup>11</sup>



Slika 9. Polimerizacija otvaranjem prstena

### 2.3.2. Topljivost polikaprolaktona

PCL je pri sobnoj temperaturi topljiv u kloroformu, diklormetanu,  $\text{CCl}_4$ , benzenu, toulenu, cikloheksanu i 2-nitropropanu. Slabo se otapa u acetonu, 2-butanonu, etil-acetatu, dimetilformamidu, a netopljiv je u alkoholu, petrolejlu te eteru. PCL može biti dodan drugim polimerima da im se smanji krtoš t.j. poboljša elastičnost, kao i moć prijanjana.<sup>11</sup>

### 2.3.3. Biorazgradnja polikaprolaktona

PCL se može razgraditi pomoću živih organizama (bakterije i gljivice), ali nije razgradiv u životinjskom i ljudskom tijelu zbog nedostatka odgovarajućih enzima.

Biorazgradivi polimeri, koji se koriste u kontroliranoj dostavi lijekova, uglavnom se razgrađuju hidrolizom. Hidrolitička razgradnja poli ( $\alpha$ -hidroksi ) estera može se provesti površinskom erozijom (razgradnjom) ili volumnom (bulk) erozijom. Razgradnja se odvija preko difuzijsko-reakcijskog procesa.

Površinska razgradnja ili erozija je hidrolitičko cijepanje polimerene mreže samo na površini. Do ovakve razgradnje dolazi kad je brzina hidrolitičkog cijepanja lanca i proizvodnja oligomera i monomera, koji difundiraju u okolinu, brža od prodiranja vode u masu (volumen) polimera. Rezultat je stanjivanje polimera tijekom vremena, bez utjecaja na molekulsku masu u unutarnjem volumenu (masi) polimera koja ostaje nepromijenjena tijekom cijelog perioda razgradnje. Prednost ove vrste erozije je predvidljivost procesa, pri čemu nastaju nosači za lijekove čija brzina oslobađanja može biti unaprijed određena.

Volumna razgradnja nastaje uslijed brzog prodiranja vode u cijelu masu polimera dolazi do slučajnog hidrolitičkog cijepanja lanca što dovodi do smanjenja ukupne molekulske mase. U slučaju da molekule vode difundiraju u polimernu matricu, hidroliza lanca omogućuje monomerima i oligomerima difundiranje iz polimera te dolazi do postupne erozije i uspostavljanja ravnoteže ovog difuzijsko-reakcijskog postupka. Ako je ova ravnoteža onemogućena, mehanizam razgradnje mogao bi izazvati unutarnju auto-katalizu, preko karboksilnih i hidroksilnih nusproizvoda.

Dok površinski oligomeri i karboksilne skupine mogu slobodno difundirati u okolinu (površinska erozija), u slučaju razgradnje u volumenu (masi) unutarnja koncentracija autokatalitičkih produkata može proizvesti kiseli gradijent zbog nakupljana karboksilnih skupina koje su nastale tijekom esterskog cijepanja veze. Ubrzava se unutarnja razgradnja u odnosu na površinsku razgradnju pri čemu vanjski sloj ima veću molekulsku masu a unutrašnjost nižu molekulsku masu.

Mehanizam razgradnje na taj način postaje definiran bimodalnom raspodjelom molekulske mase. Kada unutarnji oligomeri postanu dovoljno mali, brzo difundiraju kroz vanjski sloj polimera pri čemu dolazi do gubitka težine i smanjenja brzine cijepanja lanaca. Brzo otpuštanje ovih oligomera i kiselinskih nusproizvoda može dovesti do upalnih reakcija u uvjetima in vivo. Nadalje, ako okolno tkivo nije u stanju pufera promjena pH zbog slabe vaskularizaciji ili niske metaboličke aktivnosti može uzrokovati lokalni, privremeni poremećaj - primjer za to je uočen s vlaknima koji ojačavaju PGA igle koje su korištene tijekom ortopedske kirurgije, što je dovelo do povećanog osmotskog tlaka zbog nakupljena tekućine za vrijeme brze razgradnje.<sup>11</sup>

#### **2.3.4. Područje primjene polikaprolaktona**

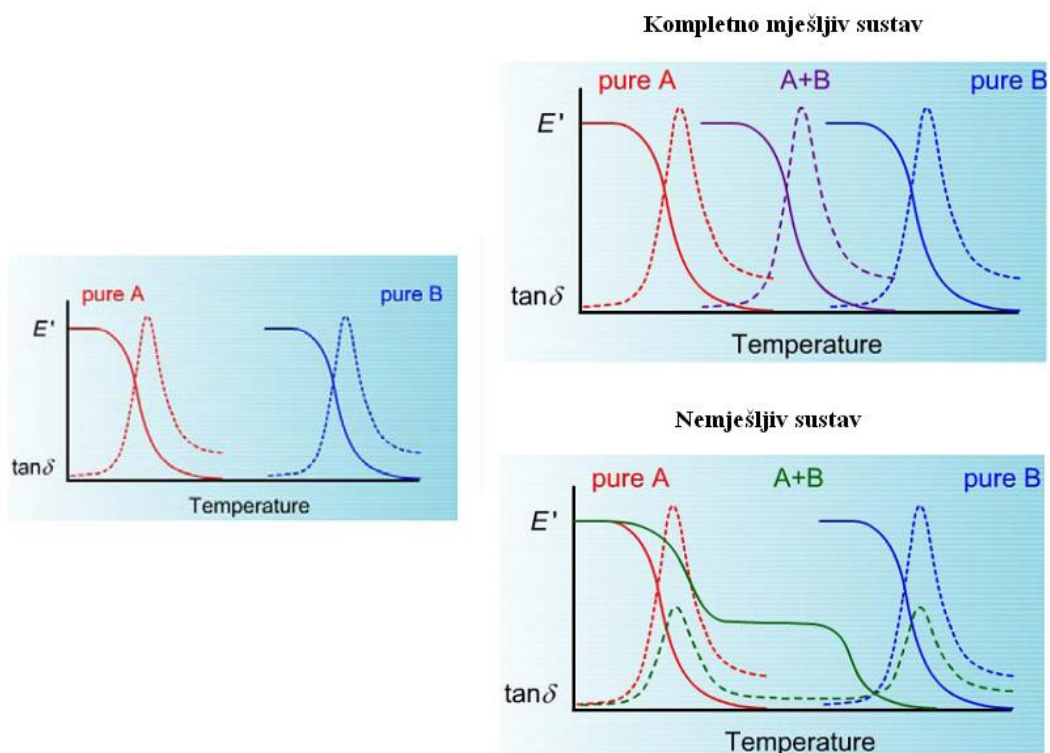
Polikaprolakton je zbog svoje biorazgradnje zanimljiv materijal za mnoga područja. Polikaprolakton se može koristiti u procesima injekcijskog prešanja, ekstrudiranja, kao modifikator itd. PCL ima veliko područje primjene i u medicini gdje se koristi kao premazi na kapsulama s kontroliranim opuštanjem lijeka u tijelu, bioresorbirajućim šavovima, te se u stomatologiji mogu koristiti i za punjenje korijenskih kanala zuba. Također se koristi u estetskoj medicini i kozmetici. Ubrizgava se u bore, nabore te simulira proizvodnju kolagena. Nedostatak primjene kod bora je što djeluje ovisno o postupku samo 1-4 godine.<sup>11</sup>

## 2.4. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine su mješavine dva ili više polimera od kojih svaki polimer ima svoja svojstva. To su višefazni sustavi. Polimerne mješavine mogu biti potpuno mješljive, djelomično mješljive i nemješljive (slika 10). Mješljivost možemo odrediti iz staklišta. Ako imamo dva potpuno mješljiva polimera onda ćemo imati samo jedno staklišće. U slučaju djelomično mješljivih mješavina staklišće jednog polimera pomiče se na više temperature, a staklišće drugog polimera na niže temperature, ta dva staklišća približavaju se jedno drugome.. Ako imamo dva odvojena staklišća onda kažemo da su ti polimeri nemješljivi.

Parametri koji utječu na mješljivost su temperatura i sastav mješavine. Ako imamo interakcije između polimera govorimo o kompatibilnosti.

Da bi poboljšali mješljivost nekih djelomično mješljivih ili nemješljivih polimera dodajemo komatibilizatore. Kompatibilizatori su makromolekule koje pokazuju međufaznu aktivnost kod nemješljivih polimernih mješavina. Najčešće su to blok kopolimeri ili cijepljeni kopolimeri. Kao kompatibilizatore koristimo i anorganska punila ( kalcij karbonat, talk, tinjac, silika, metalni oksidi) u svrhu poboljšanja mješljivosti nemješljivih polimera.<sup>12</sup>



Slika 10. Shematski prikaz mješljivih, djelomično mješljivih i nemješljivih polimera

## 2.5. Utjecaj TiO<sub>2</sub> kao komatibilizatora

Titanij (IV) oksid je kemijski i biološki inertan, fotokatalitički stabilan materijal koji se relativno lako proizvodi i koristi. Učinkovito ubrzava reakcije, nije opasan po ljude ni okoliš, a cijenom je pristupačan. TiO<sub>2</sub> spada u grupu prijelaznih metalnih oksida, u industriji se koristi kao pigment bijele boje umjesto toksičnih oksida. Na početku primjene TiO<sub>2</sub>, njegova proizvodnja je bila negdje oko 4000000 tona. Koristi se kao bijeli pigment u boji, plastici, te papiru. U zadnje vrijeme TiO<sub>2</sub> se koristi kao boja za tekstil, boja za hranu (odobreno je sa strane EU), u farmaceutskoj industriji (u pastama za zube, lijekovima, kremama za sunčanje kao UV apsorber). Da bi poboljšali svojstva ili funkcionalost materijala često se koristi dopingiranje nekih elemenata ili kompostiranje s drugim materijalima. Dopingiranje silikona može na primjer kontrolirati njegova poluvodička svojstva.

TiO<sub>2</sub> može se dobiti ili sumpornim ili klorovodičnim procesom:

### ❖ Sulfatna metoda

Na početku sulfatnog procesa, ilmenit (crni mineral koji se sastoji od željeza i TiO<sub>2</sub>) prelazi u željezov i titanijev sulfat u reakciji sa sulfatnom kiselinom. TiOH se taloži reakcijom hidrolize, filtrira te kalcira pri 900 °C. Za dobivanje rutila (crni ili crveno-smeđi mineral titanijevog dioksida) provodi se alkalna hidroliza titanijevog sulfata ili titanijevog tetraklorida uz dodavanje osnovnog kristala titanija. Ovom metodom dobiva se TiO<sub>2</sub> loše kvalitete te se koristi klorovodična metoda.

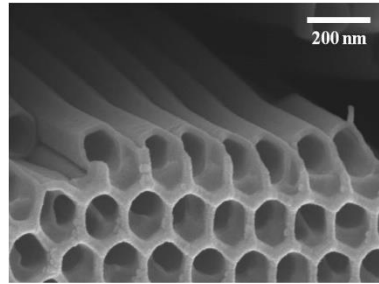
### ❖ Klorovodična metoda

Klorovodična metoda je dominantna metoda kod koje se koristi rutil, dobiven iz ilmenita koristeći Becher proces. Becher proces smanjuje željezni oksid ilmenita do metalnog željeza a onda redoks reakcijom metalno željezo do željezovog oksida izdvajajući TiO<sub>2</sub> kao sintetski rutil koji ima čistoću od 91-93%.

TiO<sub>2</sub> ima dobru kemijsku stabilnost, nije toksičan, niske je cijene. Zbog njegove dobre kompatibilnosti s ljudskim organizmom koristi se kao biomaterijal. Koristi se u katalitičkim reakcijama kao promotor, kao nosač metala i metalnih oksida, kao aditiv ili katalizator.

Ti-nanocijevi (slika 11) mogu se koristiti kao senzorski uređaji, solarne ćelije, pri čemu su bitna električna svojstva u cilju postizanja veće vodljivosti. U tu svrhu se u Ti-nanocijevi dodaju različiti kationi metala procesom kemijske sinteze. Dodavanjem kationa metala u Ti-nanocijevi one zadržavaju istu morfologiju i površinu, ali se znatno poboljšava

električna vodljivost. Moguće je dodavati različite metale ili kompozite u unutrašnjost nanocijevi ili na površinu u nanometarskim veličinama.<sup>13</sup>

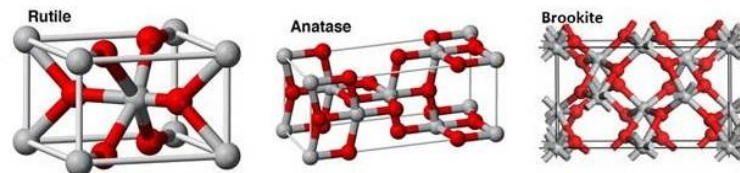


Slika 11. Prikaz Ti-nanocijevi

### 2.5.1. Kemijska struktura i svojstva TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> ima tri kristalne strukture (slika 12):

- ❖ Anataz
- ❖ Rutil
- ❖ Brukit



Slika 12. Kristalne strukture TiO<sub>2</sub><sup>14</sup>

Anatazni kristalni oblik TiO<sub>2</sub> ima veću aktivnost nego ostali oblici (brukit i rutil), najlakše se proizvodi te je time i najprikladniji za fotokatalitičke reakcije.

### 2.5.2. Sinteza i morfologija TiO<sub>2</sub>

Titanij se može pripremati kao prah, kristal ili kao tanki film. Prah i film se može dobiti iz kristalita veličine od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara. Valja napomenuti da su nano-kristali podložni agregaciji. Većina metoda vodi do dobivanja n-TiO<sub>2</sub> bez procesa deaglomeracije.

Tipične titanijeve nanocijevi sintetizirane su u kemijskoj otopini koristeći visoko koncentriranu alkalnu otopinu. Za dobivanje Ti-nanocijevi koristiti se prah TiO<sub>2</sub>, uključujući

anatas i rutil, njihova mješavina ili titanijev alkoksid . Sinteza se provodi pri tlaku od 0.1MPa, te temperaturi od 110°C. Površina Ti-nanocijevi je približno 300-350 m/g.<sup>13</sup>

Jedna od najznačajnijih metoda sinteze tankih filmova je metoda sa tekućom fazom <sup>13</sup> :

- ❖ **Proces taloženja**- koristi NaOH, NH<sub>4</sub>OH, ureu, koji se dodaju u svrhu kristalizacije oksida
- ❖ **Kemijska reakcija organskih tvari sa oksidima**- koristi alkohol, 1,4-butanol, toluen pri temperaturi ispod 250°C te pri niskom tlaku. Ove reakcije jako su važne za kontrolu same veličine kristala koji se žele dobiti.
- ❖ **Sol-gel metoda**- koristi se za sintezu tankih filmova, prašaka ili membrana, te ima više prednosti pred nekim industrijskim tehnikama jer je čistija metoda, i dobivaju se homogeniji filmovi. U cilju dobivanja filmova nano-strukture često se sol-gel postupak provodi u autoklavu. .
- ❖ **Mikroemulzijske metode**- mikroemulzija vode u ulju koristi se za sintezu nano-strukture. Kasnije se za pripremu n-TiO<sub>2</sub> počeo upotrebljavati ugljikov dioksid umjesto ulja.
- ❖ **Metoda sagorijevanja**- kroz par minuta postiže se temperatura od oko 650°C potrebna za kristalizaciju.
- ❖ **Elektrokemijska sinteza** – koristi se za izradu tankih filmova bolje nano-strukture.
- ❖ **Plinovita metoda**- za izradu tankih filmova iz plinovite faze, može biti:
  - **Kemijsko uklanjanje pare**- u industriji se ova metoda često koristi za izradu keramičkih filmova
  - **Fizikalno uklanjanje pare**- filmovi su dobiveni iz plinovite faze, ali bez prethodne kemijske transformacije

## 2.6. Tehnike toplinske analize

Toplinska analiza obuhvaća niz toplinskih tehnika koje ispituju svojstva materijala u funkciji temperature.

Podjela toplinskih tehnika:

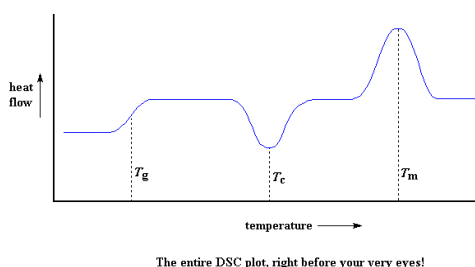
- ❖ Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)
- ❖ Diferencijalna termička analiza (DTA)
- ❖ Termogravimetrijska analiza (TGA)
- ❖ Dinamičko mehanička analiza (DMA)

- ❖ Termo mehanička analiza ( TMA)
- ❖ Dilatacija (DIL)

### 2.6.1 Diferencijalna pretzračna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika kod koje se mjeri razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Razlika toplinskog toka nastaje kao posljedica promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala ili topline tijekom transformacija kroz koje materijal prolazi tijekom zagrijavanja/hlađenja u kontroliranoj atmosferi. Mjerenje omogućuje kvantitativne i kvalitativne informacije o fizikalnim i kemijskim promjenama koje uključuju endotermne i egzotermne procese ili promjene toplinskog kapaciteta.

DSC analizom dobije se DSC krivulja iz koje se može odrediti staklište ( $T_g$ ), talište ( $T_m$ ), kristalište ( $T_c$ ), te postotak kristalnosti, toplinu taljenja, specifični toplinski kapacitet, oksidativnu/toplinsku stabilnost, brzinu i stupanj umreživanja, kinetiku reakcije te čistoću uzorka (slika 13).<sup>15</sup>



Slika 13. DSC krivulja<sup>16</sup>

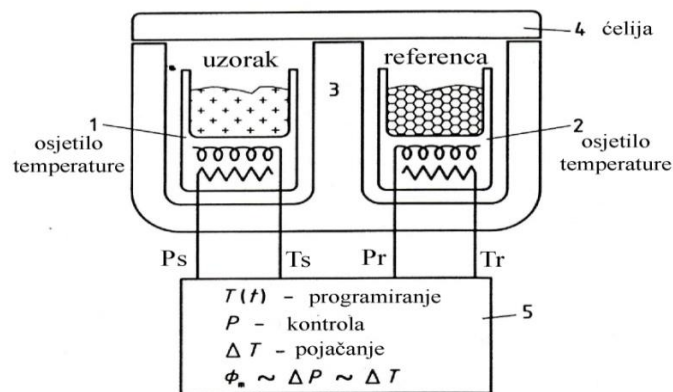
S obzirom na princip rada razlikuju se dva osnovna tipa DSC instrumenta:

- ❖ Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar,
- ❖ Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom,

#### 2.6.1.1. Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar

Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar sastoji se od pećnice unutar koje je smješten nosač za ispitivani i referentni (prazna Al posudica) uzorak. Obje pećnice zagrijavaju se zasebno svaka svojim grijačem. Uzorak se zagrijava kontroliranim temperaturnim programom, dok referentni dio nastoji pratiti zadani program. Ukoliko tijekom

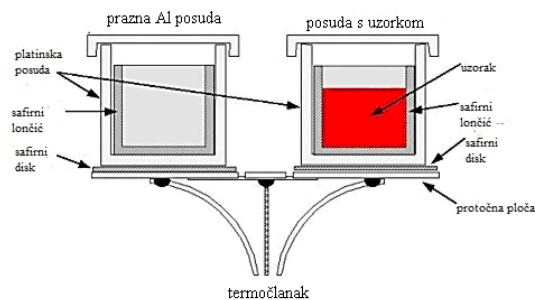
zagrijavanja materijal prolazi kroz faznu transformaciju za koju je potrebno dovesti toplinu uzorku (endotermna reakcija) ili se toplina oslobađa tijekom transformacije (egzotermna reakcija), dolazi do stvaranja temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala. Temperaturna razlika istovremeno je i mjerni signal i ulaz kontrolnog kruga kojom se kompenzira toplinski tok doveden ili odveden iz materijala, povećanjem ili sniženjem snage grijača. Kod ovog tipa DSC-a mjeri se kompenzacijska snaga grijača potrebna da se sustav održi u ravnoteži, koja je upravo proporcionalna mjerenoj promjeni energije u materijalu.



Slika 14. Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar

### 2.6.1.2. Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom

Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom ima jedan grijač kojim se povisuje temperatura u obje ćelije. Male promjene u temperaturi koje nastanu zbog endotermnih/egzotermnih utjecaja u uzorku bilježe se u funkciji programirane temperature. Površina ispod endotermnog ili egzotermnog pika proporcionalna je količini utrošene ili oslobođene topline.



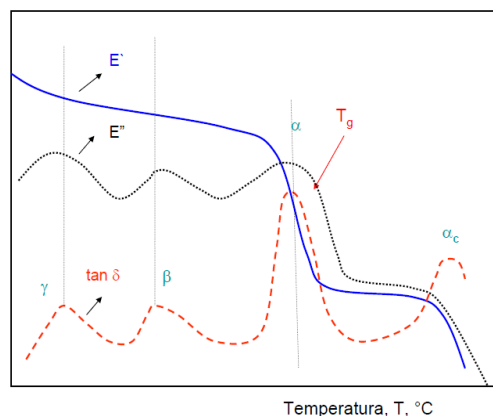
Slika 15. DSC s toplinskim tokom<sup>17</sup>



## 2.6.2 Dinamička mehanička analiza

Dinamičko mehanička analiza je tehnika kojom se prati deformacija materijala ovisno o temperaturi ili vremenu. Daje nam uvid u reološko ponašanje krutih polimernih materijala te opisuje njihovo dinamičko-mehaničko ponašanje. Instrument kojim provodimo ovu analizu zove se dinamičko mehanički analizator. Na njemu se uzorak mehanički deformira i mjeri odziv, tj. odgovor materijala. Deformacija je sinusoidalna i može biti u funkciji temperature ili vremena. Primjena ove tehnike je u određivanju viskoelastičnih svojstava, tj. modula, pokretljivosti makromolekula, i u razvoju odnosa struktura-morfologija. Zbog primjene, često su mehanička svojstva važnija od fizikalnih i kemijskih svojstava polimera

Krivulja modula gubitka,  $E''/T$ , pokazuje maksimume različite intenzivnosti, vezane uz relaksacije kinetičkih jedinica u polimeru. Maksimalnu intenzivnost pokazuje prijelaz vezan uz staklišta. Sekundarni relaksacijski prijelazi vezani uz gibanje manjih kinetičkih jedinica ( $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ ), manjih su inteziteta i javljaju se pri nižim temperaturama od staklišta. Kod kristalnih polimera, u području temperatura između staklišta i tališta, javlja se relaksacijski prijelaz vezan uz molekulska gibanja amorfni lanaca unutar kristalnih struktura.<sup>18</sup>



Slika 16. DMA spektar

Primarne viskoelastične funkcije su :

- ❖ Modul pohrane  $E'$  - vezan je uz svojstva elastične komponente i proporcionalan pohranjenoj energiji koja se pri periodičkoj deformaciji vraća kao mehanička energija
- ❖ Modul gubitka  $E''$  komponenta naprezanja vezana uz viskoznu komponentu te je proporcionalan izgubljenoj mehaničkoj energiji u obliku topline.
- ❖  $\text{tg}\delta$ -Kut faznog pomaka - omjer modula gubitka i modula pohrane, pokazatelj viskoelastičnosti materijala ( $\text{Tg}\delta = E''/E'$ )

Sekundarne viskoelastične funkcije su :

- ❖ puzanje
- ❖ oporavak

## 2.7. Toplinska stabilnost polimera

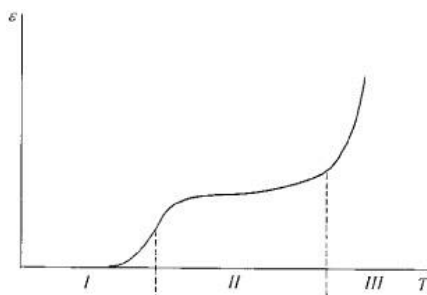
### 2.7.1. Proces toplinske razgradnje

Toplinska razgradnja polimera odvija se tipičnom lančanom reakcijom, mehanizmom slobodnih radikala, a sastav nastalih proizvoda izravno ovisi o njegovom kemijskom sastavu. U prvom stupnju te reakcije, inicijaciji, nastaju slobodni radikali, a reakcijom propagacije dolazi pretežno do pucanja primarnih veza uz znatno smanjenje molekulske mase. Reakcijom terminacije, slično kao u reakciji polimerizacije, dolazi do disproporcioniranja ili kombinacije dvaju radikala uz nastajanje monomera i kraćih ili duljih segmenata polimernih molekula. Sporednim reakcijama nastaju dvostruke veze, grananje i umreženost molekula.

Toplinska razgradnja polimera ubrzava se uz tvari koje lako stvaraju slobodne radikale, kao što su radikalni inicijatori, a usporava tvarima koje brzo reagiraju s nastalim radikalima. Smanjenje molekulske mase i odvajanje pokrajnih, funkcionalnih skupina u polimernim molekulama, nastaje pucanjem primarnih veza, pa proizlazi da je stabilnost polimera ovisna o njihovoj jakosti. Važi opće pravilo da povećana krutost molekula povećava postojanost prema toplinskoj i oksidacijskoj razgradnji.

Sama brzina, mehanizam i produkti toplinske razgradnje ovise o karakteristikama materijala i njegovoj kemijskoj strukturi..

Na slici 17 prikazana je tipična termomehanička krivulja razgradnje polimera, te iz nje vidimo da polimer prolazi kroz tri područja defromacijskih stanja.

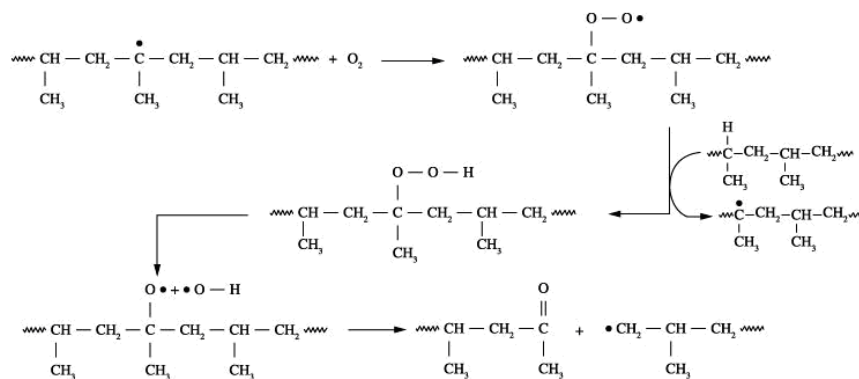


Slika 17. Termomehanička krivulja polimera<sup>19</sup>

U staklastom stanju (*I*) energija toplinskog gibanja nije dovoljno velika da bi se segmenti mogli svladati potencijalnu barijeru interakcije s drugim segmentima te su makromolekule „zamrznute“ u statičkoj konformaciji. U viskoelastičnom stanju (*II*) energija toplinskog gibanja segmenta je dovoljna za savladavanje potencijalne barijere pa makromolekule prelaze u konformacije istegnute u smjeru vanjske sile. Maksimalna viskoelastična deformacija ostvaruje se pri temperaturi pri kojoj su svi segmenti uključeni u promjene konformacija što se uočava kao plato termomehaničke krivulje u srednjem dijelu. U viskofluidnom stanju (*III*) pokretljivost segmenata je tako velika da dolazi do njihova gibanja u smjeru vanjske sile, što za posljedicu ima premještanje centara mase makromolekule u smjeru vanjske sile, a to je povrativa deformacija.<sup>20</sup>

### 2.7.2. Mehanizam toplinske razgradnje PP-a

Toplinska razgradnja uključuje inicijaciju, propagaciju, pucanje lanca i terminaciju. Na slici 18. prikazan je mehanizam razgradnje PP-a uz prisustvo kisika.



Slika 18. Mehanizam razgradnje polipropilena<sup>21</sup>

Radikal reagira s kisikom pri čemu dolazi do stvaranja peroksidradikala. Nastali peroksidradikal reagira s novom makromolekulom prilikom čega nastaju hidroperoksid ROOH i ugljikov radikal  $\cdot\text{R}$ . Vrijeme raspada ROOH je vrlo kratko, te se ROOH raspada na  $\cdot\text{RO}$  i  $\cdot\text{OH}$ . Oba radikala eliminiraju H iz polimerne molekule. Radikal ugljika reagira s kisikom tvoreći  $\cdot\text{ROO}$ , koji reagirajući s neizreagiranim olefinima istiskuje H iz alkila. Reakcijom peroksi radikala  $\cdot\text{ROO}$  s ugljikovim radikalom  $\cdot\text{R}$  nastaje ROOR. ROOR se raspada na dva alkoksi radikala  $\cdot\text{RO}$ . Reakcijom dva peroksi radikala  $\cdot\text{ROO}$  dolazi do terminacije lanaca polimernih molekula.<sup>22</sup>

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Materijali

Materijali koji su korišteni tijekom ovog ispitivanja :

- ❖ PP - Moplen 500N proizvođača Basell, MFI 12 (gustoća 0,9 g/cm<sup>3</sup>)
- ❖ PCL - proizvođača Aldrich Chemistry (molekulske mase 70 000 – 90 000)
- ❖ n-TiO<sub>2</sub> - (Aeroxide P25, Titania, Titanium dioxide  
(srednji promjer čestica 21 nm, gustoća 4,26 g/cm<sup>3</sup>)

#### 3.2. Priprava PP/PCL sa dodatkom i bez dodatka n-TiO<sub>2</sub>

U tablici 2 navedeni su ispitani uzorci i njihove oznake

Tablica 2. Ispitani uzorci i njihove oznake

Uzorci	PP (g)	PCL(g)	TiO <sub>2</sub> (g)
PP 100/0	100	-	-
PP/TiO <sub>2</sub> 100/5	95	-	5
PCL 100/0	-	100	-
PCL/TiO <sub>2</sub> 100/5	-	95	5
PP/PCL 80/20	80	20	-
PP/PCL/n-TiO <sub>2</sub> 80/20/5	76	19	5
PP/PCL 60/40	60	40	-
PP/PCL/n-TiO <sub>2</sub> 60/40/5	57	38	5
PP/PCL 50/50	50	50	-
PP/PCL/n-TiO <sub>2</sub> 50/50/5	47,5	47,5	5
PP/PCL 40/60	40	60	-
PP/PCL/n-TiO <sub>2</sub> 40/60/5	38	57	5
PP/PCL 20/80	20	80	-
PP/PCL/n-TiO <sub>2</sub> 20/80/5	19	76	5

Priredene su dvije serije PP/PCL mješavina na osnovu polikaprolaktona (PCL) trgovačkog naziva 2 – oxepanone homopolymer, 6 – caprolactone polymer (molekulske mase 70 000 – 90 000) proizvođača ALDRICH Chemistry i izotaktnog polipropilena (i-PP) , Moplen 500N proizvođača Basell, MFI 12 na 230°C, gustoće 0.9 g/cm<sup>3</sup> . Prva serija mješavina pripremljena je miješanjem PP i PCL-a u različitim omjerima, dok je druga serija PP/PCL mješavina pripremljena dodatkom 5 mas% nanopunila nTiO<sub>2</sub> (Aeroxide P25, Titania, Titanium dioxide), srednjeg promjera čestica 21 nm i gustoće 4,26 g cm<sup>-3</sup> uz iste omjere PP i PCL.

Mješavine PP/PCL i PP/PCL/nTiO<sub>2</sub> pripremljene su u dvopužnom laboratorijskom ekstruderu (Rondol 21mm LAB TWIN, slika 19). Postavljeno je pet temperaturnih zona; 170°C (zona 1), 180°C (zona 2), 180°C (zona 3), 200°C (zona 4), 200°C (zona 5) i 200°C na izlazu (diza) pri brzini od 60 okretaja/min. Nakon umješavanja provedeno je rezanje ekstrudata u granule iz kojih su se dobila ispitna tijela prešanjem granula u kalupu na hidrauličkoj preši Dake Model 44-226 (slika 20) pri temperaturi od 190 ° C.



Slika 19. Rondol 21mm LAB TWIN ekstruder



Slika 20. Hidraulička preša Dake Model 44-226

Nakon pripreme uzoraka provedena je karakterizacija na diferencijalnom pretražnom kalorimetru ( DSC analizator Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup> ) i dinamičko-mehaničnom analizatoru ( DMA 983, TA instrumenta).

### 3.3. Karakterizacija uzoraka

#### 3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva mješavina (talište ( $T_m$ ), kristalište ( $T_c$ ) i stupanj kristalizacije( $X_c$ )) određena su na DSC instrumentu Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup> (slika 21 ) u struji dušika. Uzorci ( 9,5-10,5mg) zagrijani su od 25°C do 120°C brzinom od 10°C/min i držani su na toj temperaturi 10 minuta da se zaboravi toplinska povijest uzorka u postupku pripreme. Uzorci su zatim ohlađeni na -100 brzinom od 10°C/min , nakon čega slijedi zagrijavanje od -100°C do 190°C. Iz drugog ciklusa dobivene su vrijednosti faznih prijelaza i entalpija . Hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom.



Slika 21. DSC instrument Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup>

#### 3.3.2. Dinamičko-mehanička analiza

Za mjerenje primarnih vikoelastičnih funkcija, modula pohrane  $E'$  i modula gubitka  $E''$  korišten je dinamičko- mehanički analizator DMA 983 čiji je proizvođač TA instruments (slika 22). Mjerenja se provode na konstantnoj frekvenciji od 1Hz, pri amplitudi od 0,2mm.

Brzina zagrijavanja je bila  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  , a temperaturno područje se kretalo od  $-100^{\circ}\text{C}$  do  $90^{\circ}\text{C}$ .  
Za hlađenje na niske temperature koristi se tekući dušik.



Slika 22. DMA 983, TA instrument<sup>23</sup>

## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. Rezultati dinamičke mehaničke analize

Dinamičkom mehaničkom analizom dobiven je modul gubitka ( $E''/T$ ) u ovisnosti o temperaturi za sve ispitane uzorke. Vrijednosti očitane iz maksimuma relaksacijskih krivulja unesene su u tablicu 3. Iz modula gubitka ( $E''$ ) očitano je staklište ( $T_g$ ) na osnovi kojega je određena kompatibilnost PP-a i PCL-a kao i utjecaj n-TiO<sub>2</sub> na pokretljivost amorfne faze PCL-a i PP-a.

Kod čistog PP javlja se staklište na 19,9 °C<sup>23</sup>,  $\gamma$  - relaksacijski maksimum (-19.2 °C) vezan za pokretanje metilenskih skupina u PP-u<sup>23</sup> i  $\alpha_c$  – relaksacijski maksimum na višim temperaturama (84.4 °C) vezan za amorfnu fazu u kristalnoj fazi PP-a<sup>24</sup>.

Dobivene vrijednosti za  $T_g$  PP-a pokazuju da se  $T_g$  PP/ TiO<sub>2</sub> kompozita snizuje za 5°C dodatkom 5mas% TiO<sub>2</sub> u odnosu na čisti PP. Sniženje  $T_g$ -a PP/ TiO<sub>2</sub> kompozita može se javiti uslijed interakcije između čestica TiO<sub>2</sub> i PP matrice. Interakcije između čestica punila i polimera smanjuju pokretljivost polimernog lanca. Vrijednost modula pohrane na 25°C raste dodatkom TiO<sub>2</sub> uslijed ojačavajućeg utjecaja TiO<sub>2</sub> koji se može javiti zbog specifičnih interakcija i nastajanja čvrste mreže s polimernom matricom.

Na temelju DMA krivulja čistog PCL-a i PCL/TiO<sub>2</sub> nanokompozita mogu se izdvojiti tri karakteristična područja:

a) područje staklastog stanja (ispod temperature staklastog prijelaza, tj.  $T < - 65$  °C). To područje karakterizira vrlo mala pokretljivost kinetičkih jedinica PCL-a, zbog čega modul pohrane postiže maksimalnu vrijednost;

b) viskoelastično područje (od temperature staklišta do temperature omekšavanja, odnosno  $-60$  °C  $< T < 60$  °C). Ovo područje karakterizira porast pokretljivosti kinetičkih jedinica PCL-a, uslijed čega dolazi do pada vrijednosti modula pohrane, a modul gubitka postiže maksimum;

c) područje viskoznog stanja (iznad temperature omekšavanja, tj.  $T > 60$  °C). Ovo područje karakteriziraju intenzivna gibanja kinetičkih jedinica PCL-a, što rezultira naglim padom modula pohrane.

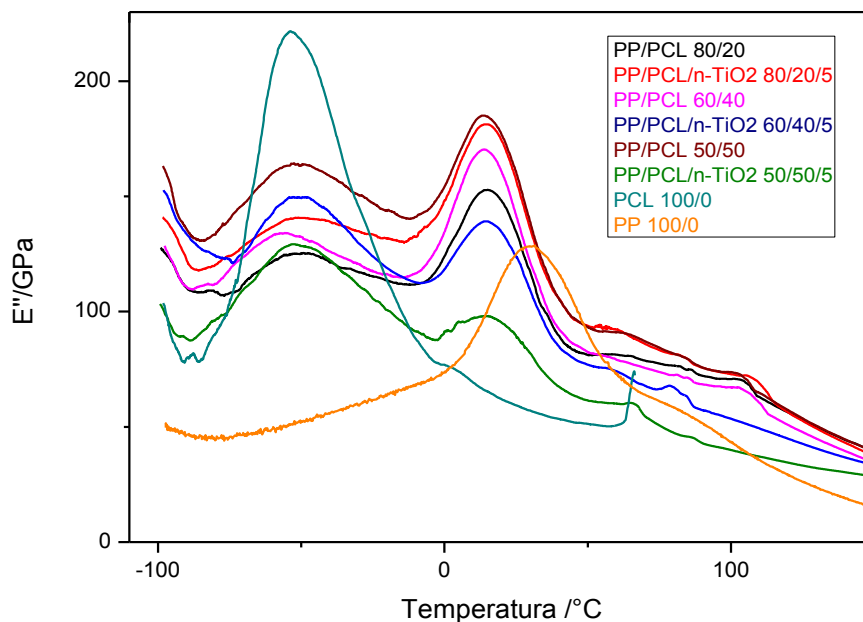
Iz krivulja modula gubitka (Slike 23 i 24) vidljivo je da se prijelaz iz staklastog u viskoelastično područje odvija u temperaturnom intervalu od - 80 °C do 20 °C, pri čemu temperatura maksimuma pika modula gubitka ( $T_g$ ) čistog PCL-a u području staklastog



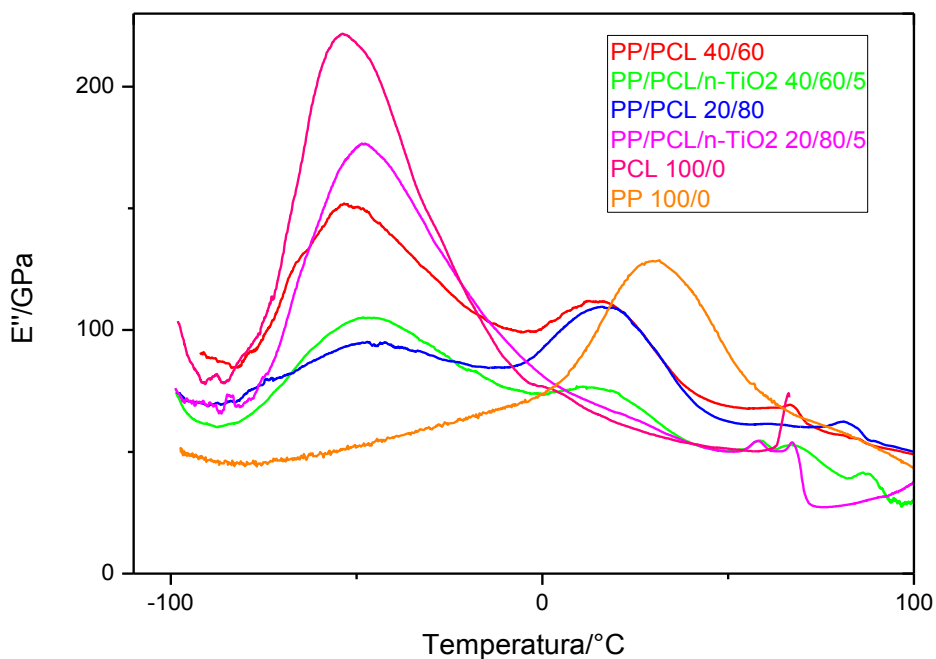
prijelaza, odnosno temperatura staklišta iznosi – 56,3 °C. Temperatura staklastog prijelaza te širina i visina pika modula gubitka u području staklastog prijelaza ovisni su o karakteristikama ispitivanog sustava: homogenosti, kristalnosti, pokretljivosti makromolekula, strukturi polimera, srednjoj molekulskoj masi, kompatibilnost i dr.

Dodatkom nTiO<sub>2</sub> dolazi do pomaka temperature maksimuma pika (odnosno staklišta) na višu temperaturu (-51,6°C). Na osnovi porasta T<sub>g</sub>-a može se zaključiti da dodatkom n TiO<sub>2</sub> dolazi do interakcije između PCL-a i TiO<sub>2</sub> čime se smanjuje pokretljivost amorfnih segmenata u PCL-u.<sup>25</sup>

Dodatkom PCL-a u PP , te povećanjem udjela PCL-a, staklišta PP-a ide na niže vrijednosti temperature, a PCL-a na više vrijednosti temperature u odnosu na čiste polimere. Dobivene promjene u pomaku staklišta ukazuju na djelomičnu mješljivost PP/PCL mješavina. Dodatkom nTiO<sub>2</sub> u mješavine istih udjela pomak staklišta pokazuje isti trend kao i kod mješavina bez dodatka nTiO<sub>2</sub>. U prisutnosti nTiO<sub>2</sub> dolazi do smanjene pokretljivosti polimernih lanaca. Kod mješavine PP/PCL/n-TiO<sub>2</sub> 20/80/5 nije dobiven relaksacijski maksimum vezan za PP razlog tome može biti premali udio PP-a ili mješljivost PP-a i PCL-a u ovim omjerima.



Slika 23. Krivulja modula gubitka u ovisnosti o temperaturi



Slika 24. Krivulja modula gubitka u ovisnosti o temperaturi

Tablica 3. Prikaz rezultata dobivenih DMA tehnikom

Uzorak	$T_g$ PP (°C)	$T_g$ PCL (°C)
PP 100/0	19,9	-
PP/nTiO <sub>2</sub> 100/5	15,4	-
PCL 100/0	-	-56,3
PCL/nTiO <sub>2</sub> 100/5	-	-51,6
PP/PCL 80/20	15,2	-49,2
PP/PCL-nTiO <sub>2</sub> 80/20/5	14,8	-50,2
PP/PCL 60/40	14,0	-52,8
PP/PCL/nTiO <sub>2</sub> 60/40/5	14,1	-52,8
PP/PCL 50/50	13,8	-49,2
PP/PCL/nTiO <sub>2</sub> 50/50/5	14,3	-51,8
PP/PCL 40/60	14,6	-53,4
PP/PCL/nTiO <sub>2</sub> 40/60/5	14,0	-46,6
PP/PCL 20/80	17,1	-45,5
PP/PCL/nTiO <sub>2</sub> 20/80/5	-	-47,9

## 4.2. Rezultati diferencijalno pretražne kalorimetrije

Za određivanje toplinskih svojstava mješavina PP/PCL sa dodatkom i bez dodatka n-TiO<sub>2</sub> primijenjena je DSC analiza. Iz DSC krivulja određeni su fazni prijelazi: staklišće (T<sub>g</sub>), talište (T<sub>m</sub>), kristalište (T<sub>c</sub>) te je izračunat stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ ). Ispitivani uzorci snimani su dvostrukim ciklusom zagrijavanja i hlađenja kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreme materijala. Fazni prijelazi kao i entalpije zagrijavanja i hlađenja određeni su iz drugog ciklusa zagrijavanja. Stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ ), čistog PP-a i PCL-a i istraživanih PP/PCL mješavina bez i s dodatkom nTiO<sub>2</sub> izračunat je prema izrazu (1):

$$\chi = \left( \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times \left( 1 - \frac{\% w_{TiO_2}}{100} \right)} \right) \times 100 \quad (1)$$

gdje je:

$\Delta H_m$  = specifična entalpija taljenja očitana iz rezultata DSC mjerenja

$\Delta H_m^0$  = specifična entalpija taljenja za 100% kristalan PP i PCL

$\% w_{nTiO_2}$  = maseni udio nTiO<sub>2</sub>

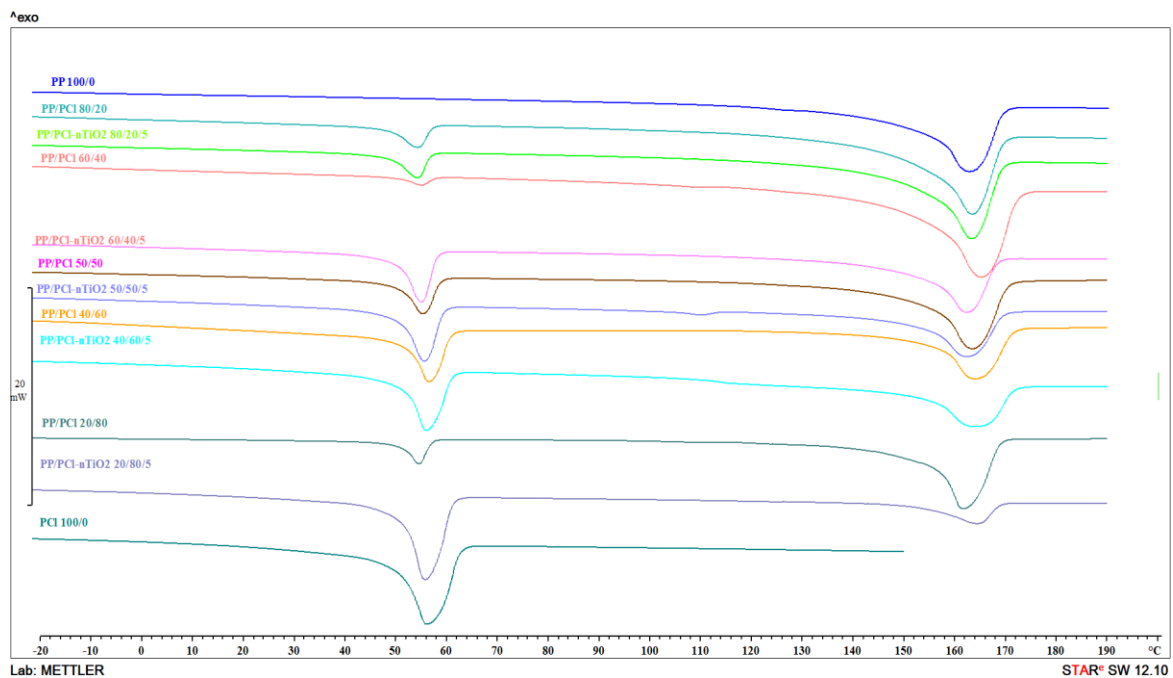
Specifična entalpija taljenja za PCL iznosi 142 J/g<sup>26,27</sup> dok specifična entalpija taljenja za PP iznosi 165 J/g<sup>28,29</sup>

Svojstva djelomično kristalnih polimera vezana su za stupanj kristalnosti i veličinu kristalita.<sup>30</sup> Iz tablice 4 vidljivo je da čisti PP ima talište na 162,3°C dok se u PP/nTiO<sub>2</sub> kompozitu vrijednost tališta nije značajnije promijenila dodatkom nTiO<sub>2</sub> to ukazuje da nTiO<sub>2</sub> čestice ne utječu na stabilnost PP-a. S druge strane kristalnost i stupanj kristalnosti se blago smanjuju uslijed polaganog rasta i stvaranja nepravilnih lamela u kristalnoj strukturi PP-a u prisutnosti čestica nTiO<sub>2</sub>.<sup>30</sup>

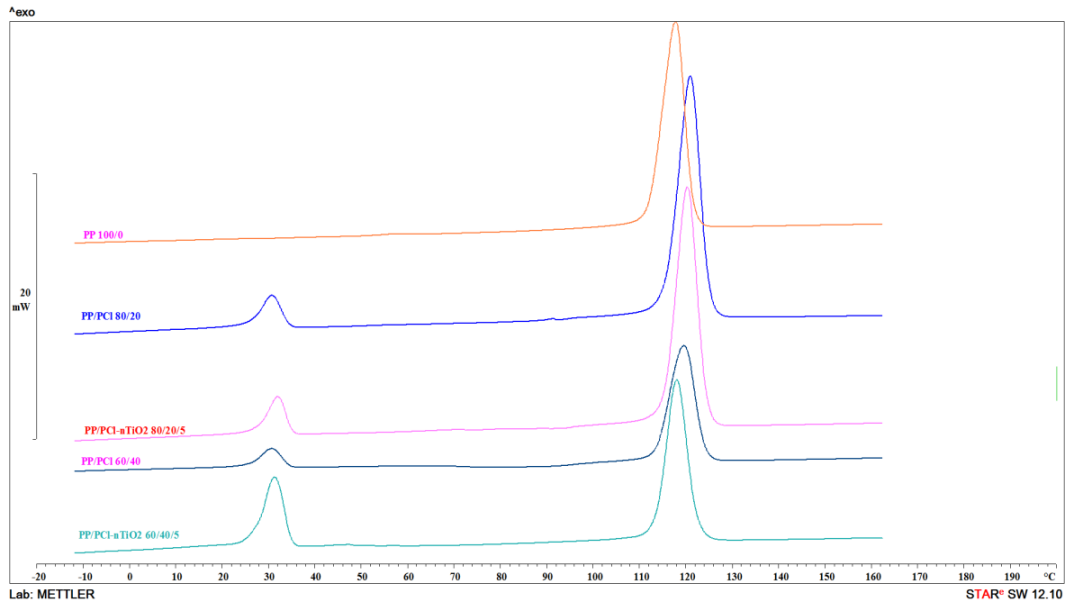
Iz rezultata DSC mjerenja za čisti PCL (tablica 4) vidljivo je da nije došlo do veće promjene tališta i kristališta dodatkom čestica nTiO<sub>2</sub>, međutim stupanj kristalnosti raste 14% za PCL/ nTiO<sub>2</sub> kompozit. Ovo povećanje stupnja kristalnosti PCL-a dodatkom nTiO<sub>2</sub> vezano je za njegov nukleacijski učinak.<sup>31</sup>

U tablici 4 prikazana su tališta ( $T_m$ ) i kristališta ( $T_c$ ) te promjene entalpije taljenja ( $\Delta H_m$ ) za PP i PCL iz kojih je izračunat stupanj kristalnosti mješavina PP/PCL bez dodatka i s dodatkom nTiO<sub>2</sub>. Navedeni parametri očitani su iz DSC krivulja zagrijavanja (slika 25 ) i hlađenja (slika 26 i 27 ) za različite udjele PP-a i PCL-a.

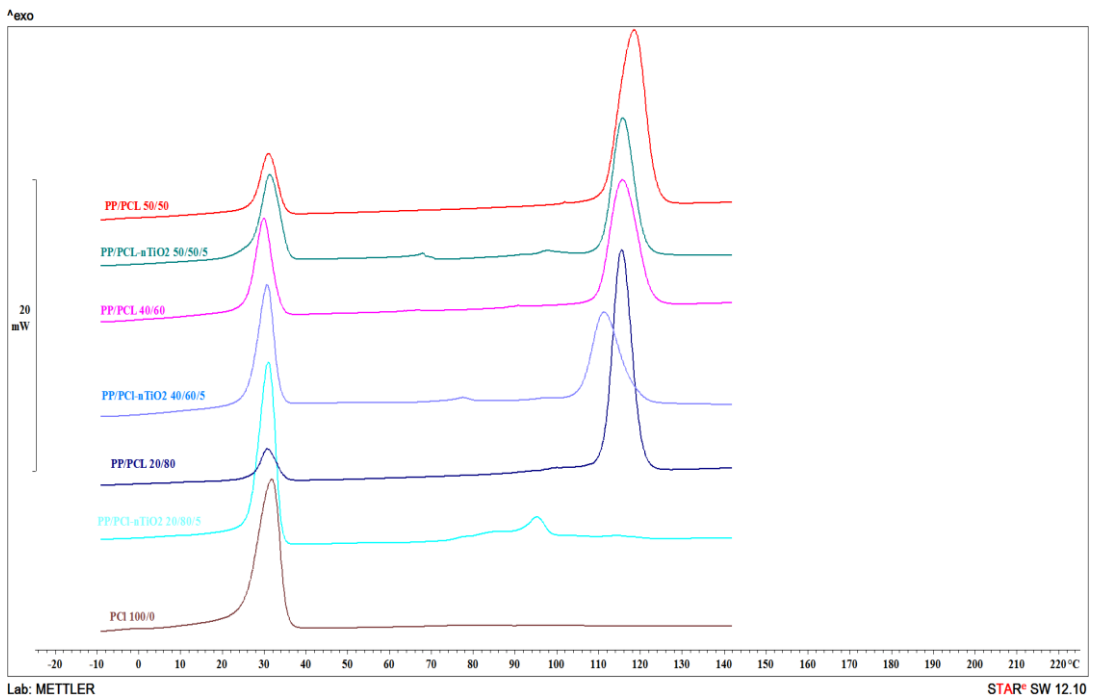
Na svim krivuljama zagrijavanja javljaju se dva endotermna prijelaza vezana za taljenje kristalne faze PP odnosno PCL-a. Ovo ukazuje da miješanjem PP i PCL-a nastaju nemješljive mješavine. Entalpija taljenja PP u PP/PCL mješavinama smanjuje se povećanjem udjela PCL-a dok entalpija taljenja PCL-a raste, ovaj rezultat je za očekivati s obzirom na udio polimera u mješavinama. Međutim dodatkom nTiO<sub>2</sub> entalpije taljenja PCL-a rastu dok se entalpije taljenja PP-a smanjuju. Rezultati dobiveni za stupanj kristalnosti pokazuju da dodatkom PCL-a i povećanjem njegovog udjela dolazi do smanjenja stupnja kristalnosti PP-a koji se dodatno smanjuje dodatkom nTiO<sub>2</sub> uslijed mogućih interakcija između PP i PCL-a. Povećanjem udjela PCL-a kao i dodatkom nTiO<sub>2</sub> u PP/PCL mješavinama dolazi do porasta stupnja kristalnosti PCL-a kao posljedica smještanja nTiO<sub>2</sub> u kristalnu fazu PCL-a i njegovog nukleacijskog djelovanja.



Slika 25. DSC krivulje zagrijavanja PP i PCL-a, te mješavine PP/PCL bez dodatka i sa dodatkom nTiO<sub>2</sub>



Slika 26. DSC krivulje hladenja PP i PCL-a, te mješavine PP/PCL i bez dodatka i sa dodatkom nTiO<sub>2</sub>



Slika 27. DSC krivulje hlađenja PP i PCL-a, te mješavine PP/PCL bez dodatka i sa dodatkom nTiO<sub>2</sub>

Tablica 4. Prikaz rezultata dobivenih DSC tehnikom

Uzorak	$T_{mPCL}$ (°C)	$T_{mPP}$ (°C)	$T_{cPCL}$ (°C)	$T_{cPP}$ (°C)	$\Delta H_{mPCL}$ (Jg <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{mPP}$ (Jg <sup>-1</sup> )	$\chi_{cPCL}$ (%)	$\chi_{cPP}$ (%)
PP 100/0	-	162,3	-	118,8	-	67,4	-	40,8
PP/nTiO <sub>2</sub> 100/5	-	161,8		116,8	-	64,7	-	41,3
PCL 100/0	55,5	-	32,5	-	46,6	-	32,8	-
PCL/nTiO <sub>2</sub> 100/5	57,5	-	29,9	-	58,1	-	43,07	-
PP/PCL 80/20	54,0	162,8	30,8	121,8	2,3	64,6	1,6	39,2
PP/PCL/nTiO <sub>2</sub> 80/20/5	54,0	162,8	32,5	120,9	7,6	58,1	5,7	37,1
PP/PCL 60/40	54,8	164,5	32,5	120,9	8,2	61,9	5,8	37,5
PP/PCL/nTiO <sub>2</sub> 60/40/5	54,7	161,9	31,4	118,7	18,6	39,7	13,8	25,4
PP/PCL 50/50	55,2	162,9	31,2	119,2	12,5	51,5	8,8	31,2
PP/PCL/nTiO <sub>2</sub> 50/50/5	55,2	161,9	31,5	116,2	23,1	32,5	17,2	20,7
PP/PCL 40/60	56,3	163,6	30,1	117,0	24,0	33,8	16,9	20,5
PP/PCL/nTiO <sub>2</sub> 40/60/5	55,5	163,6	31,0	96,6	28,3	32,7	20,9	20,9
PP/PCL 20/80	54,4	161,3	30,8	116,1	35,9	48,8	26,6	31,1
PP/PCL/nTiO <sub>2</sub> 20/80/5	55,3	164,1	31,3	95,5	41,1	11,8	30,5	7,5

## 5. Zaključak

- ❖ Dodatkom 5mas%  $\text{TiO}_2$  snizuje se  $T_g$  PP/  $\text{TiO}_2$  kompozita za  $5^\circ\text{C}$  u odnosu na čisti PP uslijed interakcije između čestica  $\text{TiO}_2$  i PP matrice
- ❖ Interakcije između punila i polimera smanjuju pokretljivost polimernog lanca
- ❖ Dodatkom PCL-a u PP, te povećanjem udjela PCL-a, staklište PP-a ide na niže, dok staklište PCL-a ide na više vrijednosti temperature u odnosu na čiste polimere, a promjene u pomaku staklišta ukazuju na djelomičnu mješljivost PP/PCL mješavina
- ❖ Dodatkom  $n\text{TiO}_2$  u mješavine istih udjela pomak staklišta pokazuje isti trend kao i kod mješavina bez dodatka  $n\text{TiO}_2$
- ❖ Dodatak  $n\text{TiO}_2$ , utječe na kristalnost i stupanj kristalnosti PP-a koji se smanjuju uslijed polaganog rasta i stvaranja nepravilnih lamela u kristalnoj strukturi PP-a
- ❖ Dodatkom  $n\text{TiO}_2$  u PCL dolazi do značajnog porasta stupnja kristalnosti u PCL/ $n\text{TiO}_2$  kompozitu, a to je vezano za nukleacijski učinak  $n\text{TiO}_2$
- ❖ Povećanjem udjela PCL-a smanjuju se entalpije taljenja PP-a , a PCL-a rastu, što je za očekivati s obzirom na udio polimera u mješavinama
- ❖ Povećanjem udjela PCL-a dolazi do smanjenja stupnja kristalnosti PP-a , a dodatkom  $n\text{TiO}_2$  stupanj kristalnosti se dodatno smanjuje uslijed mogućih interakcija između PP i PCL-a
- ❖ Dodatkom  $n\text{TiO}_2$  u PP/PCL mješavine dolazi do porasta stupnja kristalnosti PCL-a kao posljedica smještanja  $n\text{TiO}_2$  u kristalnu fazu PCL-a i njegovog nukleacijskog djelovanja

## 6. Literatura

1. Barić, G. Biorazgradljivi polimerni materijali 25(2004)4
2. Leja, K., Lewandowicz, G., Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers-a Review, Polish J. of Environ. Stud. Vol. 19, 2(2010), 255-266
3. Hrnjak-Murčić, Z. , Zbrinjavanje polimernog otpada, Podloga za predavanje iz kolegija „Polimeri i polimerizacijski procesi“, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije
4. [http://www.apinatbio.com/eng/immagini/big/chart\\_01.gif](http://www.apinatbio.com/eng/immagini/big/chart_01.gif)
5. Šprajcar, M., Horvat, P., Kržan, A., Biopolimeri in bioplastika – Plastika skladna z naravo, Kemijski inštitut, Ljubljana, 2012.
6. [http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/Designer/figure4as\\_2d.gif](http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/Designer/figure4as_2d.gif)
7. <http://pslc.ws/macrog/images/prop02.gif>
8. Hrnjak-Murčić, Z. , Materijali za predavanje iz kolegija „Polimeri i polimerizacijski procesi“ , Skripta PiPP, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
9. Erceg M., Kurta L., Kursan M., „Utjecaj recikliranja na toplinska svojstva i kinetiku toplinske razgradnje polipropilena“, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2011.
10. [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/d/d3/PCL\\_chemical\\_struct.svg/240px -PCL\\_chemical\\_struct.svg.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/d/d3/PCL_chemical_struct.svg/240px-PCL_chemical_struct.svg.png)
11. Woodruff, Maria A. and Hutmacher, Dietmar W. The return of a forgotten polymer : Polycaprolactone in the 21st century. Progress in Polymer Science 2 (2010) 83-85
12. Govorčin Bajsić E. , Materijali za predavanje iz kolegija „Struktura i svojstva materijala“ , Dinamička struktura polimera, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
13. Carp, O. , Husiman C.L. , Reller A. „Photoinduced reactivity of titanium dioxide“ . Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33–177
14. [https://pavemaintenance.wikispaces.com/file/view/TiO2\\_ball\\_and\\_stick.jpg/321232034/880x220/TiO2\\_ball\\_and\\_stick.jpg](https://pavemaintenance.wikispaces.com/file/view/TiO2_ball_and_stick.jpg/321232034/880x220/TiO2_ball_and_stick.jpg)
15. Govorčin Bajsić E. , Podloga za predavanje iz kolegija „Karakterizacija materijala“ , Toplinska analiza, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, 2015



16. <http://pslc.ws/macrog/images/dsc08.gif>
17. [https://biochembayern.files.wordpress.com/2013/03/therana\\_depository\\_measurementmethods\\_diffheatfluxscancalorimeter1.jpg](https://biochembayern.files.wordpress.com/2013/03/therana_depository_measurementmethods_diffheatfluxscancalorimeter1.jpg)
18. Govorčin Bajsić E. , Materijali za predavanje iz kolegija „Karakterizacija materijala“ , DMA analiza, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
19. [http://images.books24x7.com/bookimages/id\\_13534/fig76\\_01.jpg](http://images.books24x7.com/bookimages/id_13534/fig76_01.jpg)
20. Govorčin Bajsić E. , Materijali za predavanje iz kolegija „Struktura i svojstva materijala“ , Dinamička struktura polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
21. <http://www.scielo.br/img/revistas/po/2013nahead/aop1073f02.jpg>
22. Denq B., Chiu V., Lin K., „Kinetic model of thermal Degradation of Polymers for Nonisothermal Process“ , Institute of Materials Science and Engineering, National Taiwan University, Taiwan, Republic of China, 1996.
23. R. H. Boyd, Polymer, 26, 323 (1985).
24. M.Jaziri, N.Mnif, V.Massardier-Nageotte, H.Perier-Camby, Polym Eng. Sci., 47,1009 (2007).
25. Cui L., Tarte N. H., Woo S. I., Macromolecules, 42 (2009) 8649-8654.
26. Tsuji H, Ishizaka T., Porous biodegradable polyesters, 3a preparation of porous poly( $\epsilon$ -caprolactone) films from blends by selective enzymatic removal of poly(L-lactide), Macromol Biosci 2001;1:59-65
27. Crescenzi V, Manzini G, Galzolari G, Borri C, Thermodynamics of fusion of poly- $\beta$ -propiolactone and poly- $\epsilon$ -caprolactone. Comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains. Eur Polym J 1972;8:449-63
28. B.Wunderlich, Macromolecular Physics, Vol. 1, Crystal Structure, Morphology, Defects, Academic Press, New York (1973).
29. B.Wunderlich, Macromolecular Physics, Vol. 3, Crystal Melting, Academic Press, New York (1980).
30. Jiang-Ping He, Hua-Ming Li, Xia-Yu Wang, Yong Gao, European Polymer Journal, 2006,42,1128.
31. R. Dastjerdi, M.R.M. Mojtahedi and A.M. Shoshtari: Fibers Polym., 2008, 9, 727.

## **7. Životopis**

Rođena sam u Banja Luci 19.studenog 1992.godine. Svoje školovanje sam započela 1999.godine u Bjelovaru u IV. Osnovnoj školi Bjelovar . Upisala sam Srednju medicinsku školu 2007.godine u Bjelovaru (smjer : farmaceutski tehničar) koju sam završila 2011.godine. Nakon završetka srednje škole upisala sam studij Kemijskog inženjstva i materijala na Fakultetu kemijskog inženjstva i tehnologije. Stručnu praksu obavila sam u Plivi pod vodstvom mag. chem. Anite Kužić. Govorim engleski i njemački jezik.