

Priprema i karakterizacija polimernih mješavina na osnovi termoplastičnog poliuretana i polilaktida

Pintarić, Helena

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:462046>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Helena Pintarić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Helena Pintarić

**PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH
MJEŠAVINA NA OSNOVI TERMOPLASTIČNOG
POLIURETANA I POLILAKTIDA**

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Izv.prof.dr.sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Prof.dr.sc. Igor Sutlović, FKIT

Zagreb, srpanj 2021.

Zahvala

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Prije svega zahvaljujem se svojoj mentorici prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić na stručnom vodstvu, brojnim savjetima, trudu i uloženom vremenu za izradu ovog rada.

Hvala asistentici mag.ing.oecing. Ani Peršić na velikoj pomoći tijekom izrade rada i na svim korisnim savjetima.

Želim zahvaliti i svim svojim prijateljima koji su bili uz mene i ovo studentsko razdoblje činili jednostavnijim i zabavnijim.

Na poslijetku veliko hvala mojim roditeljima i braći na velikoj podršci i strpljenju tijekom studiranja jer bez vaše pomoći studiranje bi bilo vrlo teško.

~ Helena

SAŽETAK

U posljednje vrijeme polilaktid (PLA) privlači veliku pozornost kao potencijalna ekološka zamjena polimerima na bazi nafte. Njegovu primjenu najviše ograničava krhkost s malom otpornošću na udarce i mala fleksibilnost. Poboljšanje žilavosti PLA, može se postići termoplastičnim poliuretanom (TPU) visoke žilavosti pripremom PLA/TPU mješavina za široko područje primjene.

Cilj ovog rada bio je pripremiti i ispitati PLA/TPU mješavine. Istražen je utjecaj TPU-a na morfološku strukturu, kemijski sastav, toplinska i mehanička svojstva PLA/TPU mješavina primjenom pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM), infracrvene spektroskopije (FTIR), diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i mehaničke kidalice.

Polimerne mješavine PLA/TPU (80/20, 60/40, 50/50, 40/60 i 20/80) te čisti polimeri pripremljeni su u Brabender gnjetilici. Uzorci čistih polimera i mješavina dobiveni su prešanjem na hidrauličkoj preši.

Na temelju dobivenih rezultata TPU i PLA su kompatibilni. Pripremljene polimerne mješavine pokazuju djelomičnu mješljivost te se javljaju interakcije između ova dva polimera. Povećanjem udjela TPU-a dolazi do poboljšanja žilavosti, te smanjenja Young-ovog modula, prekidne čvrstoće i stupanja kristalnosti.

Ključne riječi: polimerne mješavine, polilaktid (PLA), termoplastični poliuretan (TPU), biorazgradljivost, toplinska svojstva, mehanička svojstva, morfologija

ABSTRACT

Recently, polylactide (PLA) has attracted much attention as a potential ecological replacement for petroleum-based polymers. Improving the toughness of PLA can be achieved with thermoplastic polyurethane (TPU) elastomer with a high toughness to prepare PLA/TPU blends suitable for a wide range of applications.

The aim of this work was to prepare and characterize the PLA/TPU blends. Morphology, chemical composition, thermal and mechanical properties of the PLA/TPU blends were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectra (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile test using universal testing machine.

PLA/TPU blends (80/20, 60/40, 50/50, 40/60 i 20/80) and pure polymers were prepared in a Brabender mixer. The specimenes of the neat polymers and their blends were molded in hydraulic press.

Based on the obtained results TPU and PLA are compatible. The prepared polymer blends are partially miscible because of the interactions between this two polymers. Increasing the TPU content increases toughness, while decrease the Young module, the tensile strength and degree of crystallinity.

Keywords: polymer blends, polylactide (PLA), thermoplastic polyurethane (TPU), biodegradability, thermal properties, mechanical properties, morphology

Sadržaj

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 2 |
| 2.1. Poliuretan (PU)..... | 2 |
| 2.1.1. Termoplastični poliuretan (TPU)..... | 4 |
| 2.2. Polilaktid (PLA) | 9 |
| 2.3. Polimerne mješavine | 16 |
| 2.3.1. Polimerne mješavine PLA i elastomera..... | 20 |
| 2.3.1.1. Polimerne mješavine TPU/PLA..... | 20 |
| 2.4. Karakterizacija polimernih materijala | 22 |
| 2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) | 22 |
| 2.4.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR – ATR) | 24 |
| 2.4.3. Mehanička svojstva | 25 |
| 2.4.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)..... | 26 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 28 |
| 3.1. Materijali | 28 |
| 3.2. Priprema polimernih mješavina..... | 28 |
| 3.3. Karakterizacija uzoraka..... | 29 |
| 3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) | 29 |
| 3.3.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR – ATR tehnika) | 30 |
| 3.3.3. Mehanička svojstva | 30 |
| 3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)..... | 31 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 32 |
| 4.1. Rezultati dobiveni diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) | 32 |
| 4.2. Rezultati dobiveni infracrvenom spektroskopijom (FTIR – ATR) | 40 |
| 4.3. Rezultati dobiveni ispitivanjem mehaničkih svojstava | 43 |
| 4.4. Rezultati dobiveni pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM)..... | 46 |
| 5. ZAKLJUČAK | 51 |
| 6. LITERATURA | 52 |
| 7. ŽIVOTOPIS | 56 |

1. UVOD

Upotreba polimernih mješavina u svakidašnjem životu vrlo je zastupljena jer se na relativno jednostavan način može razviti široki spektar mješavina različitih svojstava pogodnih za različite upotrebe. Upravo zbog tako prekomjerne upotrebe polimera i polimernih mješavina danas se susrećemo s velikim problemom onečišćenja okoliša zbog nekontroliranog odlaganja plastičnog otpada. Rješenje gomilanja plastičnog otpada nije jednostavno jer ne postoje adekvatni materijali koji bi zamijenili plastiku, a često se izbjegava reciklaža plastičnog otpada zbog neekonomičnosti tog postupka. Polimerne mješavine privlače pozornost znanstvenika kao idealni kandidati za razvoj novih materijala s biorazgradljivim svojstvima. Njihovom primjenom sudjeluje se u ostvarivanju ciljeva održivog razvoja i smanjuje se utjecaj na okoliš. Korištenje biorazgradljivih polimera i polimernih mješavina u ambalažne svrhe bilo bio od velikog značaja jer upravo ona često završi bačena u okoliš. Biorazgradljivi materijali, također, mogu i na druge načine direktno pozitivno utjecati na kvalitetu života, posebice na području medicine gdje se mogu ugraditi biorazgradljivi implantanti umjesto uobičajenih nerazgradljivih materijala.

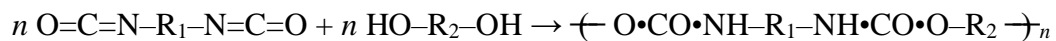
Zbog velike važnosti biorazgradljivih materijala u posljednje vrijeme, dobro je znati što pojam biorazgradnje podrazumijeva. Radi se o procesu razgradnje nekog materijala potaknutom enzimskim djelovanjem mikroorganizama jer oni taj materijal prepoznaju kao organsku strukturu i bogat izvor energije. Enzimi mikroorganizama izazivaju kemijsku reakciju polimera te dolazi do njihovog postupnog cijepanja. U posljednjem procesu biorazgradnje organske molekule su dovoljno male da uđu u stanice gdje se obično razlažu na vodu, ugljikov dioksid i biomasu u aerobnim uvjetima. Produkti razgradnje nisu otrovni i vrlo se često nalaze u prirodi ili u živom organizmu. Biorazgradnja se može ubrzati povišenjem temperature, vlage ili s prisutnošću kisika, a ovisi o morfologiji, topljivosti i molekulskoj masi proizvoda. Polimer se smatra biorazgradljivim ukoliko se razgradi barem 60% unutar 180 dana. [1]

Cilj ovog rada je razviti biorazgradljive polimerne mješavine na bazi PLA s različitim udjelom TPU-a i ispitati kako TPU utječe na svojstva polimernih mješavina. PLA posjeduje brojna dobra svojstva (biorazgradljivost, netoksičnost) koja se ne žele narušiti, već se želi poboljšati žilavost.

2. OPĆI DIO

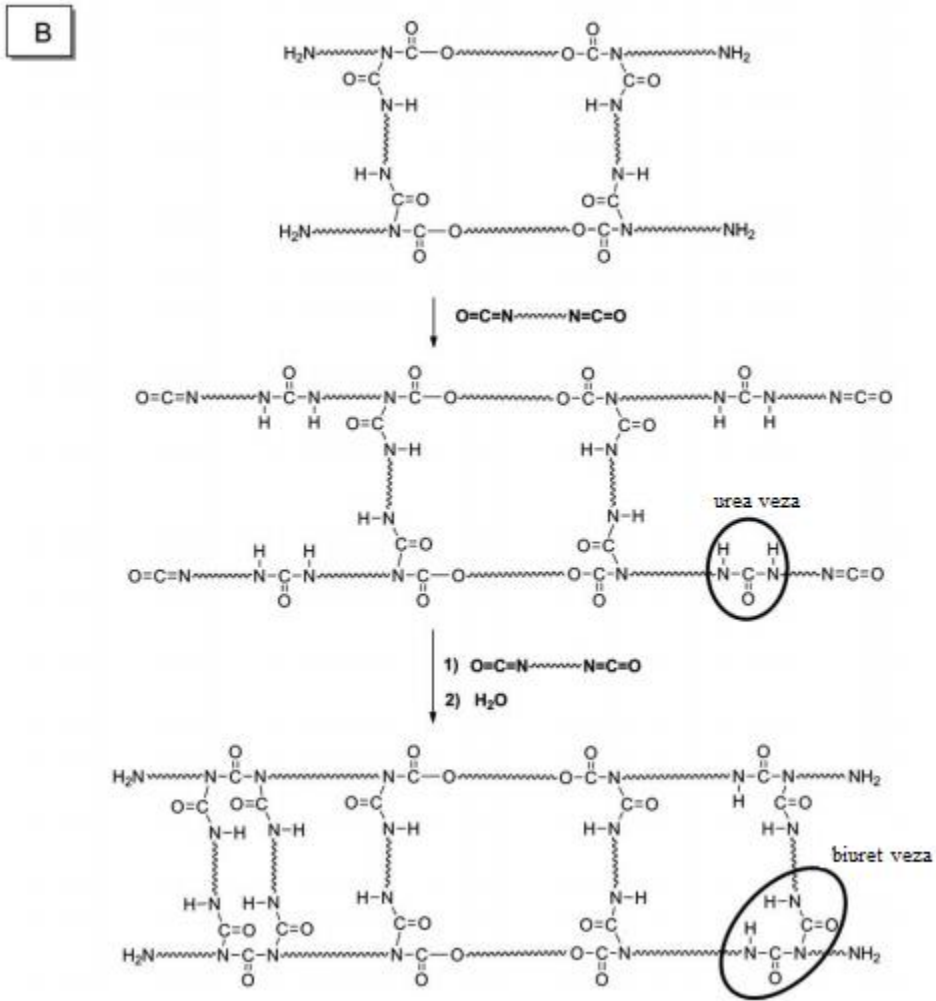
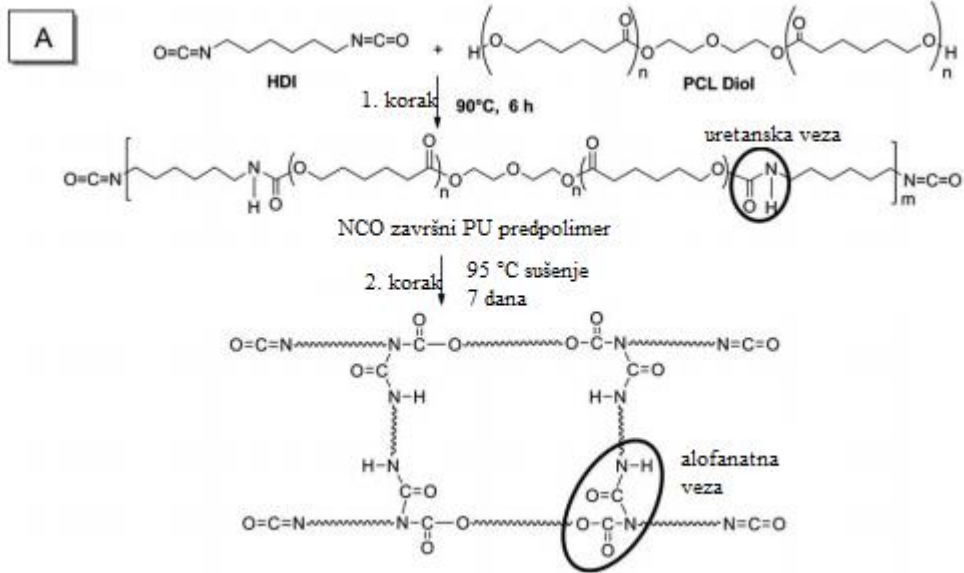
2.1. Poliuretani (PU)

Poliuretani su polimeri građeni od linearnih, razgranatih i umreženih makromolekula. U svom osnovnom polimernom lancu imaju karakteristične uretanske skupine ($\text{—NH—CO}\cdot\text{O—}$), a mogu sadržavati i neke druge dušikove skupine te makromolekule s esterski, eterskim i sličnim skupinama. Svojstva im se mogu mnogo razlikovati, ovisno o vrsti i broju monomernih jedinica od kojih su građeni. Ukoliko su proizvedeni od izocijanata i smjese niskomolekulnog i polimernog diola, građeni su od „tvrdih“ i „mekih“ segmenata koji čine blok-kopolimera. Promjenom omjera segmenata mogu činiti vrlo tvrde i čvrste materijale, odnosno elastomerne. Ukoliko se proizvedu od samo izocijanata i niskomolekulnih diola, nastali poliuretani će biti relativno male molekulske mase, ali međusobno povezani s velikim brojem vodikovih veza zbog kojih će imati visoko talište i dobra mehanička svojstva. Poliuretane su prvi puta sintetizirani 1937. godine, to je pošlo za rukom njemačkom kemičaru Ottu Bayeru Wurtzovom sintezom, odnosno stupnjevitom polimerizacijom diizocijanata i diola koja je i danas osnovna reakcija za njihovo dobivanje:



Poliuretani se mogu još dobiti i reakcijama lančanih polimerizacija, otvaranjem prstena cikličkih uretana i reakcijama polikondenzacije diamina i biskloroformata, ali se ti načini dobivanja koriste vrlo rijetko zbog kupih sirovina i složenosti postupka. [2, 3]

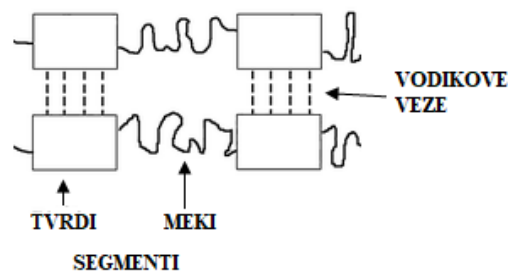
Na slici 1 nalazi se primjer dobivanja PU na osnovi PCL dvostupanjskim postupkom. U prvom stupnju je pripremljen pretpolimer s NCO funkcionalnom skupinom na krajevima lanca reakcijom HDI diizocijanata i PCL diola ili PCL triola uz omjer NCO i OH skupina 5:1. Reakcija je provedena na 90 °C u atmosferi dušika. U drugom stupnju se viskozni pretpolimer suši u vakuum sušioniku na 95 °C. Pritom je namjerno korišten diizocijanat u suvišku kako bi stvaranjem alofanatnih (slika 1a) i biuretskih veza (slika 1b) nastala trodimenzionalna mreža.



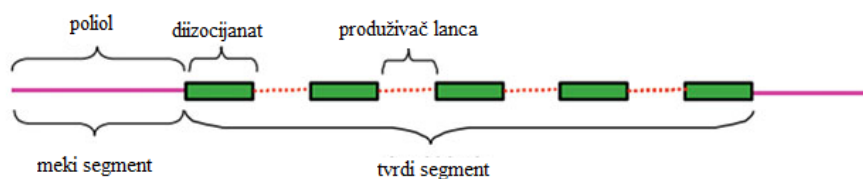
Slika 1. Sinteza PU uz nastajanje a) alofanatnih veza i b) urea i biuret veza.

2.1.1. Termoplastični poliuretlan (TPU)

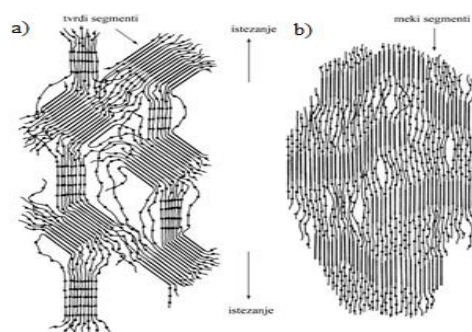
Termoplastični poliuretlan je specifičan dvofazni poliuretlan sastavljen od termodinamički nekompatibilnih tvrdih i mekih segmenata koji tvore blok-kopolimer (slika 2). Tvrde segmente u TPU čine diizocijanati i dioli niske molekulske mase (60 – 400) (produživači lanca) i koji mu zbog međusobnog povezivanja vodikovim vezama osiguravaju visok modul elastičnosti, tvrdoću i otpornost na kidanje. Mekani segmenti obično su visokomolekularni (600–4000) polieter ili poliesterski makroglikoli s velikom fleksibilnošću na sobnoj temperaturi, to su gibljive i savitljive molekule koje su odgovorne za fleksibilnost, elastičnost te kontrolu svojstava TPU-a pri niskim temperaturama (slika 3). Pri opterećenju i istežanju dolazi do orijentacije segmenata što doprinosi povećanju čvrstoće materijala (slika 4).



Slika 2. Shematski prikaz TPU blok -kopolimera.

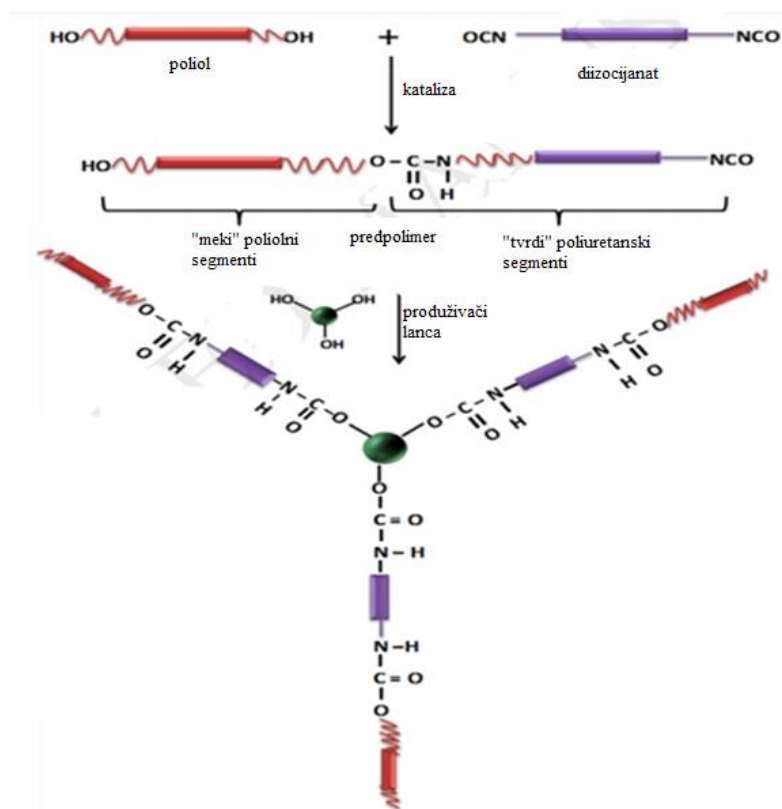


Slika 3. Shematski prikaz građe TPU lanca [4].



Slika 4. Shematski prikaz strukture TPU a) bez opterećenja b) pri izduženoj deformaciji [2].

Termoplastični poliuretani (TPU) su linearno, segmentirani kopolimeri koji se sastoje od naizmjeničnih tvrdih (HS) i mekih segmenata (SS). Tvrdi segment se sastoji od diizocijanata i kratkih molekula produživača lanca, kao što su dioli ili diamini koji su kruti i visoko polarni. Uslijed prisustva vodikovih veza u tvrdom segmentu dolazi do međumolekulnih interakcija između skupina uretan-urea. Vodikove veze unutar tvrdih segmenata u TPU-u djeluju kao pojačanje za slabu matricu mekog segmenta. S druge strane, meki segmenti su dugolančani dioli ili polioli, koji su fleksibilni i slabo polarni. Na slici 5. se nalazi općeniti prikaz dobivanja TPU s jasno označenim tvrdim i mekim segmentima. Svojstva TPU-a mogu znatno varirati ovisno o vrsti i omjeru mekog i tvrdog segmenta te o reakcijskim uvjetima. Razlika u svojstvima konačnog materijala ovisi o tipu poliola koriste li se poliesterski ili polieterski tip poliola. Stoga, kada je zahtjev da materijal ima što bolja mehanička svojstva te veću otpornost na toplinu i mineralna ulja, koriste se polioli na bazi poliestera. S druge strane, polieter polioli koriste se pri proizvodnji TPU-a od kojeg se očekuje dobra fleksibilnost i pri niskim temperaturama te otpornost na hidrolizu i mikrobiološku razgradnju. [2, 4, 5]



Slika 5. Shematski prikaz dobivanja TPU.

Struktura TPU-a, za razliku od umreženih PU materijala, omogućava mu taljenje i preoblikovanje, što ih čini pogodnijim za upotrebu u širokom području industrija, ali manje trajnim materijalima. Termoplastični poliuretani imaju izvrsnu kombinaciju svojstava poput visoke čvrstoće, visoke žilavosti, trajnosti, fleksibilnosti, biokompatibilnosti i biostabilnosti. Također su otporni na kidanje, udarce, ulja i kemikalije, zadržavaju dobra svojstva i pri niskim temperaturama te su otporni na vremenske uvjete. Ipak, u usporedbi s ostalim poliuretanima, nešto je mekši materijal i ima manju otpornost na abraziju i habanje. [6]

Zbog dobrih svojstava TPU ima široku primjenu u automobilskoj industriji, elektrotehnici, arhitekturi i medicini. Koristi se i pri izradi sportske opreme, za pakiranje hrane, izradu raznih brtva, crijeva i cijevi, filmova, izolacijskih prevlaka za žice i kablove, raznih kotačića i pogonskih remena, prevlaka tkanine za prsluke za spašavanje, čamce na napuhavanje, šatore te pri izradi obuće i zaštitne i vodootporne odjeće. (slika 6) [7,8]



Slika 6. Primjena TPU-a.

TPU ima vrlo široku primjenu u medicini, ali i veliki potencijal za daljnji razvoj. Primjenjuje se u kardiologiji, estetskoj kirurgiji, ginekologiji te kao medicinski potrošni materijal i dijelovi raznih medicinskih uređaja. Za primjena u kardiovaskularnom području najveću zapreku mogu stvarati mehanička svojstva. Zajedno s PE i silikonskom gumom TPU materijali se koriste kao izolacija elektroda pacemaker-a. Atraktivni su za tu upotrebu zbog

dobre kompatibilnosti, niskog koeficijenta trenja te čvrstoće na savijanje, a jedini problem, na čijem se rješavanju radi, je mogućnost nastajanja pukotina pod naponom. Mogu se koristiti i kao privremeni srčani zalisci prije nego što se postignu svi uvjeti za cjelokupnu transplantaciju, nisu skloni dugotrajnoj upotrebi zbog sklonosti pucanju i kalcifikaciji. Od medicinskog potrošnog materijala ističe se potencijal poliuretanskih katetera i krvnih vrećica. PU kateteri imaju odlična mehanička svojstva i njihova primjena značila bi veliki pomak u ovom području. Isto tako poliuretanske vrećice za pohranu krvi doimaju se kao izvrsna zamjena za PVC vrećice koje obično sadrže velike količine ftalata DEHP koji je štetan za ljudsko zdravlje i okoliš. Od TPU materijala izrađuju se i prezervativi koji su odlična alternativa prezervativima od lateksa za osobe alergične na lateks. Dakako, radi se o puno skupljem materijalu od lateksa zbog čega se ne očekuje da će ući u masovnu primjenu. Komercijalna upotreba kako poliuretanskih prezervativa, tako i katetera i vrećica za krv stagnira zbog visoke cijene, iako imaju bolja svojstva od trenutno korištenih proizvoda. S druge strane, u ortopediji i estetskoj kirurgiji glavni kriterij za odabir materijala nije cijena već njegova svojstva zbog čega TPU u ovom području ima veliki potencijal. Zacjeljivanje rana (kirurških, opekotina, trauma) je vrlo istraženo područje te zavoji i oblozi koji se koriste za tu namjenu moraju zadovoljiti neke kriterije poput zadržavanja vlage na području oko rane, toplinske izolacije, kompatibilnost s drugim materijalima te sposobnost apsorpcije tjelesnih izlučevina. Poliuretani su zbog svojih mehaničkih svojstava i svestranosti prikladni za takvu upotrebu, posebno u područjima gdje su nužni oblozi različitog dizajna i/ili strukture. Najčešće se koriste alifatski poliuretani. Vrlo je važno odabrati pogodan PU jer tijekom zacjeljivanja rana mogu doći u doticaj s različitim enzimima koji će izazvati njihovu razgradnju te treba voditi računa da potencijalni produkti razgradnje nisu toksični niti kancerogeni. Postoje i brojna druga istraživanja vezana uz mogućnosti upotrebe TPU-a poput implantanata, kontracepcijskih spužvica, krvožilnih proteza za trajnu implantaciju i slično, ali je potrebno provesti još puno istraživanja i dodatno razviti materijal kako bi bio pogodan za takve primjene. [5-8]

TPU nije stabilan u svim uvjetima, već neke vrste TPU-a u određenim okolnostima mogu podleći ubrzanoj razgradnji. Ona u nekim okolnostima, gdje je potreban stabilan materijal, može izazvati velike probleme, dok je negdje drugdje traženo svojstvo. Kod njegove *in vivo* upotrebe može doći do ozbiljnih problema zbog oslobađanja toksičnih spojeva u tijelu tijekom eventualne kemijske, hidrolitičke ili enzimske razgradnje, te kalcifikacije i oksidacije.

Postoje tri tipa biorazgradnje TPU-a: bakterijama, enzimima i gljivicama, a najosjetljiviji je na biorazgradnju pod utjecajem mikroorganizama. U prirodnim uvjetima nikad se ne javlja samostalno jedan tip jer se u nekom okolišu nikad ne nalazi samo jedna vrsta mikroorganizma, već oni svi zajedno sinergijski djeluju i povećavanju brzinu biorazgradnje. Početak biorazgradnje je potaknut fizikalnim čimbenicima poput hlađenja, zagrijavanja, sušenja i odmrzavanja koje uzrokuju mehaničko oštećenje na materijalu, a zatim dolazi do djelovanja i rasta mikroorganizama koji razgrađuju materijal na jednostavnije spojeve te se oslobađaju plinovi poput metana.

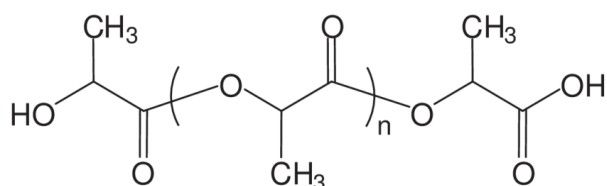
Glavni čimbenici koji utječu na biorazgradnju TPU-a su vrsta komponenata korištenih za njegovu sintezu te uvjeti okoline. Ugradnjom biorazgradljivih produživača lanaca, izocijanata, a posebno poliola dolazi do značajnog poboljšanja biorazgradnje. Udio, odnosno omjer tvrdih i mekih segmenata također je vrlo važan. Meki segmenti povećavaju fleksibilnost i smanjuju umrežavanje što omogućuje mikroorganizmima lakši prodor u strukturu zbog čega je TPU s većim sadržajem mekih segmenata razgradljiviji. Utjecaj na razgradnju ima i hidrofilnost. Stoga se često koriste hidrofilni polioli kako bi potakli biorazgradnju materijala kod kojih je ona poželjna.

Sve se više priča o negativnom utjecaju na okoliš konvencionalnih polimera, čije su sirovine dobivene iz fosilnih goriva stoga se provode brojna istraživanja kako bi se što prije potakla proizvodnja biorazgradljivih polimera i polimera iz biosnove. Iz istih razloga pokušavaju se uvesti sirovine iz biosnove za proizvodnju TPU-a. Biološki održivi poliuretani najčešće se proizvode korištenjem poliola i produživača lanaca iz biosnove. Takvom sintezom može se dobiti bio-TPU pri različitim temperaturama bez korištenja katalizatora, a svojstva mu najviše ovise o vrsti korištenog produživača lanca. Također, korištenje ugljikovog dioksida (CO₂) za proizvodnju poliola privlači pozornost jer bi takav način proizvodnje TPU-a puno manje utjecao na globalno zagrijavanje od konvencionalnog načina proizvodnje, a uz to mogu se postići i niži troškovi proizvodnje. Takav TPU, također, posjeduje odlična svojstva kao samostalan materijal i kao komponenta u mješavinama i kompozitima, ali je, nažalost, još uvijek slabo zastupljen u komercijalnoj upotrebi. [4]

2.2. Polilaktid (PLA)

Konvencionalni polimerni materijali izazivaju sve veću zabrinutost zbog njihove održivosti i utjecaja na okoliš što je potaknulo akademsku zajednicu i industriju na razvoj novih materijala. Uz nekoliko komercijalno dostupnih termoplastičnih biopolimera ili djelomično biopolimera, najviše se istaknuo polilaktid (PLA). On privlači sve veću pozornost u raznim područjima, poput proizvodnje ambalaže, tekstilne ili automobilske industrije, kao vrlo obećavajuća ekološka alternativa tradicionalnim polimerima na bazi nafte. Unatoč visokoj čvrstoći i modulu, krhkost mu znatno smanjuje mogućnost primjene u mnogim područjima. Posljednjih godina provode se brojna istraživanja kojima je cilj razviti PLA s poboljšanom žilavosti. Koriste se razni postupci poput plastificiranja, kopolimerizacije, dodavanje krutih punila ili miješanje s raznim fleksibilnim polimerima i gumama. Miješanje PLA s drugim polimerima je praktičan i ekonomičan način njegovog oplemenjivanja.

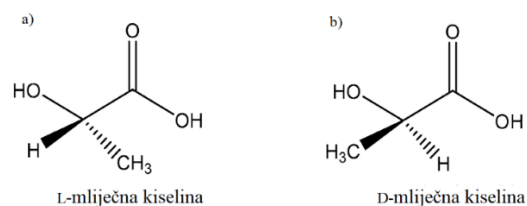
Polilaktid (slika 7) je najčešće korišten biorazgradljivi alifatski poliester. Osnovna građa mu je monomer mliječne kiseline. Izoliran je već u 18. stoljeću, dok je 1932. Carothers prvi sintetizirao polilaktid. Polikondenzirana mliječna kiselina je najprije dimerizacijom prevedena u laktid iz kojeg je zatim polimerizacijom otvaranjem prstena (ROP) sintetiziran polilaktid. Dobiveni PLA bio je male molekulske mase i loših mehaničkih svojstava. Kasnije je DuPont uspio razviti PLA većih molekulskih masa kojeg je i patentirao 1954. godine. [9]



Slika 7. Struktura polilaktida.

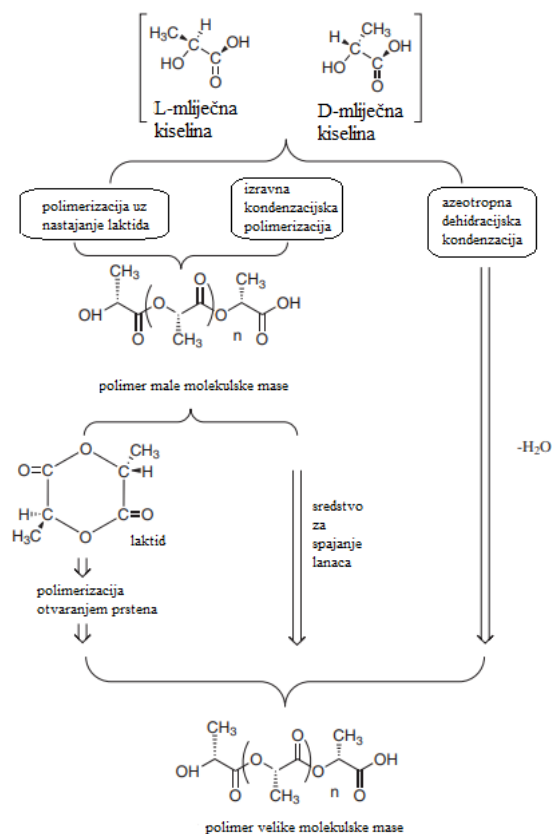
Mliječnu kiselinu (2-hidroksipropanska kiselina) u prirodi proizvode životinje, biljke i mikroorganizmi Također, može se proizvesti fermentacijom iz obnovljivih izvora, poput kukuruza, krumpira, melase šećerne trske ili šećerne repe ili iz kemikalija dobivenih petrokemijskim putem ili iz ugljena. Pojavljuje se u obliku optički aktivnih enantiomera (slika 8), odnosno kao njihova racemična, optički neaktivna smjesa. Mliječna kiselina nastala u životinjskom mišićnom tkivu je D-, a ona dobivena fermentacijom L-tipa. Polilaktid se javlja u obliku enantiomera L,L- (LTL), D,D- (LTD) i D,L-laktida (*mezo*-laktid, LTM), a iz *mezo*-laktida može nastati racemični LD-laktid (*rac*-laktid) vakuuskom destilacijom ili

kristalizacijom. [10-14]



Slika 8. Optički aktivne modifikacije mlječne kiseline: a) L- i b) D-mlječna kiselina [12].

Postoji tri metode (slika 9) koje se koriste za dobivanje PLA visoke molekulske mase, to su izravna kondenzacijska polimerizacija, azeotropna dehidracijska kondenzacija te polimerizacija uz nastajanje laktida, tj. polimerizacija otvaranjem prstena (ROP). Najčešće se koriste ROP i izravna kondenzacijska polimerizacija. Najveći problem tijekom sinteze PLA azeotropnom dehidracijskom kondenzacijom, uz korištenje štetnih diprotonske kiseline i glikola kao otapala, je prisutnost katalizatora. Oni se u velikoj mjeri mogu ukloniti bez razgradnje polimera, ali su toksični i nisu biorazgradljivi zbog čega mogu naštetiti ljudskom zdravlju pa se ne mogu koristiti u medicinske svrhe.



Slika 9. Shematski prikaz načina sinteze PLA. [11]

Izravna kondenzacijska polimerizacija može se podijeliti u dva koraka. Najprije se provodi dehidratijska kondenzacija hidroksilnih i karboksilnih skupina čime se dobivaju polimeri niske molekulske mase. Za idući korak i povećanje molekulske mase polimera reakcijskoj smjesi se moraju dodati sredstva za spajanje te ubrzanje esterifikacije. Oni doprinose spajanju niskomolekulskih polimernih lanaca u visokomolekulske. Međutim, sredstva za esterifikaciju i prisutne nečistoće ne mogu se razgraditi i toksični su zbog čega mogu uzrokovati neželjene posljedice ako se materijal koristi u medicini pa se uklanjaju pomoću trifosgena. Novim proizvođačima lanca mogu se zamijeniti sredstva za esterifikaciju, ali u sustavu i dalje ostaju opasne nečistoće. Ovaj proces je ekonomičan ukoliko se ne uzmu u obzir troškovi korištenih dodataka, odnosno osiguravanja sigurnosti zbog korištenja zapaljivih otapala.

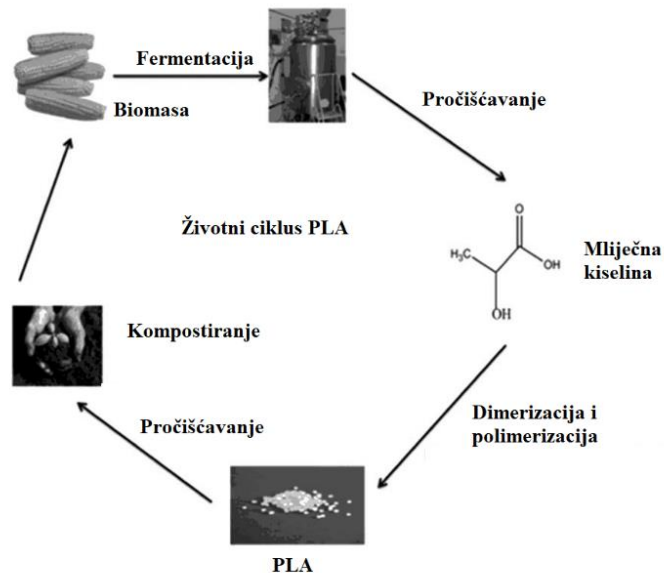
Polimerizacija otvaranjem lanca je polimerizacija kod koje dolazi do otvaranja cikličkog monomera pri čemu nastaje monomer koji nije prstenaste strukture ili sadrži manji broj prstenova od početne molekule. Sinteza polilaktida ROP metodom uključuje više koraka. Najprije se mliječna kiselina polikondenzira i nastaje polimliječna kiselina nakon čega slijedi njena depolimerizacija. Ona se provodi povišenjem temperature i sniženjem tlaka polikondenzacije te nastaje dehidrirani ciklički dimer, laktid (3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion) koji se još dodatno destilira. Laktid se zatim polimerizira otvaranjem lanca prilikom čega nastaje PLA velike molekulske mase. Tijekom ROP-a koriste se katalizatori, a ovisno o vrsti katalizatora polimerizacija prema mehanizmu može biti ionska, koordinacijska ili radikalska. Najčešće se kao vrlo djelotvorni katalizatori koriste spojevi kositra, ali su i vrlo toksični zbog čega se sve više potiče razvoj novih katalizatora, manje toksičnosti. ROP omogućava dobivanje PLA kontrolirane molekulske mase, a ovisno o odabiru početnih sirovina i uvjetima reakcije moguće je kontrolirati omjer i raspored L- i D- mera laktida u konačnom polimeru. [9, 11, 13, 14]

Na svojstva PLA utječu raspodjela molekulske mase, razgranatost te sadržaj i omjer enantiomera. To je termoplastičan materijal koji se iznad temperature taljenja ponaša kao klasičan fleksibilan dugolančani polimer. Ovisno o molekulskoj masi i sadržaju D-, L- i DL-laktida, polilaktid pri sobnoj temperaturi može biti amorfan, semikristalan odnosno kristalan. U usporedbi s nekim klasičnim polimerima poput polietilena (PE) ili polipropilena (PP), PLA posjeduje visok Young-ov modul elastičnosti te savojnu i vlačnu čvrstoću, međutim duktilnost i udarna čvrstoća su mu vrlo niski. Udarna čvrstoća raste s povećanjem kristaličnosti i molekulske mase. Navedena svojstva govore da se radi o čvrstom, ali i vrlo krutom materijalu.

Zbog loše žilavosti upotreba mu je ograničena te je primjenjiv kada se plastična deformacija zahtjeva tek pri vrlo velikim naprezanjima. Takva mehanička svojstva puno su izraženija kod semikristalnog PLA nego amorfno. Amorfno PLA talište iznosi oko 50 °C što je puno niže u usporedbi s kristalnim polilaktidima čije je talište oko 180 °C. Kristalni i kristalasti izotaktički homopolimeri PDLA, odnosno PLLA nastaju polimerizacijom optički aktivnih D-, odnosno L-laktida. Ukoliko dolazi do polimerizacije *mezo*- ili *rac*-laktida, nastaje amorfan PDLLA. Primjenom stereoselektivnih katalizatora moguće je potaknuti kristalizaciju *mezo*- ili *rac*-laktida te dobiti semikristalan polimer. Na takav način moguće je dobiti *mezo*-PLA čak i višeg tališta od tališta enantiomerno čistih polilaktida. Razlog tako visokoj temperaturi taljenja (višoj i za 50 °C od čistih enantiomera) je što istovremenom kristalizacijom D- i L-PLA dolazi do stvaranja stereokompleksa PLA. Do sniženja temperature taljenja i stupanja kristalnosti može doći uslijed slučajne kopolimerizacije jer ugradnja monomera u strukturu PLA ometa pravilno preslagivanje i kristalizaciju njenih segmenata. Kod visokih temperatura PLA nije stabiln jer dolazi do pucanja karbonilnih (C=O) veza. [9-10, 13-15]

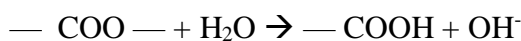
Topljivost PLA u otapalima ovisi o njegovoj molarnoj masi i stupnju kristalnosti. Dobra otapala za enantiomerno čisti PLA su klorirana i fluorirana organska otapala, dioksolan te dioksani i furani. Uz navedena otapala, *rac*- i *mezo*-PLA se otapaju i u mnogim drugim organskim otapalima poput acetona, piridina, THF-a, ksilena i etil acetata, dok su tipična neotapala za PLA voda, alkoholi i nesupstituirani ugljikovodici. [9-10] Barijerna svojstva su vrlo važna za PLA jer se koristi kao ambalažni materijal. Kod takve upotrebe važno je da materijal propušta što manje plinova kako ne bi došlo do starenja ili kvarenja proizvoda zapakiranih u ambalaži. Što je koeficijent propusnosti nekog plina kroz materijal niži, propusnost tog materijala je manja, odnosno barijerna svojstva su mu bolja. PLA, općenito, ima slična barijerna svojstva polistirenu (PS), bolja od polipropilena (PP) i polietilena (PE), a lošija od polietilentereftalata (PET). Koeficijent propusnosti CO₂, O₂, N₂, CH₄ i vodene pare mu je viši nego od PET-a, dok mu je u usporedbi s PS-om niži za sve navedene plinove osim za kisik. [11]

PLA je biorazgradljiv i biološki održiv polimer (slika 10). Na njegovu razgradnju utječu mnogi čimbenici uključujući vrijeme, temperaturu, pH (prisutnost kiselina i lužina), oblik i veličinu materijala, molekulsku masu i kemijsku strukturu polimera, orijentaciju polimernih lanaca, kristalnost, niskomolekulne nečistoće te prisutnost katalizatora. [12]



Slika 10. Životni ciklus PLA. [12]

Nije stabilan u prisutnosti vode, stoga najčešće dolazi do biorazgradnje u vlažnim uvjetima protolitičkom reakcijom hidrolize. Kristalnost ima veliki utjecaj na sposobnost hidrolitičke biorazgradnje, u pravilu što je veći udio kristalnog područja manja će biti sposobnost razgradnje polimera. Ipak, postoje iznimke kod PLLA i PLLA/PDLA mješavina gdje dolazi do ubrzane hidrolize u neutralnom mediju s povećanjem kristalnosti. Razlog tomu je što se, nakon kristalizacije PLLA, —OH i —COOH skupine mogu kondenzirati u amorfnom području između kristalnih područja. Razumijevanje te mogućnosti procjene i kontrole hidrolitičke razgradnje temeljni su za korištenje PLA kao medicinskog materijala, ali i za ostale svrhe jer je važno poznavati životni ciklus materijala kako bi se mogao koristiti za neke primjene. Hidroliza je u određenim okolnostima negativna, dok je u nekim drugima poželjno svojstvo. Hidrolitička razgradnja polimera izuzetno je nepoželjna tijekom prerade materijala ili njegovog skladištenja, ali je vrlo korisna u drugim primjenama te se upravo zbog ove karakteristike materijali od PLA koriste u medicinskim uređajima ili kao kompostabilni materijal za ambalažu. Do razgradnje PLA i drugih alifatskih poliesterata dolazi jer se njihove esterske skupine mogu hidrolitički razgraditi prema sljedećoj kemijskoj jednadžbi:



Kod polimera koji su građeni od samo jedne vrste monomera, položaj esterske skupine (na kraju ili unutar lanca) ne utječe na hidrolitičku razgradnju, već dolazi do nasumičnog cijepanja veza. S druge strane, esterske skupine na krajevima lanca PDLLA su podložnije hidrolizi od onih u

unutrašnjosti. Hidrolitičkoj razgradnji su podložniji amorfni dijelovi strukture jer su u usporedbi s kristalnim manje strukturno organizirani što omogućava lakšu difuziju vode. Stoga je razgradnja semikristalnog PLA sporija i odvija se u dva stupnja. Najprije dolazi do difuzije vode u amorfna područja, a kada se većina amorfnih područja razgradi započinje druga faza. Kod nje dolazi do hidrolize kristalnih domena i to od rubnih područja prema središtu. Mehanizam volumne erozije odvija se kada brzina hidrolitičke razgradnje nije puno brža od difuzije vode pa se razgradnja odvija homogeno, bez obzira na udaljenost od površine materijala. Taj mehanizam razgradnje može se podijeliti u tri stupnja. Prvi stupanj podrazumijeva početnu hidrataciju, odnosno adsorpciju vode. U drugom stupnju dolazi do postupnog smanjenja molekulske mase bez gubitka mase dok u trećem dolazi do gubitka mase stvaranjem i otapanjem oligo- i monomera topljivih u vodi. Do mehanizma površinske erozije dolazi kada je hidrolitička razgradnja površine materijala puno veća od brzine difuzije vode kroz isti materijal pa se razgradnja, naizgled, odvija samo na površini. Voda kod takvog mehanizma često sadrži katalitičke tvari poput lužina ili kiselina. [10, 11, 16]

PLA ima vrlo široku mogućnost upotrebe. Sve se više koristi kao ambalažni materijal za pakiranje hrane te u medicini. Sve veća potražnja za zdravom hranom te novi društveni i zakonodavni zahtjevi potakli su razvoj novih tehnologija pakiranja hrane. Razvijena je tzv. „aktivna“ ili „inteligentna“ ambalaža koja uz osnovnu namjenu sudjeluje u poboljšanju kvalitete pakiranog proizvoda. Dakle, kod aktivne ambalaže postižu se interakcije između hrane, ambalaže i okoliša kako bi se poboljšala zdravstvena ispravnost i kvaliteta upakirane hrane te produžio njen rok trajanja. Postoje razni oblici aktivne ambalaže koji sudjeluju u kontroli različitih pogoršanja ili problema s promjenom kvalitete hrane kao što je kontrola plinova unutar ambalaže (O_2 , CO_2 , C_2H_4), kontrola vlažnosti, dodavanje konzervansa i aroma, uklanjanje neugodnih mirisa i neželjenih tvari te kontrola mikrobiološke kontaminacije. Također, postoji i ambalaža s indikatorima vremena/temperature koji povećavaju sigurnost i kvalitetu upakirane hrane te produžuju njezin rok trajanja. Takva ambalaža može se proizvesti tako što se aktivno sredstvo dodaje u ambalažu u procesu proizvodnje ili se proizvode aktivni ambalažni materijali gdje je aktivno sredstvo sastavni dio polimernog materijala. Biopolimeri su dobra osnova aktivne ambalaže jer omogućavaju polagano oslobađanje i ugradnju aktivnih tvari u hranu pa tako i PLA ima veliki doprinos u razvoju takve ambalaže.

Razvijeni su PLA ambalažni materijali za kontrolu rasta mikroba i probleme s oksidacijom. Kako bi PLA ambalaža imala antimikrobno djelovanje na nju se mogu premazati ili se umiješati tijekom ekstruzije odnosno elektroispredanja razni antimikrobni agensi poput alil izotiocijanata (AIT), klor dioksida, nisina, iona srebra, propolisa i slično. Oni u interakciji s prehrambenim proizvodom ili okolnim prostorom uništavaju mikroorganizme, odnosno inhibiraju ih i smanjuju njihov rast. [10]

Već je spomenuto da se PLA često koristi u medicini, a takva primjena je moguća zbog dobre biokompatibilnosti, u suprotnom bi nastajale alergijske reakcije. Nusprodukti razgradnje PLA mogu se metabolizirati u ljudskom tijelu, nisu toksični te su bezopasni. Koristi se za prijenos i kontrolu ispuštanja lijekova, u tkivnom inženjerstvu, pomaže pri liječenju rana, kao ortopedska pomagala ili kao implantati, zamjena za oštećena tkiva. Kod prijenosa i ispuštanja lijekova razgradnja PLA omogućava produženo otpuštanje lijeka. Kontrolom brzine razgradnje PLA nosača moguće je osigurati dovoljnu količinu aktivne tvari u tijelu uz istovremeno smanjenje nuspojava.

Tkivno inženjerstvo je interdisciplinarno područje koje primjenjuje načela inženjerstva i prirodnih znanosti za razvoj funkcionalnih tkiva i organa pogodnih za regeneraciju, popravak i zamjenu oštećenih, bolesnih ili izgubljenih dijelova tijela. [17] Najprije je potrebno izolirati odgovarajuće stanice i osigurati njihovu dovoljnu količinu, zatim se određuje koji se biokompatibilni materijal može koristiti kao nosač ili kapsula za nasadivanje stanica te se on sintetizira i oblikuje. Na ili u materijal se nasaduju stanice održavajući njihovu funkciju i morfologiju te se naposljetku sve zajedno smješta na odgovarajuće *in vivo* mjesto. PLA se u cijelom ovom procesu koristi kao nosač na koji se nanose stanice te tako pomaže u stvaranju funkcionalnog tkiva.

Kod zbrinjavanja ozljeda PLA se često koristi u obliku kirurških šavova, a može služiti i za zacjeljivanje rana nakon vađenja zuba te sprečavanje postoperativne adhezije.

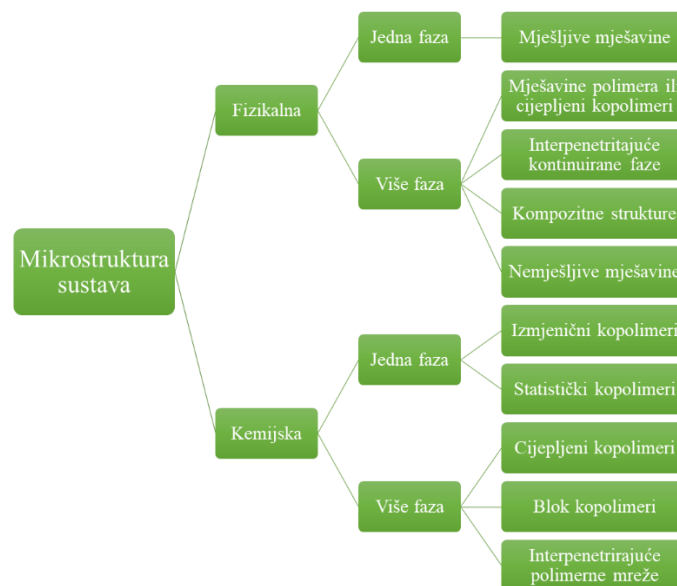
PLA korišten u ortopediji ima značajnu vrijednost jer se njegovim korištenjem može izbjeći operacija. Naime, u klasičnoj ortopediji za pričvršćivanje su se koristili vijci, igle, pločice i šavovi od titana koje je potrebno ukloniti operativnim zahvatom nakon zacjeljivanja, dok kod upotrebe PLA to nije potrebno zbog sposobnosti biorazgradnje. [10, 11, 13]

2.3. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine se dobivaju kako bi se dobio novi materijal poboljšanih svojstava ili kako bi se smanjili troškovi i/ili vrijeme proizvodnje. Nastaju miješanjem dvaju ili više polimera, donosno kopolimera. Prvi takav materijal patentirao je Thomas Hancock 1846. godine kada je razvio polimernu mješavinu prirodne gume (cis-1,4-poliizopren) i gutaperke (trans-1,4-izopren). Svojstva polimernih mješavina ovise o svojstvima komponenata, odnosno o morfologiji mješavina te o međudjelovanjima komponenata, a struktura o mješljivosti komponenata. Ukoliko su komponente potpuno nemješljive njihova struktura je heterogena, a svojstva loša, dok mješljivi polimeri stvaraju homogene mješavine. Kod preradbe polimera, svojstva njihovih mješavina su primarno kontrolirana mikrostrukturom sustava te ju je vrlo važno poznavati kako bi se mogao procijeniti utjecaj različitih preradbenih parametara. Cijena polimernih mješavina je vrlo važna i ponekad je jedan od glavnih razloga zašto se one razvijaju stoga je vrlo važno znati je procijeniti, ovisi o cijeni osnovnih polimernih komponenta i modifikatora te se može izračunati prema izrazu:

$$C = \sum_{i=1}^n w_i C_i + K$$

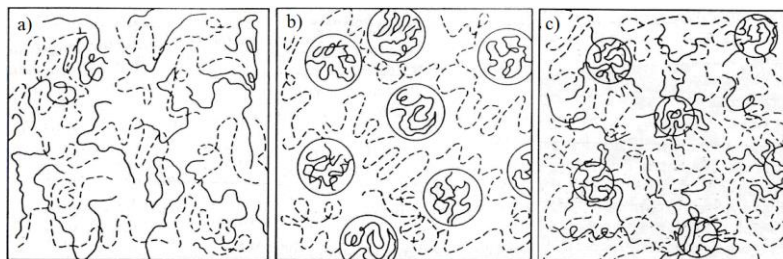
gdje su w_i i C_i maseni udio i cijena po kilogramu komponente i , a K cijena postupka umješavanja po kilogramu mješavine. Mikrostruktura moguće vrste polimernih sustava prikazana je na slici 11.



Slika 11. Shematski prikaz mikrostrukture sustava.

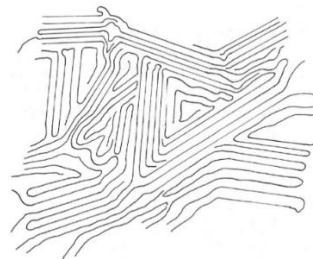
Do umješavanja polimera najčešće dolazi zbog potrebe za boljim mehaničkim svojstvima materijala, ali postoje i brojni drugi razlozi poput poboljšanja svojstva pomoću jeftinijeg polimera, razvoj materijala željenih svojstava, poboljšanje fizikalnih i mehaničkih svojstava u odnosu na svojstva čistih komponenata, prilagodba svojstava prema željama potrošača te industrijsko recikliranje. Postoji niz kriterija za pripremu polimernih mješavina. Oni glavni su postojanje definiranih željenih fizikalnih i kemijskih svojstava, definirati idealnu morfologiju, selektirati komponente za dobivanje mješavina odgovarajućih željenih svojstava, odrediti prednosti i nedostatke te mješljivost i metode kompatibilizacije, ispitati ekonomičnost i utjecaj na trajnost, oblikovanje i održavanje. Također je vrlo važno selektirati reološka svojstva (molarnu masu i parametre umješavanja) te udio pojedinih komponenti, količinu kompatibilizatora, tip deformacije i njen intenzitet, zatim odrediti metodu stabilizacije morfologije (kontrolirana brzina hlađenja, kristalizacija, kemijske reakcije, zračenja) te na kraju selektirati optimalne metode.

Kako bi parovi polimera tvorili mješljive mješavine mora između njih postojati interakcija dovoljna za savladavanje međumolekulske kohezijske sile pojedinog polimera. Privlačenje između polimera nastaje zbog interakcija funkcionalnih skupina jednog polimera s različitim funkcionalnim skupinama drugog polimera. Navedeni uvjeti su vrlo rijetko zadovoljeni zbog čega samo mali broj polimera međusobno pokazuje potpunu mješljivost. Nemješljivi polimeri se pri miješanju razdvajaju u dvije faze, pri čemu polimer kojeg je manje stvara diskontinuiranu fazu, a polimer koji je prisutan u većoj koncentraciji kontinuiranu. Njihova mehanička svojstva ovise o svojstvima polimera koji prevladava u mješavini, ali su lošija. Djelomično mješljivi parovi polimera mogu stvarati potpuno mješljive mješavine u slučajevima kada je jedan polimer prisutan u malim količinama. Do miješanja molekula dolazi na međupovršini djelomično mješljive dvofazne mješavine. Kod takvih mješavina se ipak primjećuje poboljšanje mehaničkih svojstava u odnosu na čiste komponente. (slika 12)



Slika 12. Shematski prikaz a) mješljive, b) nemješljive i c) djelomično mješljive polimerne mješavine.

Mješavine, kod kojih barem jedna komponenta ima kristalnu fazu, imaju složeniju strukturu od potpuno amorfne mješavine stoga im svojstva nisu određena samo mješljivošću već i morfologijom. Amorfna komponenta utječe na svojstva kristalne uključujući ukupnu kristalnost, kristalnu morfologiju, dimenziju i oblik kristala te na interakcije između amorfne i kristalne faze. Kod mješljivog sustava s amornom i kristalnom fazom (slika 13) mogu nastati tri tipa kristalne morfologije ovisno o položaju molekulskog lanca amorfne komponente. Prvi tip je interlamelarna struktura u kojoj se molekulski lanci amorfne komponente nalaze unutar lamelnog dijela kristalne komponente. Drugi tip se naziva interfibrilna struktura, kod nje je specifično što su molekulski lanci amorfne komponente smješteni u dio između lamelnih snopova u sferolitima. Posljednja je intersferolitna struktura gdje je amorfna komponenta smještena izvan sferolitnog dijela.



Slika 13. Shematski prikaz dvodimenzionalnog modela kristalno – amorfne strukture u polimeru.

Proces kristalizacije polimera u taljevini može se podijeliti na nukleaciju i rast kristala, a nukleacija može biti primarna i sekundarna. Kod primarne nukleacije nastaju centri kristalizacije (nukleusi) u taljevini homogeno ili heterogeno uslijed prisutnih nečistoća, ostatka kristalnog polimera koji se nije u potpunosti rastalio ili dispergiranih krutina. Nakon procesa nukleacije slijedi rast kristala gdje se stvaraju lamelarne kristalne strukture. Kristalizacija se tu ne zaustavlja već slijedi proces sekundarne nukleacije u kojem se povećava kristalnost i debljina lamelnih struktura. Razvoj i rast kristalnosti kontroliraju se stupnjem hlađenja koji se definira kao razlika ravnotežne temperature taljenja i temperature kristalnosti. Pravilnim slaganjem lamela hlađenjem taljevine najčešće nastaje sferolitna struktura. Stupanj rasta sferolita u dvokomponentnim potpuno mješljivim sustavima ovisi o energiji koja je vezana za prijenos makromolekulnih lanaca prema rastućim kristalima i o energetskej razini vezanoj uz stvaranje

sekundarnih nukleusa. Oba uvjeta ovise o molekularnim karakteristikama pojedinih komponenta, odnosno o parametrima sustava poput kristališta, staklišta, tališta i molekulne mase. Dodatkom amorfne faze dolazi do smanjenja stupnja rasta sferolita kristalne faze.

Miješanjem dolazi do prijenosa polimernih lanaca nastalih na međupovršini dvaju polimera sa svrhom dobivanja homogene mješavine. Razina homogenosti ovisi prirodno prisutnih komponenata i o načinu miješanja. Priprava polimernih mješavina može se provesti mehaničkim miješanjem, otapanjem u pogodnom otapalu, polimerizacijom i reaktivnim miješanjem. Od navedenih, mehaničko miješanje je ekonomski najisplativije. Važno je da je količina dispergirane faze optimalna s obzirom na konačnu primjenu. Pri preradbi polimernih mješavina nastaju promjene u njihovoj nadmolekulnoj strukturi. Promjene mogu biti strukturne koje nastaju uslijed orijentacije i na njih se može utjecati toplinskom obradom taline, zatim strukturne zbog nastajanja fibrilnih ili lamelnih oblika, a promjene se mogu javljati i kao preraspodjela komponenata mješavina zbog smičnog toka te mogu uzrokovati poteškoće kod prešanja. Ove promjene se često odvijaju istovremeno te mogu uzrokovati smanjenje raspodjele molekularnih masa mješavine i stvaranje razgranatih struktura.

Kod mehaničkog miješanja mješavina njihova svojstva uvelike ovise o brzini i temperaturi miješanja, često se dobivaju loše dispergirane mješavine, a homogenost se može postići tek nakon faze taljenja. Najpoznatiji postupci mehaničkog miješanja su ekstruzija i umješavanje u Brabender gnjetilici. Ekstruzija je kontinuirani proces koji se odvija u ekstruderu. Proces započinje zagrijavanjem materijala koji se zatim tali te pomoću pužnog vijka umješava pri različitim temperaturama i transportira do dize kroz koju se na kraju istiskuje ekstrudat. Umješavanje u Brabender gnjetilici je diskontinuirani proces. Nakon umješavanja smjesa se vadi iz komore, reže na manje dijelove te skladišti ili šalje na daljnje postupke obrade. Gnjetilica se sastoji od dvije povezane komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnim smjerovima s uskim međuprostorom uz stijenku. Stijenke i valjke zagrijavaju grijači smješteni u njima. Važni parametri kod ove vrste umješavanja su temperatura, brzina okretaja i vrijeme umješavanja, oni se mijenjaju ovisno o sastavu materijala. Temperatura smije biti tek blago viša od temperature taljenja materijala kako bi se izbjegla toplinska razgradnja. [18]

2.3.1. Polimerne mješavine PLA i elastomera

Kao što je već spomenuto, PLA je jedn od komercijalnih plastika na biološkoj osnovi, dobrih je svojstava i biorazgradljiv je zbog čega, u posljednje vrijeme, dobiva veliku pozornost. Najveća mana mu je krhkost s malom otpornošću na udarce i fleksibilnošću zbog kojih mu je primjena vrlo ograničena. Jedan od načina za rješavanje tog problema je miješanje s drugim polimerima. Provedena su brojna istraživanja u kojima se PLA miješao s alifatskim poliesterima, polietilen glikolom (PEG), polikaprolaktonom (PCL), polibutilen succinatom (PBS), celulozom, poli(3-hidroksioktanoatom) (P(OH)), polietilenom (PE) i drugim polimerima. Utvrđeno je da neke od tih mješavina nisu mješljive zbog čega imaju loša mehanička svojstva, a neke su značajno smanjile čvrstoću i Young-ov modul što isto tako nije poželjno. Stoga je potrebno pronaći idealan polimer mješljiv s PLA čija će mješavina imati poboljšanu, odnosno željenu žilavost, čvrstoću i Young-ov modul. Kopolimerizacijom PLA i elastomera dobivaju se puno bolja svojstva nego miješanjem, ali su troškovi miješanja puno niži te je sam postupak puno praktičniji zbog čega je taj postupak oplemenjivanja puno češći. Pokazalo se da mješavine PLA i elastomera daju dobra svojstva. Posebno su zanimljivi termoplastični elastomeri jer je njihova obradivost na povišenim temperaturama odgovaraju obradivosti plastomera, a fizikalna svojstva na radnoj temperaturi su jednaka svojstvima konvencionalnih elastomera. Ukoliko su dobro pomiješani s PLA povećavaju sposobnost apsorpcije energije loma krhkog polimera što rezultira poboljšanjem žilavosti materijala. Da bi elastomer tako djelovao na žilavost mora se dobro raspodijeliti u kontinuiranoj plastomernoj matrici i nalaziti u obliku malih sferičnih čestica, međufazna adhezija mora biti zadovoljavajuća, temperatura staklastog prijelaza najmanje 20 °C niža od temperature obrade, ne smije biti mješljiv s matricom te mora biti velike molekulske mase i toplinski stabilan kod temperature obrade. U posljednje vrijeme se ulažu veliki naponi u razvoj žilavijih PLA materijala. . [10,19]

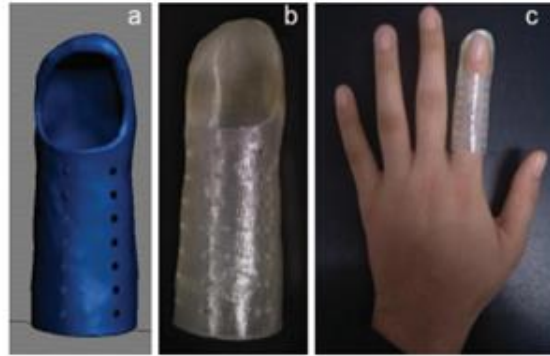
2.3.1.1. Polimerne mješavine TPU/PLA

Mješavine TPU i PLA izazvale su pozornost znanstvenika zbog mogućnosti primjene u medicini. Oba polimera su biokompatibilna i već se kao samostalni materijali koriste u medicini, a odobreni su i od FDA (američka Agencija za hranu i lijekove). Poznavajući njihovu kemijsku strukturu, postoji potencijal za postizanje dobre kompatibilnosti između njih. PLA u

svom osnovnom lancu ima esterske veze zbog čega je kompatibilan s mekim poliesterskim ili polieterskim segmentima TPU-a, a može stvarati i vodikove veze s karbamatima iz tvrdih segmenata te na taj način dodatno poboljšati interakcije između pojedinih faza. S obzirom da je za TPU poznata njegova fleksibilnost, čvrstoća i žilavost te otpornost na habanje, očekuje se da će umješavanjem s PLA doprinijeti poboljšanju tih svojstava u mješavini, a da će se biokompatibilnost i biorazgradljivost materijala zadržati. TPU/PLA mješavine pokazuju dva staklišta koja su pomaknuta jedno prema drugom u odnosu na čiste polimere što ukazuje na postojanje interakcija i djelomičnu mješljivost, dok se ostala svojstva mijenjaju ovisno o sadržaju pojedinih komponenata. [19,20]

Ova mješavina već ima svoju primjenu u medicini. Koristi se u tkivnom inženjerstvu, ali i u ortopediji. Tkivno inženjerstvo se najčešće odnosi na regeneraciju raznih oštećenih tkiva poput kože, kostiju, krvnih žila i živčanih kanala, a u posljednje vrijeme sve se više istražuju materijali za trodimenzionalne porozne nosače s prikladnim površinskim svojstvima koja podržavaju biološke aktivnost (adhezija stanica, proliferacija, migracija, diferencijacija) zasijanih i matičnih stanica. Biološke aktivnosti ovise o okolini izvanstanične matrice te uvjeti moraju odgovarati zahtjevima ciljanog tkiva. Optimalna veličina pora nosača tkiva za regeneraciju također je određena vrstom regeneriranog tkiva. Poroznost i mehanička svojstva su vrlo važna svojstva nosača te su međusobno povezani. Čisti PLA se za ovu primjenu može koristiti samo kao nosač za tvrda tkiva jer je krhak i posjeduje veliku čvrstoću. Stoga se razvijaju novi polimerni materijali na bazi PLA s podešenom mikrostrukturom te fizikalnim i kemijskim svojstvima koja odgovaraju za neku specifičnu primjenu. Mješavinama s TPU-om mogu se prilagođavati svojstva, ovisno o njegovom sadržaju, za širok spektar tkiva. [21]

U ortopediji ortoze imaju široku primjenu te se mogu koristiti za rehabilitaciju perifernih živaca, poboljšanje hoda osoba s oštećenom funkcijom donjih udova ili za optimizaciju potpore ekstremiteta. Iako je PLA razgradiv, biokompatibilan i dobrih svojstava, krhkost mu ograničava primjenu. Mješavina TPU/PLA korištena za pripremu ortoze prsta u spomenutom istraživanju sadržavala je 25% TPU-a (slika 14). Njegov dodatak imao je mali utjecaj na početnu temperaturu toplinske razgradnje, staklišta i temperaturu taljenja, vlačna čvrstoća ostala je jednaka, a žilavost se znatno poboljšala. TPU/PLA mješavina može se jednostavno ispisati na 3D pisaču, baš kao i čisti PLA. Time je omogućena izrada ortoza dizajna prilagođenog potrebama korisnika i željenih svojstava. [22]



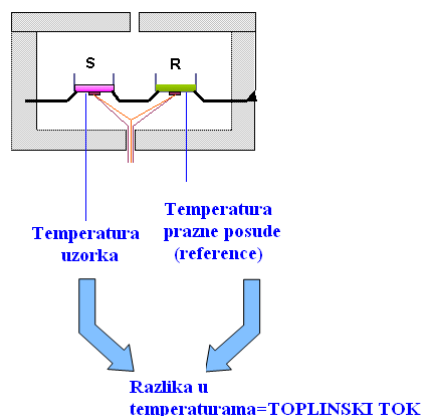
Slika 14. a)model ortoze prsta,b) printana ortoza prsta i c) primjena ortoze na prstu. [22]

2.4. Karakterizacija polimernih materijala

Karakterizacija materijala omogućuje određivanje kvalitete materijala, praćenje proizvodnih procesa te istraživanje i razvoj novih materijala. Njome se opisuju polimeri i polimerni materijali prema kemijskom sastavu, strukturnoj građi polimernog lanca, veličini i raspodjeli molekulskih masa, amorfности, odnosno kristaličnosti, topljivosti te morfologiji. Način pripreme uzorka za pojedinu metodu ovisi o vrsti materijala (krutina, praškasti uzorak, otopina, film.). Metode karakterizacije su normirane i detaljno opisane u normama, jedino u slučaju karakterizacije novih materijala uvjeti norme ne moraju biti zadovoljeni, s obzirom da se ne radi o standardnim materijalima već onima u razvoju. [23]

2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

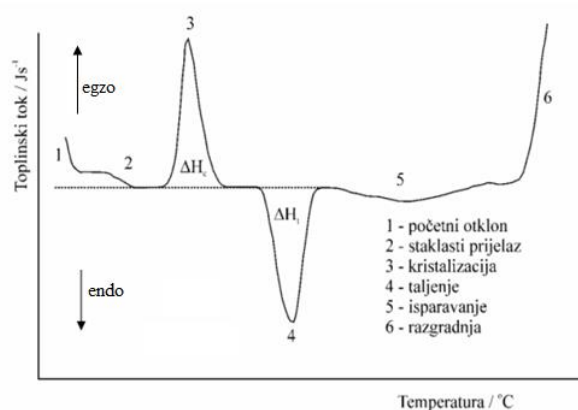
Diferencijalna pretražna kalorimetrija mjeri razliku toplinskog toka ispitivanog i referentnog materijala u funkciji vremena ili temperature. Obično se radi tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu (ciklusi zagrijavanja i hlađenja uz konstantnu brzinu promjene temperature) i atmosferi (inertni dušik ili helij), a ta razlika je prikazana kao DSC signal.



Slika 15. Shema DSC komore.

Princip rada DSC uređaja: na jedan grijač unutar komore postavlja se Al-posudica s uzorkom, a na drugi prazna, referentna Al-posudica što je prikazano na slici 15. Temperature posudica tijekom provođenja analize moraju biti jednake. S obzirom da je posudici s uzorkom potrebno dovesti više energije nego praznoj da bi bile na jednakoj temperaturi stvara se razlika u količini razvijene topline između dviju posudica, odnosno razlika u toplinskim tokovima. Upravo je ona mjerna veličina koju uređaj očitava i prikazuje na DSC krivulji. (slika 16)

Zagrijavanjem i hlađenjem uzoraka pojavljuju se toplinski prijelazi što rezultira endotermnom, odnosno egzotermnom promjenom. Razlika u toplinskom toku registrira se kao pik na DSC krivulji, a ta vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorbacije ili oslobađanja energije u uzorku. Ovom tehnikom mogu se odrediti specifični toplinski kapacitet (C_p), promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (ΔC_p), temperature faznih prijelaza poput tališta (T_t), staklišta (T_g), i kristališta (T_c), topline faznih prijelaza (toplina kristalizacije (ΔH_c) i taljenja (ΔH_t)), te podatci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji, razgradnji). [24]



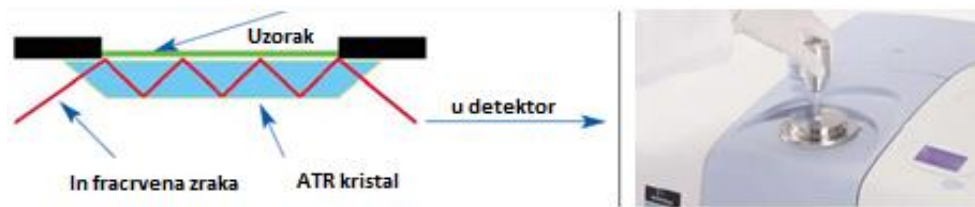
Slika 16. Opća DSC krivulja

2.4.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR – ATR)

Jedna od najraširenijih tehnika infracrvene spektroskopije je prigušena totalna refleksija (engl. attenuated total reflection, ATR) koja zahtijeva malu ili nikakvu pripremu uzorka. Uzorak se stavlja na senzorni element, optički gusti kristal čiji je indeks loma značajno veći od indeksa loma uzorka kako bi se postigla unutarnja refleksija.

Infracrvena spektroskopija je kvantitativna i nedestruktivna tehnika koja daje informaciju o kemijskom sastavu, strukturi i konformaciji. Omogućuje karakterizaciju polimera u krutom ili tekućem stanju. Osjetljiva je na funkcionalne skupina, za razliku od drugih tehnika koje su većinom osjetljive na elemente. One se obično apsorbiraju na otprilike istoj frekvenciji, bez obzira na molekule u kojima se nalaze.

Princip rada FTIR spektroskopije (Fourier – transformacijske infracrvene spektroskopije) (slika 17): izvor zračenja emitira infracrveno zračenje fokusirano na interferometar. Zraka prolazi kroz uzorak smješten između razlagača i detektor, uzorak apsorbira neke frekvencije te signal ulazi u detektor interferometar. Pomicanjem pomičnog zrcala sljedeće zrake sadrže druge setove frekvencija zbog valne interferencije zraka iz pomičnog zrcala. Nastaje interferogram koji se obrađuje Fourierovim transformacijama te se dobiva FTIR spektar. Korištenjem prigušene totalne refleksije (FTIR – ATR) moguće je stvarati mape i dubine profila raspodjele funkcionalnih skupina na površini ili u masi uzorka. Moguće ju je koristiti kada je uzorak relativno mekan i s niskim indeksom loma. Kod ove tehnike uzorak se stavlja u bliski kontakt s prizmom s relativno visokog indeksa loma (silicij, germanij), a infracrveno zračenje se reflektira od međupovršine prizma-uzorak. Reflektivnost međupovršine prizma-uzorak je potpuna tako dugo dok je ulazni kut veći od kritičnog kuta i dok uzorak ne apsorbira. Na valnoj duljini na kojoj uzorak apsorbira, reflektivnost je prigušena ili manja od potpune. Na taj način se može dobiti apsorpcijski ATR spektar sličan transmisijsko IR spektru. [25]

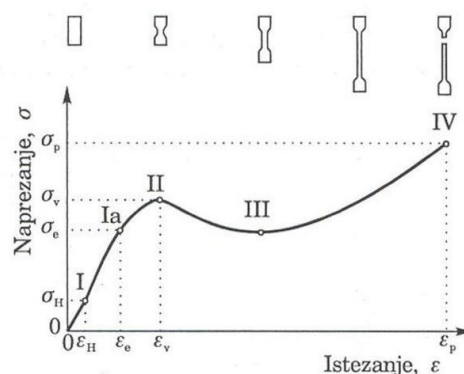


Slika 17. Shema principa rada FTIR-ATR-a.

2.4.3. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva opisuju ponašanje materijala pod utjecajem nekog oblika mehaničkog napreznja. Ona u polimernim materijalima ovise o kemijskoj prirodi, strukturi njihovih makromolekula (molekulska masa i njena raspodjela, stupanj kristalnosti ili umreženosti), te o dodatcima. Mehanička svojstva se određuju raznim statičkim i dinamičkim metodama djelovanjem većih ili manjih sila deformacije, a najčešće se ispituje ponašanje u uvjetima napreznja-deformacija ili napreznja-deformacija-vrijeme zbog promjene svojstva s vremenom.

Rastezno ispitivanje je jedna od najvažnijih metoda kojom se ispituje utjecaj sile napreznja na deformaciju te sklonost materijala prema lomu. Njime se prati utjecaj sile na produljenje epruvete ispitivanog uzorka. Ovom metodom se može vidjeti cjelokupno ponašanje materijala od početnog, elastičnog istežanja do pucanja, a primjenjuje se za sve polimerne materijale. Utjecaj sile napreznja (σ) na ukupno produljenje (ϵ) koje iznosi $\epsilon = (l-l_0)/l_0$ gdje je l_0 početna, a l konačna duljina epruvete.



Slika 18. Karakteristična područja napreznja istežanja.

Slika 18 prikazuje deformacijsku krivulju s karakterističnim područjima za tvrd i žilav materijal. Područje 0-I je područje proporcionalnosti i ovdje vrijedi Hookov zakon: $\sigma = E\varepsilon$ gdje E predstavlja konstantnu proporcionalnosti, tj. Youngov modul, odnosno modul elastičnosti. Granica proporcionalnosti je kad nakon prestanka djelovanje silom uzorak pokazuje manje od 0,1% zaostale duljine. Točkom II označen je maksimum krivulje nakon kojeg slijedi područje II-II gdje i uz malu silu dolazi do velikog istežanja. To područje se naziva „hladno tečenje“, nakon njega slijedi III-IV gdje se povećava naprežanje sve do točke pucanja označe s IV. Rastežanjem po jedinici plošnog presjeka dobivaju se granica proporcionalnosti (σ_H), granica elastičnosti (σ_e), rastezna ili vlačna čvrstoća (σ_p), te ukupno (prekidno) istežanje (ε_p).

Temperatura uvelike utječe na mehanička svojstva pa tako neki materijal može biti krt, rastezljiv ili elastomerni, ovisno o tome nalazi li se iznad ili ispod temperature staklastog prijelaza. Mnogi materijali velike vlačne čvrstoće su i vrlo krti zbog čega pri udaru lako pucaju. Žilavost materijala je mjera otpornosti prema udaru te se prikazuje kao energija koja odgovara površini ispod krivulje. Određuje se rasteznom, savojnom ili metodom padajućeg utega. Najčešće se određuje savojna žilavost metodom koja se temelji na udaru bata određene mase koji određenom brzinom pada na učvršćenu epruvetu ispitivanog uzorka. Njihalo se nakon udara i loma zaustavlja na odgovarajućoj visini skale. [2]

2.4.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija je vrsta elektronske mikroskopije kojom je moguće promatrati i karakterizirati heterogene organske i anorganske materijale čak na nanometarskoj razini (do 0,15 nm). Optička mikroskopija koristi vidljivo svjetlo za analizu uzoraka, elektronska na analogan način koristi elektrone. SEM koristi način rada identifikacije sekundarnih elektrona koji se oslobađaju od površine kod prijelaza elektronske zrake po površini uzorka smještenog u koloni pod vakuumom. Sekundarni elektroni se lako detektiraju jer su brojni i male energije. SEM slika nastaje nakon što se oni emitiraju od površine uzorka i sakupljaju u supstanci koja apsorbira visoku energiju zračenja. Tako stvoreni signal koristi se za kontrolu stvaranje slike na ekranu katodne cijevi pomoću modulacije jačine osvjetljenja u skladu s podacima na ekranu. Zbog topografija površine uzorka nastaje veliki kontrast koji može dati dobar uvid u prostorne udubine uzorka. Uzorci za SEM analizu moraju biti metalni,

ukoliko nisu prekrivaju se tankim slojem zlata ili nekog drugog materijala raspršavanjem i vakuum uparavanjem. Takva priprema treba biti vrlo pažljiva kako se ne bi oštetili površinski dijelovi uzorka. [25]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

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

3.2. Priprema polimernih mješavina

Umješavanjem u laboratorijskoj Brabender gnjetilici (slika 19) pripremljeni su čisti TPU, čisti PLA te mješavine PLA/TPU (80/20, 60/40, 50/50, 40/60 i 20/80 mas. %).

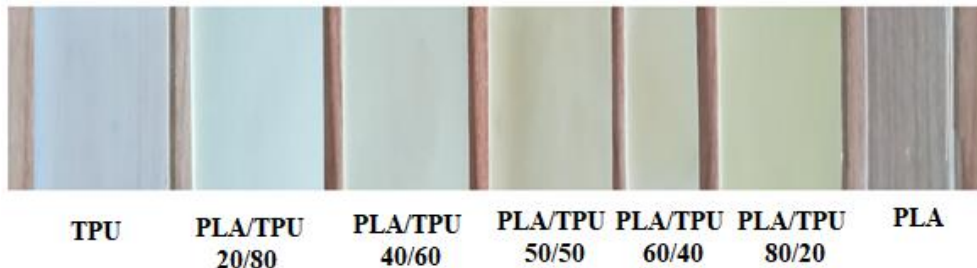


Slika 19. Brabender gnjetilica.

Odvagane količine TPU i PLA umiješane su na temperaturi od $185 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 10-15 minuta, ovisno o homogenosti mješavine i pri brzini od 50 okretaja u minuti. Nakon toga pripremljeni uzorci čistih polimera i njihovih mješavina vade se iz komore Brabender gnjetilice i režu na manje komade, iz kojih se dobivaju ispitni uzorci prešanjem u vremenu od 7 minuta u kalupu pri temperaturi od $190 \text{ }^\circ\text{C}$ na hidrauličkoj preši Fontune, Holland (SRB 140, EC 320x320NB) (slika 20). Na slici 21 prikazani su dobiveni uzorci.



Slika 20. Hidraulična preša Fontune, Holland.



Slika 21. Uzorci PLA/TPU mješavina.

3.3. Karakterizacija uzoraka

3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Fazni prijelazi TPU, PLA i njihovih mješavina određena su DSC instrumentom Mettler Toledo DSC 822e (slika 22). Uzorci od oko 10 mg analizirani su u struji dušika (40 mL/min) uz brzinu zagrijavanja i hlađenja od 10 °C/min, u temperaturnom području od -100 °C do 200 °C. Ispitivanje je provedeno u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Uzorci su najprije ohlađeni od sobne temperature (25 °C) na -100 °C. Zatim je uslijedio prvi ciklus zagrijavanja od -100 °C do 200 °C gdje se uzorak drži 3 minute, kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreve uzorka. Nakon zagrijavanja uzorci su se hladili od 200 °C do -100 °C i ponovno stabilizirali 3 minute. U drugom ciklusu je, također, uslijedilo zagrijavanje od -100 °C do 200 °C, stabilizacija od 3 min te hlađenje od 200 °C do -100 °C.



Slika 22. DSC analizator 822°, Mettler Toledo.

3.3.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR – ATR tehnika)

Informacije o kemijskom sastavu i strukturi uzoraka dobivene su FTIR – ATR spektroskopijom na spektrofotometru FT-IR Spectrum One, Perkin Elmer, uz ATR komoru. (slika 23). Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi u području valnih brojeva od 4000 do 650 cm^{-1} uz vrijednosti spektralne rezolucije 4 cm^{-1} . Uzorci su snimljeni u svojem osnovnom obliku, bez prethodne pripreme. Kao rezultat su dobiveni spektrogrami s karakterističnim vrpčama.



Slika 23. FTIR-ATR spektrofotometar Spectrum One, Perkin Elmer.

3.3.3. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva uzoraka ispitivana su na univerzalnoj mehaničkoj kitalici ZWICK 1445. Osnovni parametri pri kojima su se provodila ispitivanja su početni razmak između

hvataljki iznosio je 50 mm, a ispitna tijela istežana su brzinom 50 mm/min uz konstantnu temperaturu od 23 °C. Ispitivanja su provedena na epruvetama dimenzije 100,0 mm x 10,0 mm x 1,0 mm, od svakog uzorka napravljeno je po pet epruveta, a rezultat je prikazan kao prosječna vrijednost dobivenih mjerenja. Na slici 24 prikazana je kidalica Zwick 1455.



Slika 24. Mehanička kidalica Zwick 1455.

3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Ispitivanje morfologije uzoraka provedeno je na pretražnom elektronskom mikroskopu SEM QUANTA 250, FEI, bez nanošenja sloja zlata (slika 25). Uzorci su ohlađeni tekućim dušikom te su prepolovljeni i snimljena je prijelomna površina.

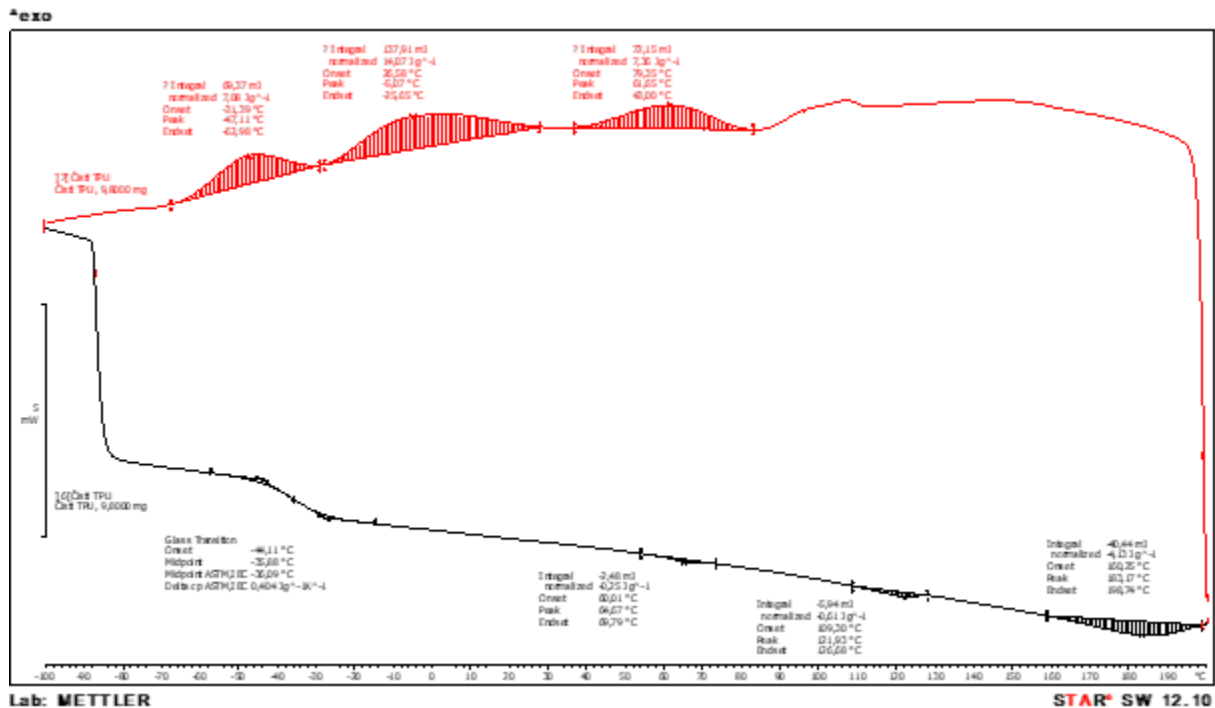


Slika 25. Pretražni elektronski mikroskop SEM QUANTA 250, FEI.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati dobiveni diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC)

U cilju određivanja utjecaja TPU na fazne prijelaze u PLA/TPU mješavinama kao i mješljivosti PLA i TPU-a korištena je DSC tehnika. Na slici 26 prikazane su krivulje dobivene nakon drugog ciklusa zagrijavanja u temperaturnom području od -100°C do 200°C za uzorak čistog TPU-a, vrijednosti iz krivulja unesene su u tablicu 1. Termoplastični PU (TPU) imaju jedinstvena svojstva žilavosti, trajnosti, fleksibilnosti i biokompatibilnosti. TPU je linearni segmentirani blok kopolimer u čijoj se strukturi izmjenično ponavljaju meki i tvrdi segmenti. Zbog nepolarnih mekih segmenata i polarnih tvrdih segmenata oni su međusobno nekompatibilni i dolazi do njihove fazne separacije. Na slici 26 vidljiv je fazni prijelaz na $-34,7^{\circ}\text{C}$ koji odgovara temperaturi staklastog prijelaza, staklište (T_g) od mekog segmenta (poliola) u TPU koji ima amorfnu fazu. Na višim temperaturama javljaju se tri endotermna prijelaza vezana za taljenje kristalne faze u TPU-u. Prvi endotermni prijelaz na temperaturi $64,7^{\circ}\text{C}$ (T_{m1}) pripisuje se taljenju nisko uređenih domena tvrdog segmenta TPU-a, drugi endotermni prijelaz na temperaturi $121,9^{\circ}\text{C}$ (T_{m2}) pripisuje se taljenju visoko uređenih domena tvrdog segmenta TPU-a dok treći endotermni prijelaz na $183,2^{\circ}\text{C}$ odgovara taljenju mikrokristalastih domena tvrdog segmenta u TPU (T_{m3}). [26-28] Nakon drugog ciklusa zagrijavanja proveden je drugi ciklus hlađenja za uzorak čistog TPU-a. Na slici 26 crvenom bojom je prikazana DSC krivulja dobivena nakon drugog ciklusa hlađenja, a vrijednosti temperature kristalizacije (T_c) očitane iz krivulje prikazane su u tablici 2. Na DSC krivulji TPU-a vidljiva su tri egzotermna prijelaza vezana za kristalizaciju niskouređenih domena tvrdog segmenta (T_{c1}) na $-39,1^{\circ}\text{C}$, visokouređenih domena (T_{c2}) tvrdoga segment na $3,1^{\circ}\text{C}$ te kristalizaciju mikrokristalastih domena tvrdog segmenta (T_{c3}) na $72,5^{\circ}\text{C}$.

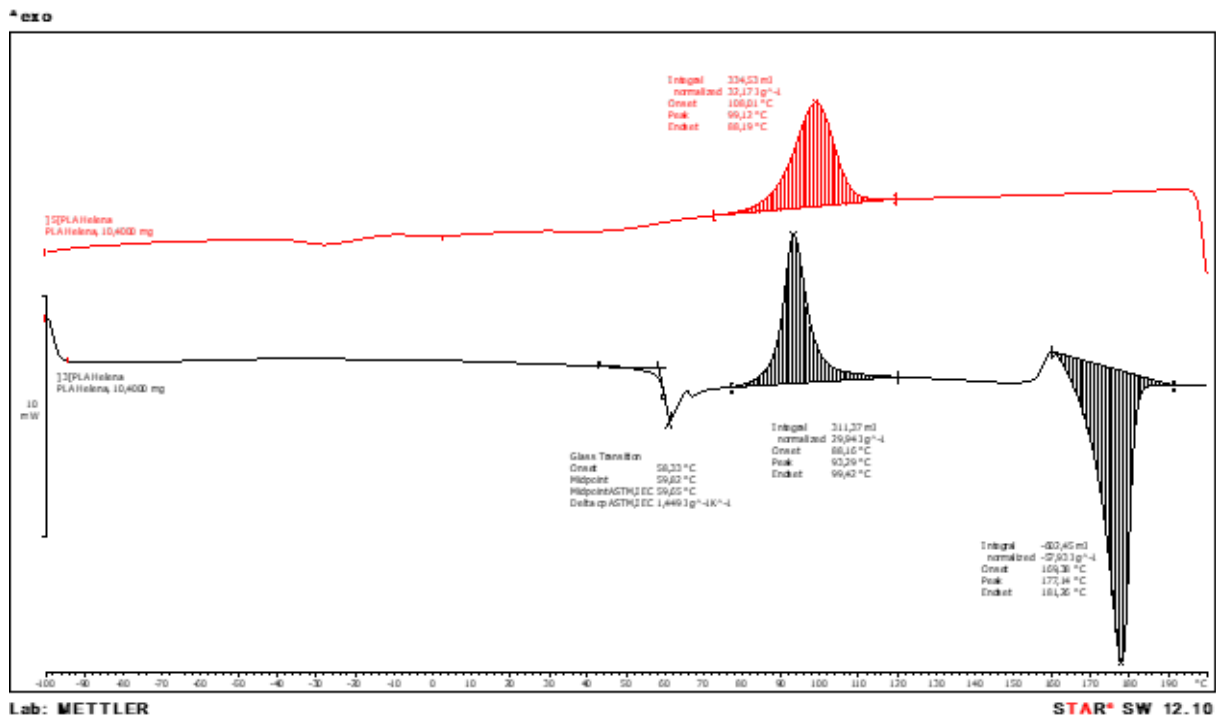


Slika 26. DSC krivulje dobivene nakon drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja za čisti TPU.

PLA je semikristalan polimer što znači da sadrži amorfnu i kristalnu fazu te su njegova toplinska svojstva određena udjelom ovih faza kao i molekulskom masom PLA. Na DSC krivulji zagrijavanja prikazanoj na slici 27 jasno se uočavaju tri fazna prijelaza koja odgovaraju temperaturi staklastog prijelaza (T_g), hladnoj kristalizaciji (T_{cc}) i taljenju (T_m). Temperatura staklastog prijelaza T_g za čisti PLA javlja se na 61,7 °C, odmah nakon T_g -a javlja se egzotermni pik vezan za hladnu kristalizaciju PLA na 93,9 °C i endotermni pik vezan za taljenje kristalne faze PLA na 174,4 °C (tablica 1). [29] Na istoj slici na krivulji dobivenoj nakon ciklusa hlađenja javlja se egzotermni prijelaz vezan za kristalizaciju kristalne faze PLA na 99,1 °C (tablica 2). Stupanj kristalnosti (χ_c) za čisti PLA iznosi 55,9 %, a izračunat je prema izrazu (1) [29] :

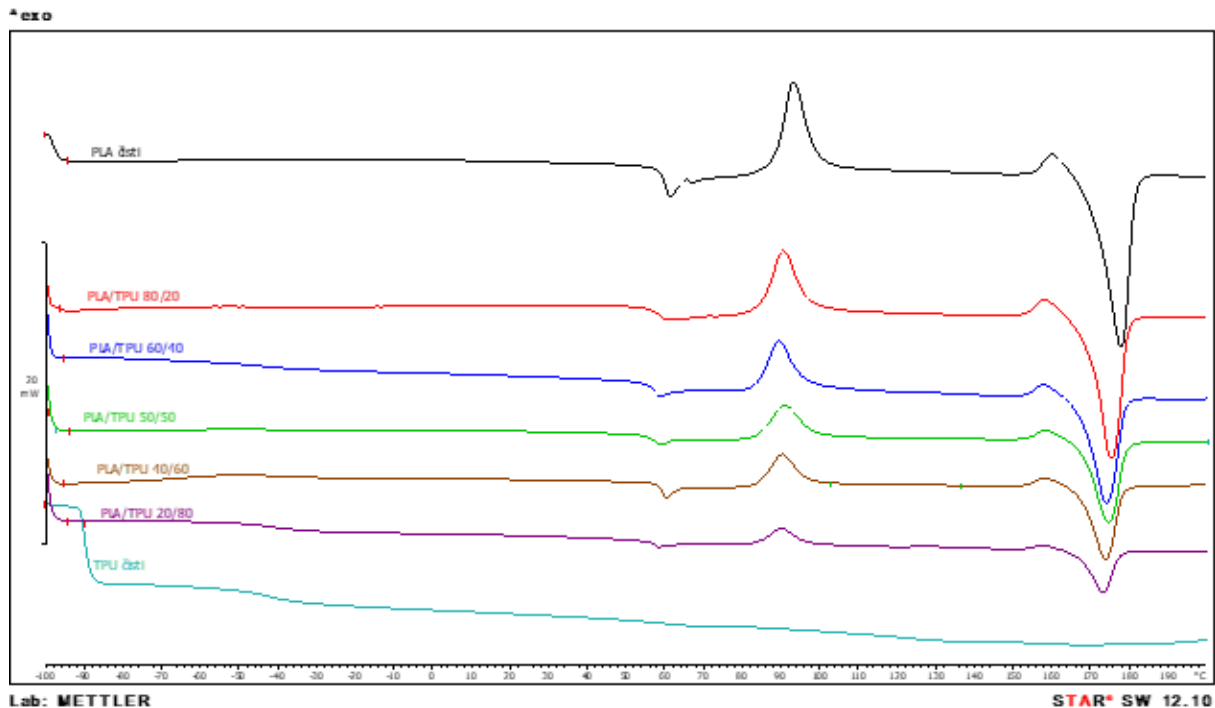
$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_m^o}{\Delta H_m^{100}} * 100 \quad (1)$$

pri čemu je ΔH_m^o entalpija taljenja očitana iz DSC krivulje zagrijavanja, ΔH_m^{100} entalpija taljenja za 100 % kristalni PLA koji prema literaturi iznosi 93,6 J g⁻¹. [30]



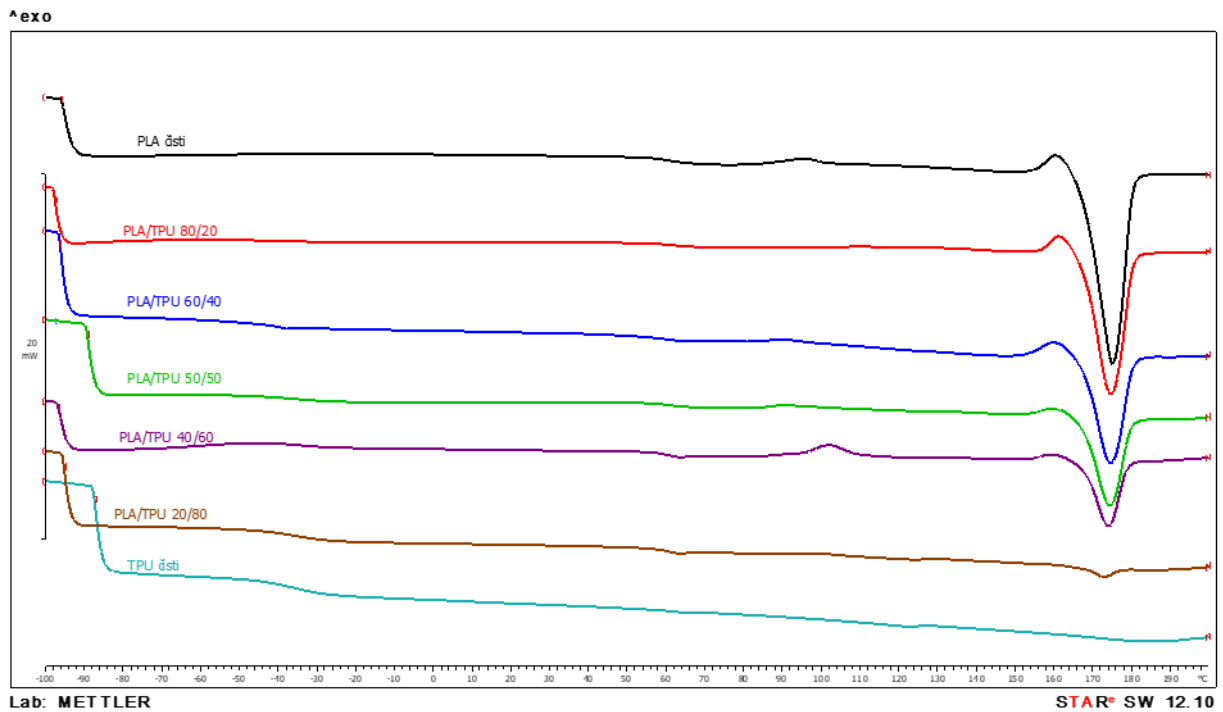
Slika 27. DSC krivulje dobivene nakon drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja za čisti PLA.

DSC analizom možemo odrediti toplinska svojstva, odnosno fazne prijelaze u materijalu te dobiti uvid u interakciju između komponenata u mješavini. Na slici 28 prikazane su krivulje dobivene nakon prvog ciklusa zagrijavanja za uzorke čistog PLA, TPU te mješavina PLA/TPU u različitim omjerima. Na DSC krivuljama mješavina dobivena je temperatura staklastog prijelaza (T_g) TPU-a na temperaturama ispod sobne temperature i PLA na oko 60°C , nakon čega slijede pikovi (egzotermi) hladne kristalizacije PLA-a (T_{cc}) i pikovi (endotermi) vezani za temperaturu taljenja PLA-a (T_m). Iz DSC krivulja nakon prvog ciklusa zagrijavanja objasniti će se promjene u hladnoj kristalizaciji obzirom da pikovi nisu vidljivi nakon drugog ciklusa zagrijavanja. Pikovi vezani za hladnu kristalizaciju proširuju se i značajno im se smanjuje intenzitet dodatkom i porastom udjela TPU, a vrijednosti T_{cc} pomaknute su na niže temperature u odnosu na čisti PLA.

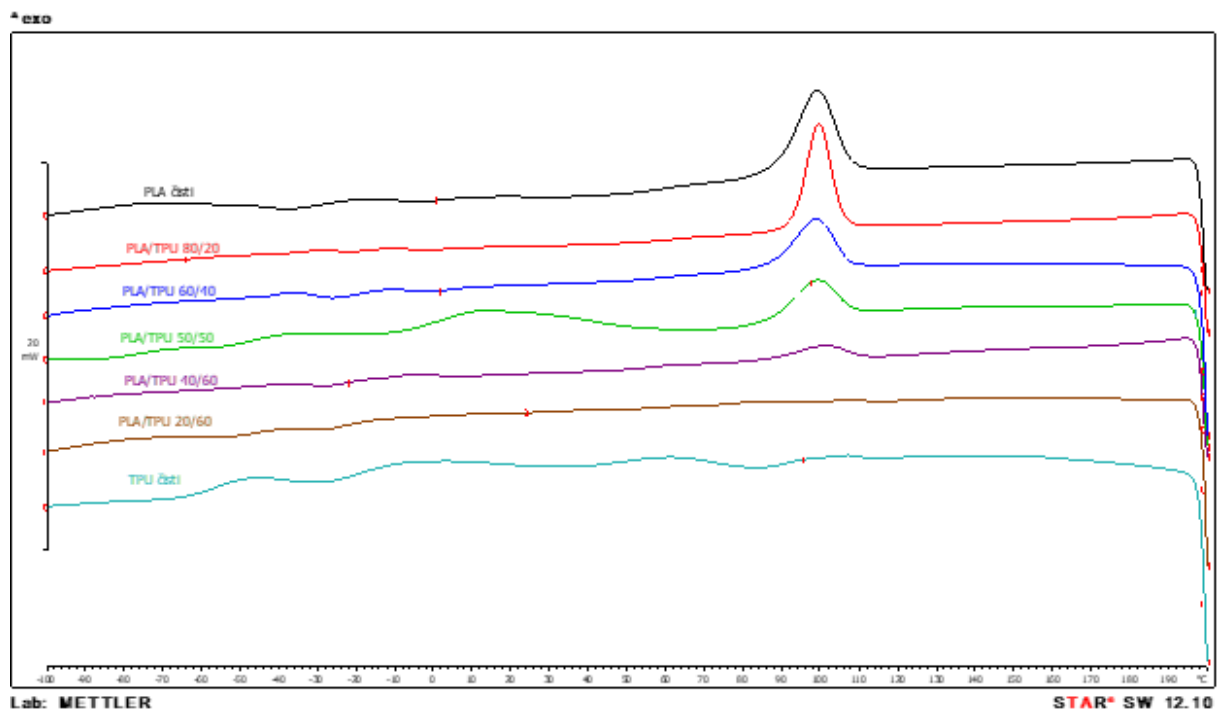


Slika 28. DSC krivulje dobivene nakon prvog ciklusa zagrijavanja za čisti PLA, TPU i PLA/TPU mješavine.

Na slikama 29 i 30 prikazane su DSC krivulje nakon drugog ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja. Rezultati DSC analize sažeti su u tablici 1 i 2. Kao i kod DSC krivulja nakon prvog ciklusa zagrijavanja prisutna su dva odvojena T_g -a vezana za meki segment iz TPU-a i na višim temperaturama od PLA, samo kod udjela TPU-a od 60 i 40 mas % prisutan je endotermni pik na $60,3^\circ\text{C}$ od nisko uređenih domena tvrdog segmenta, dok je kod svih ostalih PLA/TPU mješavina dobiven endotermni pik taljenja na $174\text{-}172^\circ\text{C}$ vezan za taljenje kristalne faze PLA. Dodatkom TPU-a u PLA vrijednosti T_g -a PLA neznatno se mijenjaju dok su veće promjene u T_g -u dobivene kod TPU-a. Kod većeg udjela TPU-a od 50-80 mas% TPU-a T_g PLA pomaknut je prema nižim temperaturama dok je kod TPU-a taj pomak na više temperature, dakle TPU i PLA su u ovim mješavinama djelomično mješljivi. TPU korišten u ovom radu je segmentirani polimer koji se sastoji od tvrdih uretanskih segmenata i mekih poliester-polieterskih segmenata. Točan sastav upotrijebljenog TPU-a se ne zna, ali njegova je struktura približena standardnom TPU-u koji se sastojе od tvrdog segmenta difenilmetanidiiizocijanata (MDI) / butan diol (BD) i mekog segmenta koji se sastoji od polieterskog i polieterskog segmenta.

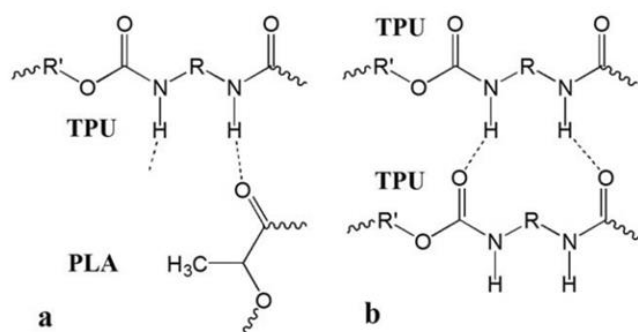


Slika 29. DSC krivulje dobivene nakon drugog ciklusa zagrijavanja za čisti PLA, TPU i PLA/TPU mješavine.



Slika 30. DSC krivulje dobivene nakon drugog ciklusa hlađenja za čisti PLA, TPU i PLA/TPU mješavine.

Prema istraživanjima Li-a i suradnika pokazalo se da su PLA i TPU djelomično mješljivi, ali pokazuju dvofaznu morfologiju, ako su u TPU-u meki segmenti ili poliester ili polieter, za koje se očekuje da imaju dobru kompatibilnost s PLA. Kompatibilnost se može očekivati jer poliester uretan i PLA imaju esterske veze u glavnom lancu i karbamat iz tvrdih segmenata TPU-a može stvoriti vodikove veze s PLA. [31] Oliaei i sur. [32] su pokazali da se uspješna kompatibilizacija može postići između PLA i TPU-a i bez upotrebe kompatibilizatora uz TPU na osnovi poliester, što može dovesti do poboljšanja u morfologiji, toplinskim, mehaničkim i reološkim svojstvima mješavina. Naime između -NH skupine iz uretanske skupine u TPU i -C=O skupine iz PLA mogu nastati vodikove veze preko kojih se ostvaruju interakcije između PLA i TPU kako je prikazano na slici 31, a kasnije potvrđeno FTIR analizom. [32]



Slika 31. Moguća vodikova veza u PLA/TPU mješavinama između a) PLA i TPU i b) između lanaca TPU-a.

Temperatura taljenja (T_m) PLA mijenja se od 174,4 ° C za čisti PLA do 172,4 ° C za mješavinu s 20 mas.% PLA (tablica 1). Iz tablice 1 vidljivo je da se temperatura taljenja (T_m) i entalpija taljenja (ΔH_m) smanjuju s povećanjem udjela TPU-a od 50-80 mas %, što ukazuje da se dodatkom TPU-a smanjuje kristalnost PLA (tablica 1).

Stupanj kristalnosti χ_c čistog PLA i PLA/TPU mješavina izračunat je preko izraza (1). Dodatkom i povećanjem udjela TPU-a dolazi do smanjenja stupnja kristalnosti (tablica 1). Ovaj rezultat može se pripisati interakcijama između PLA i mekih segmenata u TPU, čime se smanjuje kristalnost, a povećava udio fleksibilne faze.

Kod udjela TPU-a od 50-80 mas % dobiveno je povećanje temperature kristalizacije u odnosu na čisti PLA (s 99,8 % do 107,3 % za 20 mas % PLA) što ukazuje na raniji početak kristalizacije PLA uz veći udio TPU (tablica 2).

Tablica 1. Rezultati dobiveni DSC mjerenjem u drugom ciklusu zagrijavanja.

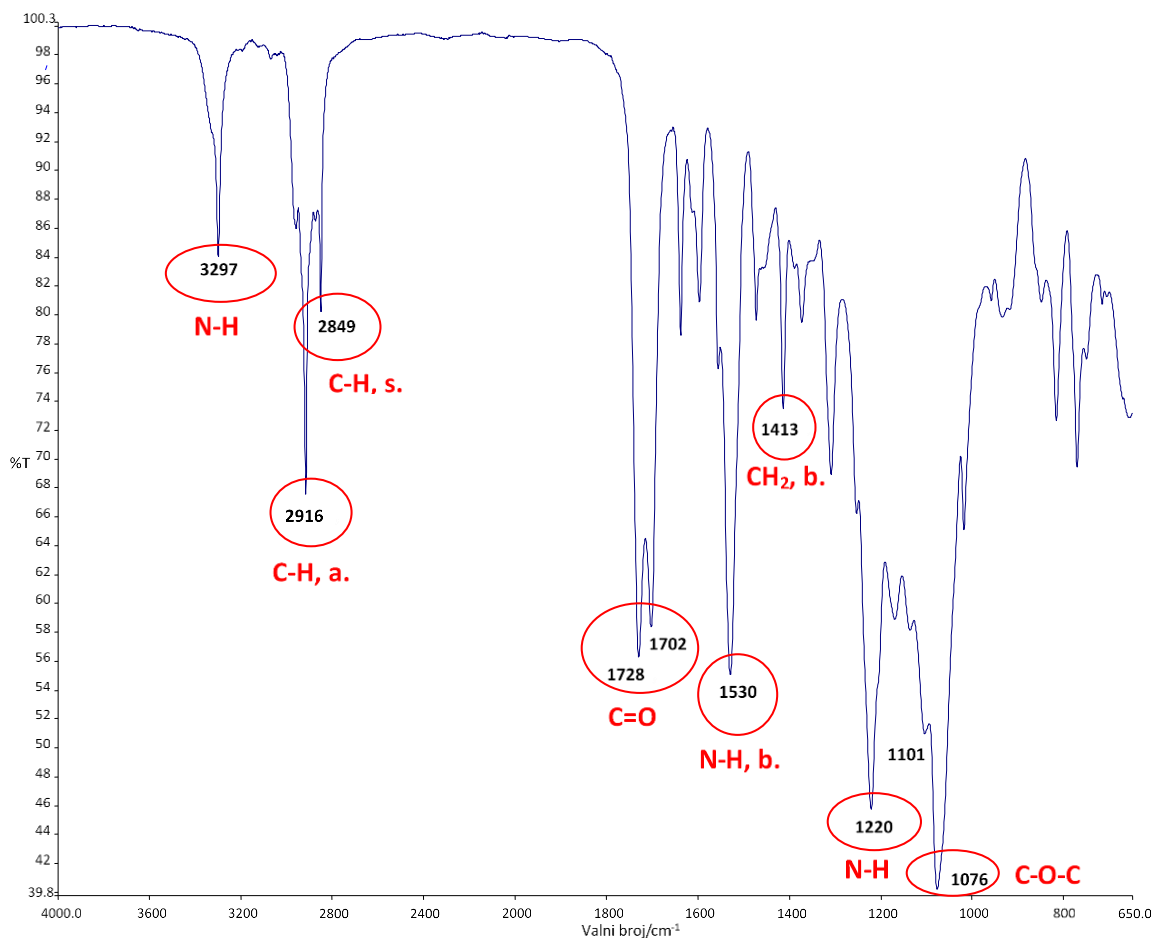
| uzorak | Tg (PLA) °C | Tg (TPU) °C | Tm (PLA) °C | ΔH_m (PLA) Jg ⁻¹ | χ_c % | Tm1 (TPU) °C | ΔH_m1 (TPU) Jg ⁻¹ | Tm2 (TPU) °C | ΔH_m2 (TPU) Jg ⁻¹ | Tm3 (TPU) °C | ΔH_m3 (TPU) Jg ⁻¹ |
|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------------------|---------------|-----------------|-----------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------|
| PLA | 61,7 | - | 174,4 | 52,32 | 55,9 | - | - | - | - | - | - |
| TPU | - | -36,1 | - | - | - | 64,7 | 0,25 | 121,9 | 0,61 | 183,2 | 4,13 |
| PLA/TPU 80/20 | 61,8 | -40,5 | 174,0 | 41,92 | 44,8 | - | - | - | - | - | - |
| PLA/TPU 60/40 | 59,1 | -42,4 | 174,0 | 31,15 | 33,3 | - | - | - | - | - | - |
| PLA/TPU 50/50 | 60,0 | -36,1 | 173,9 | 24,32 | 26,0 | - | - | - | - | - | - |
| PLA/TPU 40/60 | 59,4 | -33,7 | 173,7 | 16,04 | 17,1 | - | - | 123,8 | 0,09 | - | - |
| PLA/TPU 20/80 | 59,6 | -35,5 | 172,4 | 1,94 | 2,1 | - | - | 124,2 | 0,24 | - | - |

Tablica 2. Rezultati dobiveni DSC mjerenjem u drugom ciklusu hlađenja.

| uzorak | T _{cc} (PLA) °C | ΔH _{cc} (PLA) Jg ⁻¹ | T _c (PLA) °C | ΔH _c (PLA) Jg ⁻¹ | T _{c1} (TPU) °C | ΔH _{c1} (TPU) Jg ⁻¹ | T _{c2} (TPU) °C | ΔH _{c2} (TPU) Jg ⁻¹ | T _{c3} (TPU) °C | ΔH _{c3} (TPU) Jg ⁻¹ |
|------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|
| PLA | 93,9 | 29,94 | 99,1 | 32,17 | - | - | - | - | - | - |
| TPU | - | - | - | - | -39,1 | 4,99 | 3,1 | 17,26 | 72,5 | 1,87 |
| PLA/TPU 80/20 | 90,7 | 21,76 | 99,8 | 26,94 | - | - | - | - | - | - |
| PLA/TPU 60/40 | 89,3 | 16,20 | 98,9 | 19,25 | - | - | - | - | - | - |
| PLA/TPU 50/50 | 91,0 | 12,70 | 99,4 | 16,08 | -7,6 | 9,91 | - | - | - | - |
| PLA/TPU 40/60 | 90,3 | 9,26 | 101,0 | 5,71 | - | - | 60,3 | 0,37 | - | - |
| PLA/TPU 20/80 | 89,9 | 5,32 | 107,3 | 1,40 | - | - | 60,3 | 0,99 | - | - |

4.2. Rezultati dobiveni infracrvenom spektroskopijom (FTIR – ATR)

Na slici 32 prikazan je FTIR-ATR spektar čistog termoplastičnog poliuretana. Apsorpcijska vrpca na 3297 cm^{-1} pripisuje se istezanju N-H veze iz uretanske skupine ($-\text{NHCOO}-$). [33] Sljedeće dvije apsorpcijske vrpce koje se javljaju na valnom broju od 2916 cm^{-1} i 2849 cm^{-1} predstavljaju asimetrično i simetrično istezanje CH_2 skupina. Apsorpcijska vrpca na valnom broju 1728 cm^{-1} predstavlja slobodne $-\text{C}=\text{O}$ skupine u uretanskoj skupini, dok sljedeća vrpca na 1702 cm^{-1} odgovara karbonilnim skupinama $-\text{C}=\text{O}$ u uretanskoj skupini vezanima vodikovim vezama. [34]

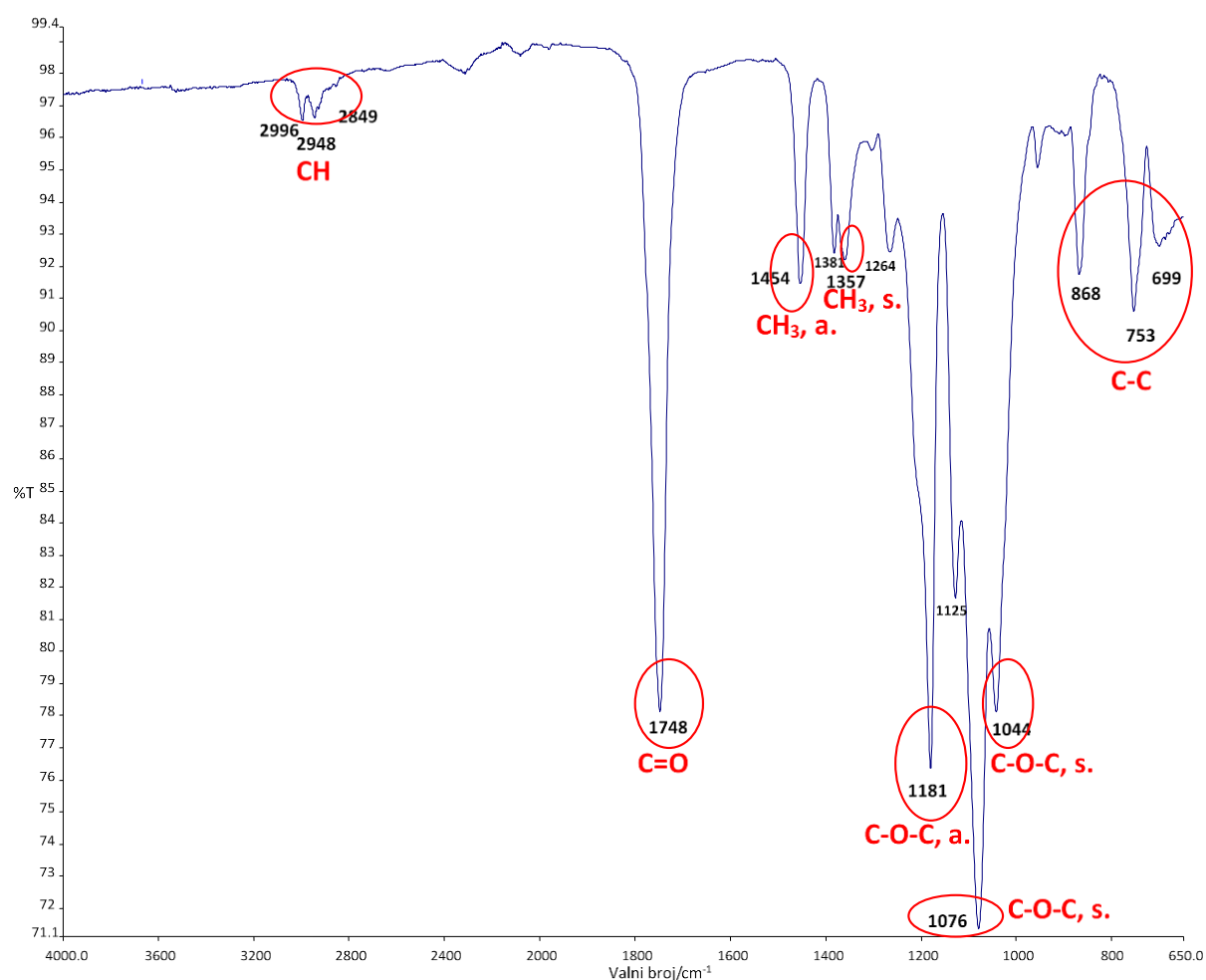


Slika 32. FTIR-ATR spektar čistog TPU-a.

Na valnim brojevima 1530 cm^{-1} i 1220 cm^{-1} pojavljuju se apsorpcijske vrpce koje se

pripisuju savijanju N-H veze iz uretanske skupine. Apsorpcijska vrpca na 1413 cm^{-1} predstavlja savijanje veza iz CH_2 skupina dok se apsorpcijske vrpce na 1101 cm^{-1} i 1076 cm^{-1} pripisuju istežanju C-O-C veza. [35, 36]

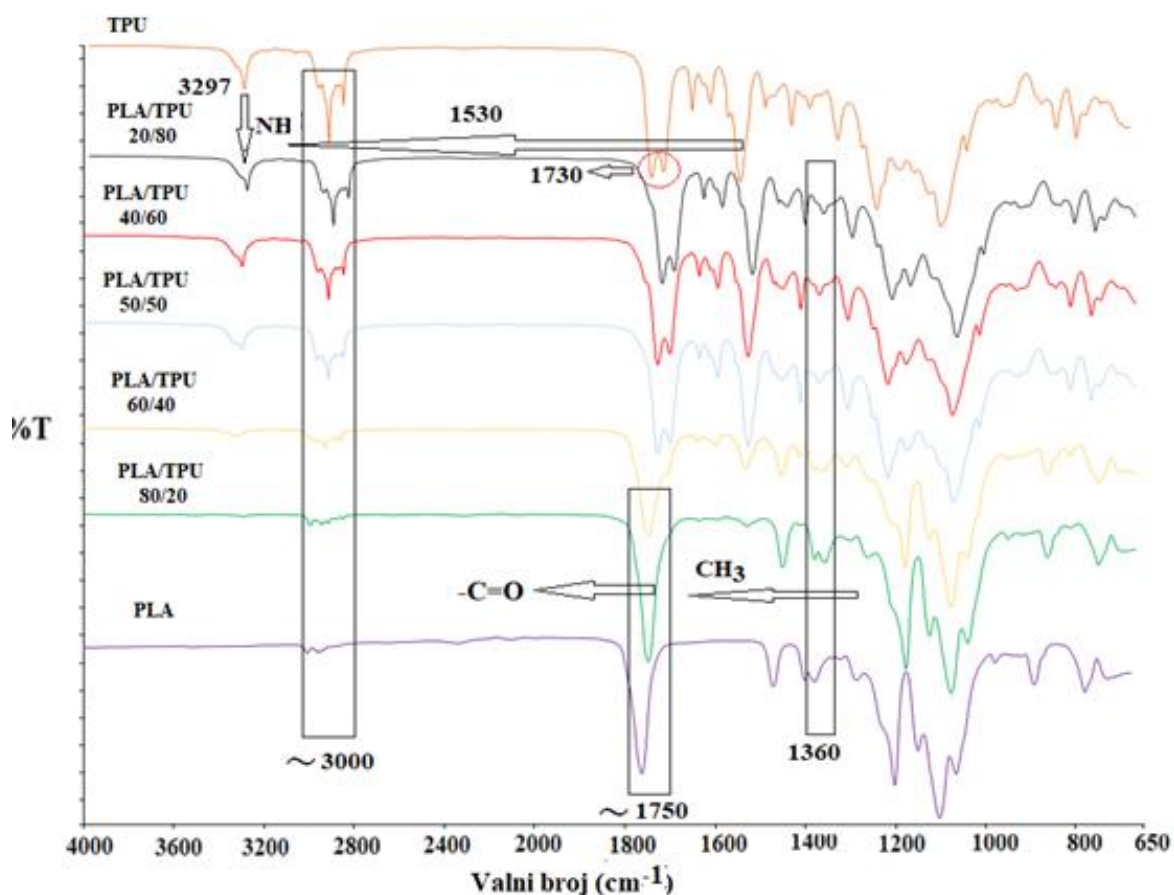
FTIR spektar za čisti PLA prikazan je na slici 33. Javljaju se karakteristične vrpce s valnim brojevima na $2996\text{--}2849\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju istežanju -CH- veza, vrpca s valnim brojem na 1748 cm^{-1} pripisuju se simetričnom istežanju karbonilne skupine (C=O). [37, 38]



Slika 33. FTIR-ATR spektar čistog PLA.

Na valnim brojevima 1454 cm^{-1} i 1357 cm^{-1} vidljiva je vrpca koja odgovara asimetričnom i simetričnom savijanju -CH₃ skupine. Apsorpcijska vrpca s valnim brojem na 1181 cm^{-1} vezana je za asimetrično istežanje C-O-C skupine dok su vrpce vidljive na 1076 i 1044 cm^{-1} vezane za simetrično istežanje C-O-C skupine. [38, 41] Vibracije na nižim valnim brojevima ($868, 755, 693\text{ cm}^{-1}$) odgovaraju istežanju C-C jednostruke veze. [40]

Na slici 34 prikazani su FTIR-ATR spektri čistog TPU, PLA te mješavina PLA/TPU iz kojih je vidljiva pojava više manjih apsorpcijskih pikova na oko 3000 cm^{-1} vezanih za istežanje -CH veza u strukturi TPU-a ili PLA. Apсорpcijska vrpca s dubletom na valnim brojevima 1728 cm^{-1} i 1702 cm^{-1} odgovara istežanju -C=O veza u uretanskoj i esterskoj skupini u TPU, jednostruka vrpca s valnim brojem na 1748 cm^{-1} odgovara istežanju -C=O veze u esterskoj skupini PLA. U mješavinama je vidljivo da se apсорpcijska vrpca vezana za istežanje karbonilne skupine u esterskoj ili uretanskoj skupini (na oko 1750 cm^{-1}) pomiče prema nižim valnim brojevima povećanjem udjela TPU-a u PLA, što odgovara povećanju -H veza u -C=O , -OH i -NH . Intenzitet apсорpcijskih vrpca se smanjuje i proširuje se povećanjem udjela TPU-a što se može pripisati boljom kompatibilnošću i raspodjelom TPU-a u PLA. Pretpostavlja se da se proširenje apсорpcijskih vrpca u ovim mješavinama pripisuje poboljšanoj interakciji i -H vezama zbog većeg udjela TPU-a u mješavinama.



Slika 34. FTIR-ATR spektar TPU, PLA i PLA/TPU mješavina

4.3. Rezultati dobiveni ispitivanjem mehaničkih svojstava

Iz dobivenih krivulja ovisnosti naprežanja o istezanju očitane su vrijednosti prekidne čvrstoće, σ i prekidnog istezanja, ε za uzorke čistog PLA i TPU-a te njihovih mješavina. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 3 iz kojih je nacrtana ovisnost prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i Young-ovog modula o masenom udjelu TPU-a u mješavinama, slika 35-37.

PLA je polimer koji karakterizira visoka čvrstoća, ali njegova krhkost, s vrlo malom otpornošću na lom i malom fleksibilnošću, ograničava njegovu primjenu kao polimera opće namjene. Miješanje PLA s raznim polimerima učinkovit je način da se poboljšaju navedena svojstva PLA. Većina istraživanja provedena su na mješavinama PLA s alifatskim poliesterima kao što su poli (etilen oksid), polikaprolakton, poli (butiren sukcinat), celuloza, poli (3-hidroksioktanoat), polietilen i dr. Utvrđeno je da neki od ovih polimera nisu međusobno mješljivi uslijed čega dolazi do loših mehaničkih svojstava. Termoplastični poliuretani (TPU) imaju veliku primjenu u područjima automobilske, električne i elektroničke industrije, u arhitekturi i medicini zbog njegove jedinstvene kombinacije visoke čvrstoće, visoke žilavosti, trajnosti, fleksibilnosti, biokompatibilnosti. Kao što je već rečeno TPU se sastoji od termodinamički nekompatibilnih tvrdih i mekih segmenata. Meki segmenti su obično visoko molekularni (600–4000) polietilen ili poliesteri poliolni s velikom fleksibilnošću na sobnoj temperaturi te kontroliraju svojstva TPU-a pri niskim temperaturama, dok se tvrdi segmenti sastoji od diizocijanata i niskomolekulskog diola (60–400) (produživač lanca), što posebno osigurava visoki modul krutosti, tvrdoću i prekidnu čvrstoću.

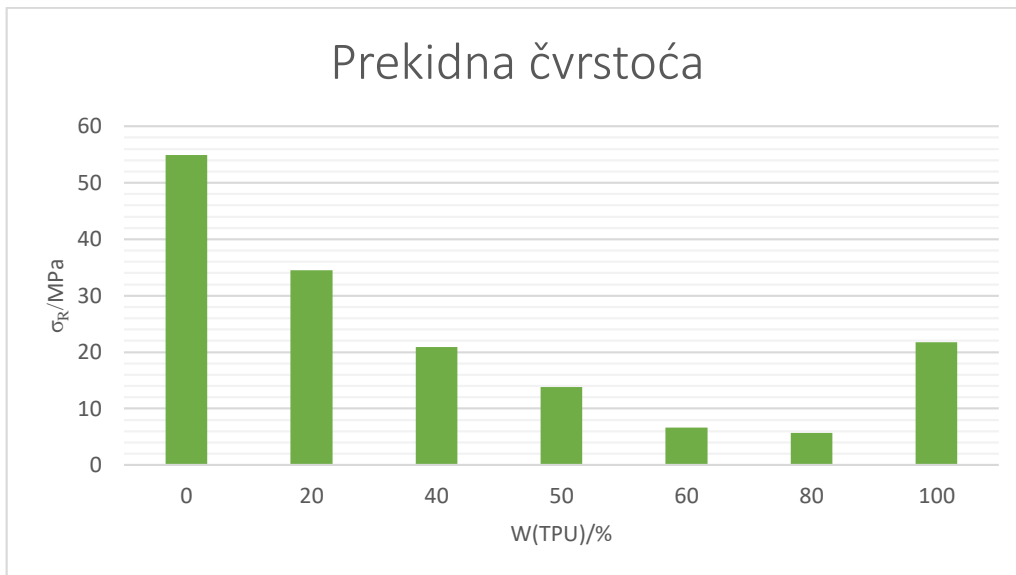
Iz tablice 3 vidljivo je da čisti PLA pokazuje malo prekidno istezanje oko 4,3% i veliku prekidnu čvrstoću 54,9 MPa što ukazuje na njegovu krhku i krutu strukturu. Dodatkom samo 20 mas.% TPU-a vrijednost prekidnog istezanja je porasla skoro duplo u odnosu na čisti PLA, ali mu se smanjila prekidna čvrstoća na 34,5 MPa.

Kao što je prikazano na slikama 35 i 37, povećanje udjela TPU-a rezultira padom prekidne čvrstoće i Young-ovog modula, ali isto tako porastom prekidnog istezanja što je prikazano na slici 35.

Tablica 3. Rezultati mehaničkog ispitivanja čistih komponenti, njihovih mješavina TPU/PLA.

| Uzorak | Prekidna čvrstoća, σ_R MPa | Prekidno istezanje, ϵ_R % | Young-ov modulu, E MPa |
|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| PLA | 54,9 | 4,3 | 1444,0 |
| TPU | 21,8 | 745,3 | 20,7 |
| PLA/TPU 80/20 | 34,5 | 7,6 | 1120,3 |
| PLA/TPU 60/40 | 20,9 | 22,6 | 907,8 |
| PLA/TPU 50/50 | 13,8 | 32,8 | 514,6 |
| PLA/TPU 40/60 | 6,6 | 77,5 | 48,7 |
| PLA/TPU 20/80 | 5,7 | 495,5 | 30,8 |

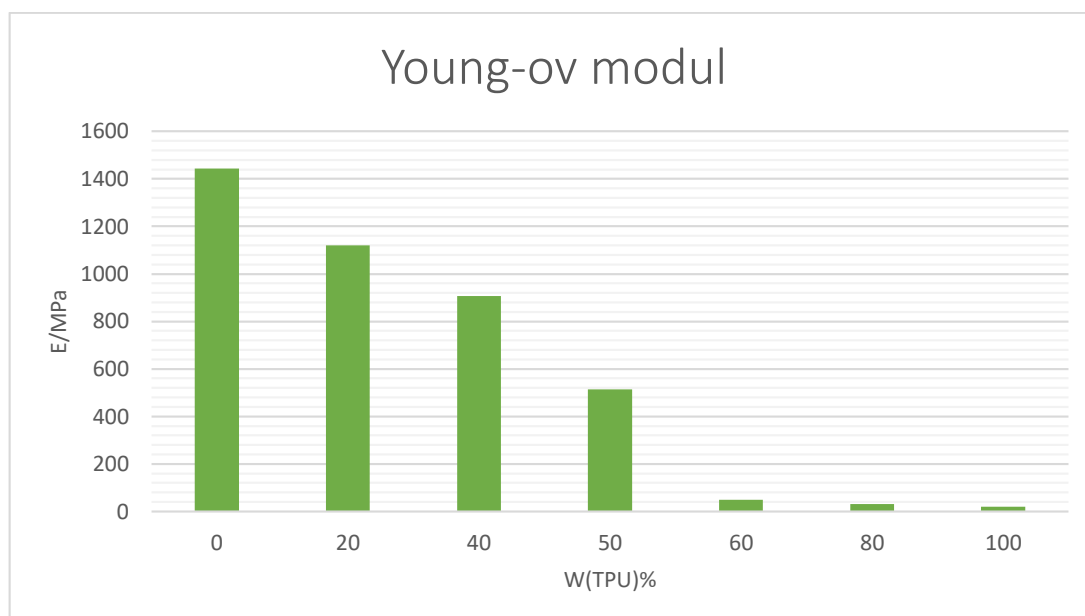
Dobiveni rezultati ukazuju na značajan porast žilavosti povećanjem udjela TPU-a, uslijed jake međufazne adhezije. S druge strane, prekidna čvrstoća i Young-ov modul smanjuju se povećanjem udjela TPU-a što se može pripisati smanjenju stupnja kristalnosti koje je potvrđeno DSC analizom. Slične rezultate dobili su i drugi autori [41–45].



Slika 35. Ovisnost prekidne čvrstoće o masenom udjelu TPU u PLA/TPU mješavinama.



Slika 36. Ovisnost prekidnog istezanja o masenom udjelu TPU u PLA/TPU mješavinama.

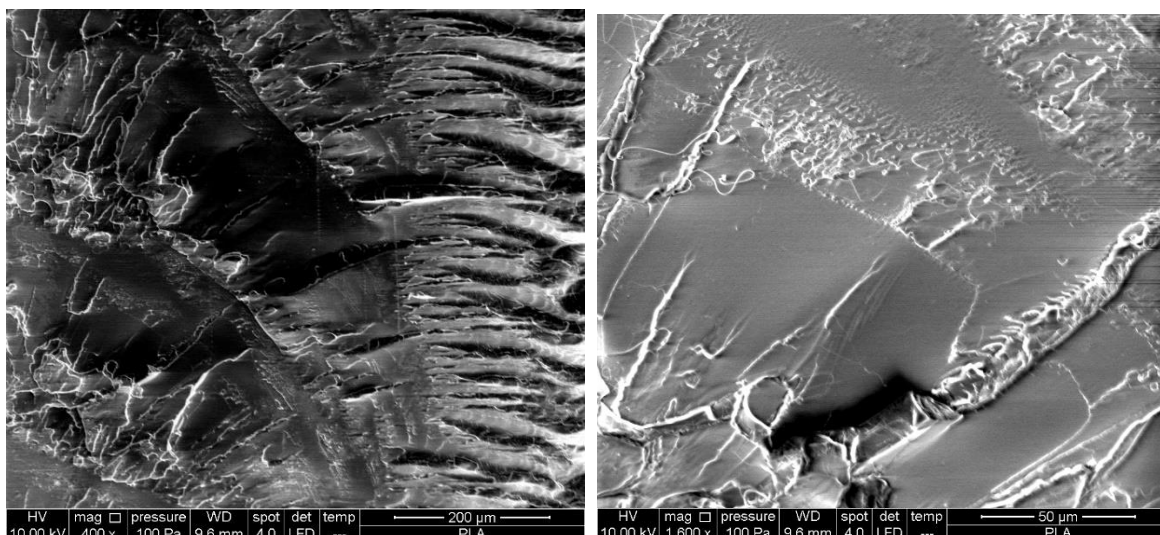


Slika 37. Utjecaj masenog udjela TPU-a na modul elastičnosti u polimernim mješavinama PLA/TPU

4.4. Rezultati dobiveni pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM)

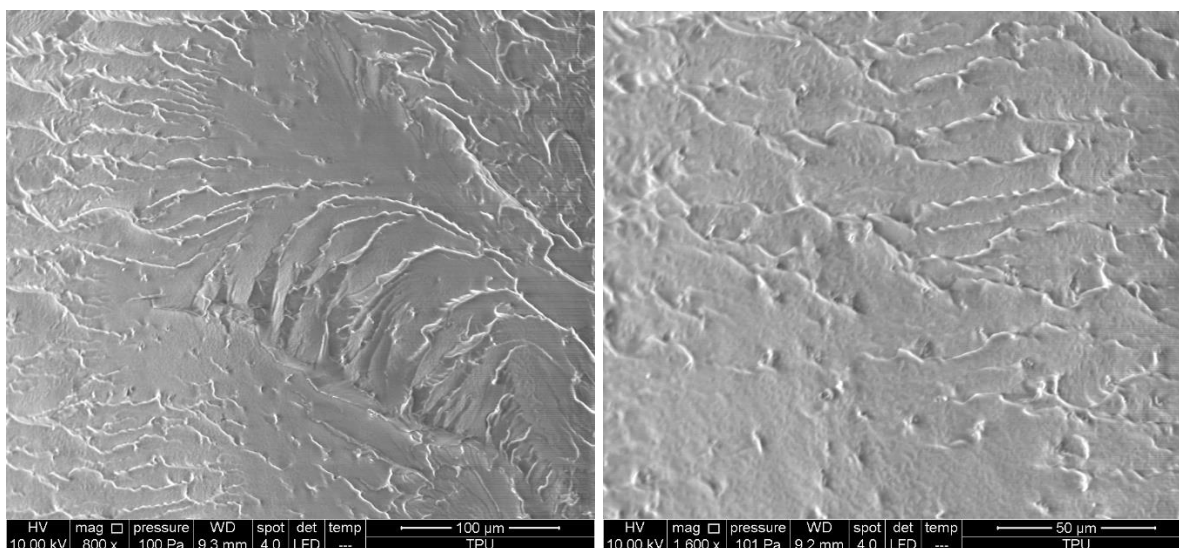
Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) korištena je za procjenu mješljivosti i određivanje morfologije čistog PLA, TPU i PLA/TPU mješavina. Na slici 38-44 prikazane su SEM mikrografije prijelomne površine dobivene u tekućem dušiku za čisti PLA i TPU te PLA/TPU mješavine s različitim udjelom TPU-a i PLA.

Na slici 38 prikazane su SEM mikrografije čistog PLA uz povećanje od 800 i 1600 x. Kako je vidljivo na slici 38 po cijeloj prijelomnoj površini PLA uočavaju se neravne strukture u obliku bijelih vlakana različitog oblika i dimenzija, morfologija je slojevita s brojnim šupljinama, što upućuje na krutu, lomljivu strukturu tipičnu za PLA.



Slika 38. SEM mikrografije čistog PLA uz povećanje od 800 i 1600x.

Na slici 39 prikazane su SEM mikrografije za čisti TPU pri različitom povećanju (800 i 1600 x). Na mikrografijama se uočava fazna separacija, javljaju se bijela područja (kao krijeste) vezana za tvrde segmente (kristalna područja) i tamnija područja koja predstavljaju meke segmente u TPU-u. [46]

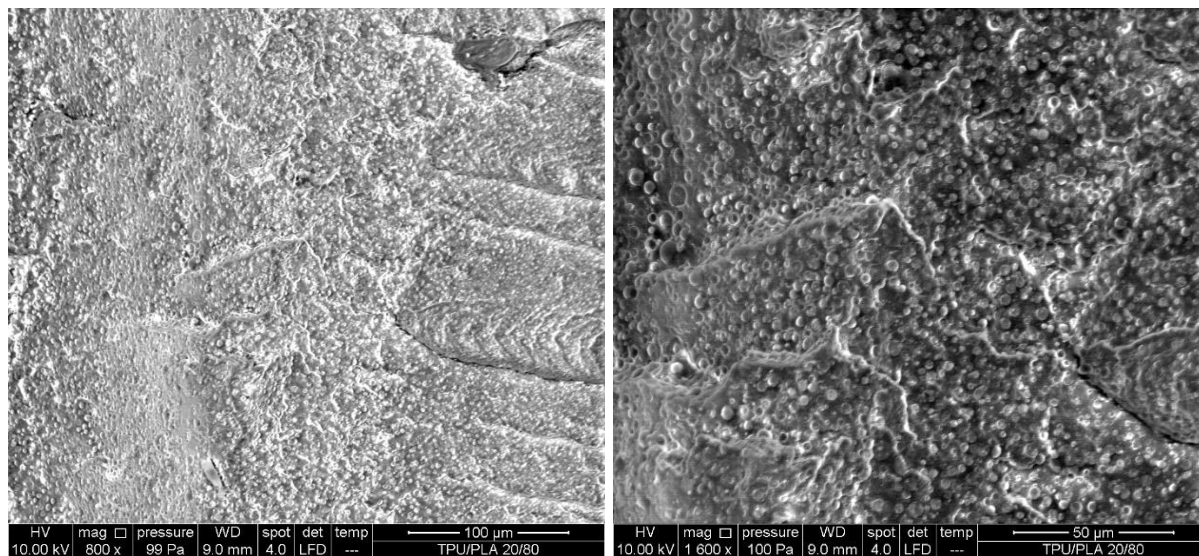


Slika 39. SEM mikrografije čistog TPU-a uz povećanje od 800 i 1600x.

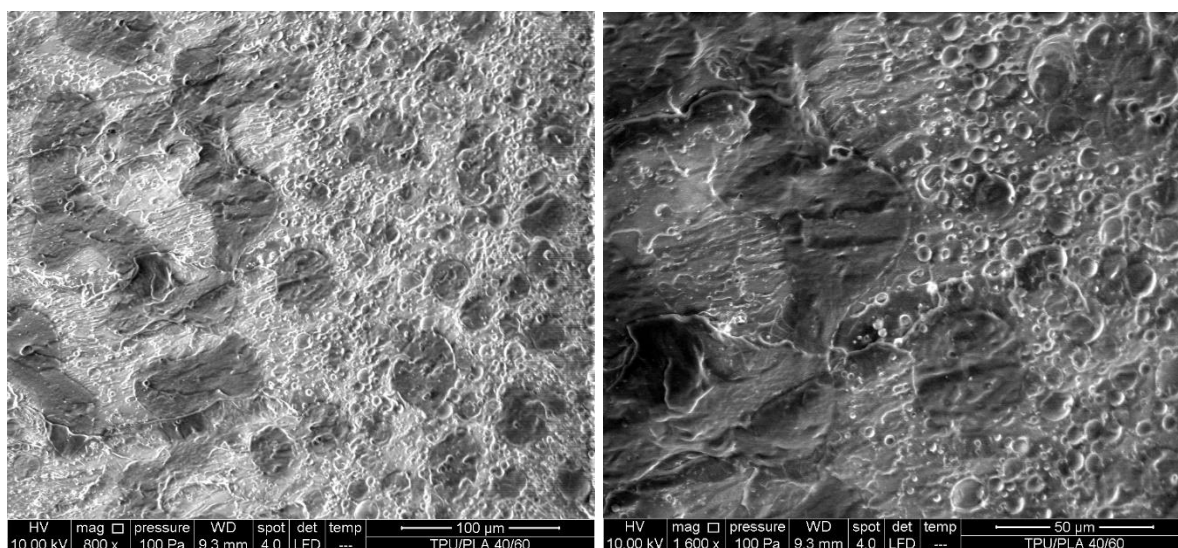
SEM mikrografije prijelomne površine PLA/TPU mješavina s različitim udjelom TPU-a u PLA kao matrici prikazane su na slici 40 do 44.

Na SEM mikrografijama (povećanje od 800 i 1600 x) mješavine s 20 mas % TPU (PLA/TPU 80/20 mješavina) vidljive su okrugle čestice TPU-a različite veličine homogeno raspodijeljene u PLA matrici (slika 40).

Povećanjem udjela TPU-a za 20 mas % u PLA/TPU 60/40 mješavini na SEM mikrografijama s povećanjem od 800 i 1600 x (slika 41) javlja se ko-kontinuirana morfologija, vidljive su okrugle čestice TPU- a većih dimenzija u PLA matrici.

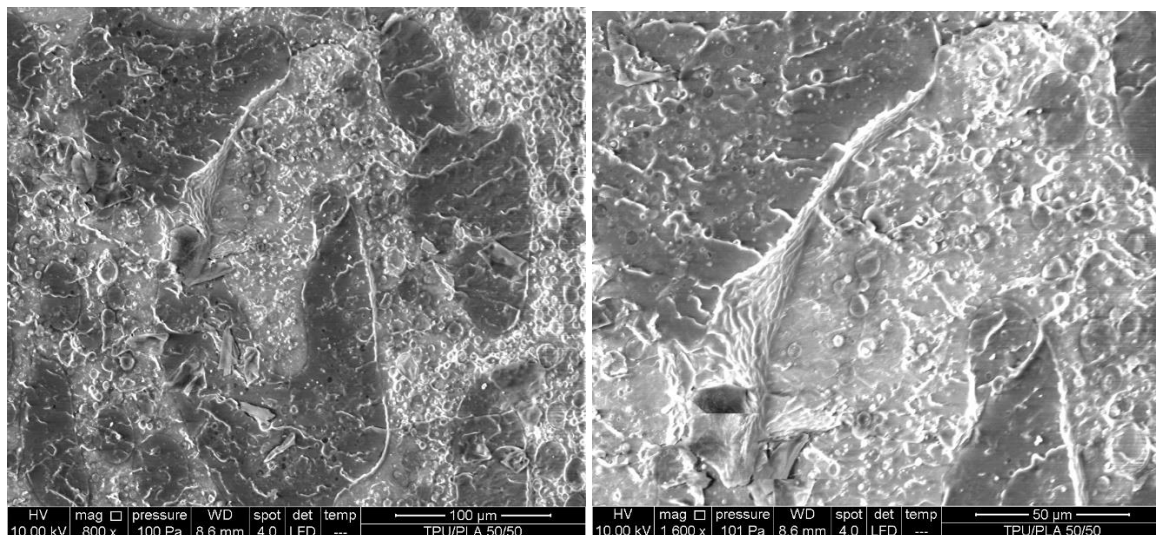


Slika 40. SEM mikrografije za mješavinu PLA/TPU 80/20 uz povećanje od 800 i 1600x.



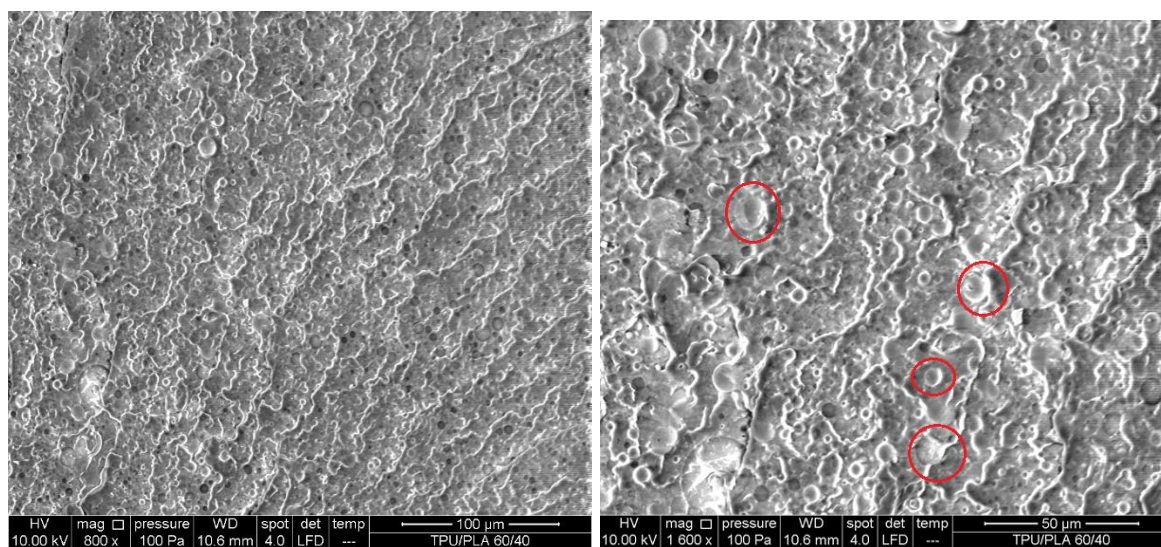
Slika 41. SEM mikrografije za mješavinu PLA/TPU 60/40 uz povećanje od 800 i 1600x.

SEM mikrografije (povećanje 800 i 1600 x) PLA/TPU mješavina s 50 mas % TPU-a prikazane su na slici 42. Kod udjela PLA i TPU-a 50/50 čestice TPU-a i dalje su dispergirane u PLA, do inverzije faza dolazi negdje iznad udjela TPU-a od 50 mas %, odnosno kod udjela PLA/TPU 40/60.



Slika 42. SEM mikrografije za mješavinu PLA/TPU 50/50 uz povećanje od 800 i 1600x.

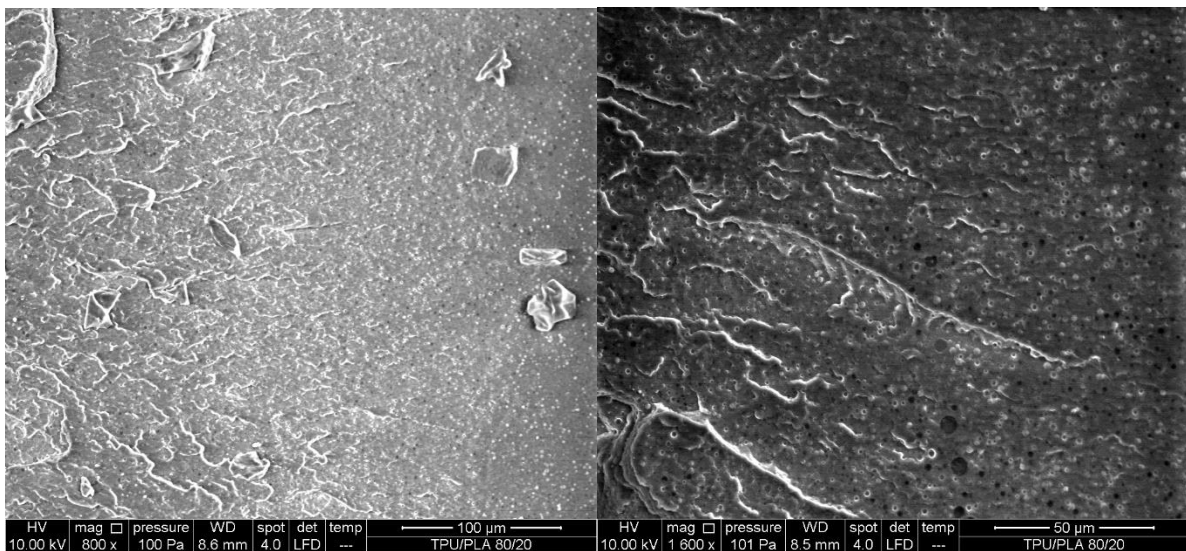
Nakon udjela od 50 mas % TPU-a dolazi do inverzije faza pri čemu TPU postaje kontinuirana faza. Na slici 43 prikazane su mikrografije (povećanje 800 i 1600 x) PLA/TPU 40/60 mješavine iz kojih je vidljiva kontinuirana TPU faza unutar koje su dispergirane okrugle čestice PLA (označene crveno na mikrografiji).



Slika 43. SEM mikrografije za mješavinu PLA/TPU 40/60 uz povećanje od 800 i 1600x.

U PLA/TPU mješavini s najvećim udjelom TPU-a od 80 mas % na SEM mikrografijama (povećanje 800 i 1600 x) dobivena je morfologija kontinuirane TPU matrice u kojoj su homogeno raspodijeljene okrugle čestice PLA (slika 44).

Na osnovi dobivenih rezultata SEM analize može se zaključiti da je kod većeg udjela TPU-a u PLA matrici dobivena dobra raspodjela TPU-a u PLA matrici uslijed postignutih međufaznih interakcija. Rezultati SEM analize mogu se dovesti u vezu s rezultatima DSC analize kod koje je dobivena djelomična mješljivost na što ukazuje pomak staklastog prijelaza kod mješavina s većim udjelom TPU-a na više temperature za TPU odnosno na niže temperature za PLA u odnosu na čisti TPU i PLA.



Slika 44. SEM mikrografije za mješavinu PLA/TPU 20/80 uz povećanje od 800 i 1600x.

5. ZAKLJUČAK

U ovom su radu pripremljene i karakterizirane mješavine na osnovi termoplastičnog poliuretana (TPU) i polilaktida (PLA) s ciljem dobivanja biorazgradljivog materijala opće namjene i povećanje žilavosti PLA.

Provedena DSC analiza kod svih PLA/TPU mješavina pokazuje prisutnost dva odvojena staklišta. Dodatkom TPU-a staklište PLA (T_g (čisti PLA) = ~ 60 °C) blago se pomiče prema nižim temperaturama, dok se staklište TPU-a (T_g (čisti TPU) = ~ -35 °C) pomiče prema višim temperaturama. Također kiralnost PLA se smanjuje dodatkom TPU-a. Takvi rezultati potvrđuju djelomičnu mješljivost ovih polimera i pojačanu fleksibilnost mješavina zbog interakcija između $-C=O$ skupine iz PLA i $-NH$ veze iz uretanske skupine TPU-a.

Na FTIR – ATR spektrima PLA/TPU mješavina primjećuje se pomak apsorpcijskih vrpca vezanih za istežanje karbonilne skupine u esterskoj, odnosno uretanskoj skupini (~ 1750 cm^{-1}) prema nižim valnim brojevima s povećanjem udjela TPU-a u mješavinama. Također dolazi do proširenja i smanjenja intenziteta apsorpcijskih vrpca. Navedene promjene javljaju se zbog interakcija i stvaranja vodikovih veza među polimerima, odnosno zbog njihove dobre kompatibilnosti.

Provedena ispitivanja mehaničkih svojstava pokazuju da već mali dodatak TPU-a gotovo udvostručuje (inače nisko) prekidno istežanje PLA, ali se istodobno i smanjuje prekidna čvrstoća. Daljnje povećanje udjela TPU-a u mješavinama rezultira dodatnim porastom prekidnog istežanja odnosno povećanja žilavosti PLA zbog jake međufazne adhezije. Istodobno smanjenje prekidne čvrstoće i Young-ovog modula uzrokovano je smanjenjem stupnja kiralnosti kojeg potvrđuje i DSC analiza.

Mikrografije dobivene SEM analizom ukazuju na homogenu raspodjelu TPU-a u PLA. Kod mješavina s većim udjelom TPU-a u PLA dobra raspodjela je rezultat međufaznih interakcija koje se primjećuju i na FTIR – ATR spektrima. Rezultati SEM analize dodatno potvrđuju DSC analizu i dokazuju djelomičnu mješljivost termoplastičnog poliuretana i polilaktida.

6. LITERATURA

1. Šprajcar, M., P. Horvat, and A. Kržan. "Biopolimeri in bioplastika–Plastika skladna z naravo." *Kemijski inštitut, Ljubljana* (2012)
2. Janović, Z. Polimerizacije i polimeri. Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa. (1997)
3. poliuretan. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. Pristupljeno 12. 5. 2021. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=49248>>.
4. Jawaid M., Khan T.A., Nasir M., Asim M. (eds) Eco-friendly adhesives for wood and natural fiber composites. *Composites Science and Technology*. Springer, Singapore. (2021)
5. Pohlmann N, Przybilski A, Steinberger R. Thermoplastic polyurethanes. United States Patent. Patent No.: US 8,680,213 B2. (2014)
6. Thermoset urethane vs. Termoplastic urethane. PSI, Urethanes INC. Pristupljeno 12. 5. 2021. <<https://psiurethanes.com/thermoset-vs-thermoplastic/>>
7. Introduction to Polyurethanes : Thermoplastic Polyurethane, American Chemistry Council, Inc. Pristupljeno 12. 5. 2021. <<https://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-Polyurethanes/Applications/Thermoplastic-Polyurethane/>>
8. Thermoplastic Polyurethane for Healthcare Applications, Medical Design Briefs. Pristupljeno 12. 5. 2021. <<https://www.medicaldesignbriefs.com/component/content/article/mdb/features/articles/16537>>
9. Sodergard A, Stolt M. „Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition.“ *Progress in polymer science*. 27.6 (2002): 1123-1163.
10. Jimenez A, Peltzer M, Ruseckaite R., eds. *Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. No. 12. Royal Society of Chemistry, (2015)
11. Hamad, K., et al. „Properties and medical applications of polylactic acid: A review.“ *Express Polymer Letters* 9.5 (2015): 435-455
12. Sangeetha, V. H., et al. „State of the art and future prospectives of poly (lactic acid) based blends and composites.“ *Polymer composites* 39.1 (2018): 81-101.
13. Li, Ge, et al. „Synthesis and biological application of polylactic acid.“ *Molecules* 25.21 (2020): 5023.

14. Tuncer E. „Polylactic acid (PLA)“. *Gebze Technical University* (2020)
15. Vrsaljko D. Pregled tehničke literature i dokumentacije. *Kemija u industriji*. 64, 7.8 (2015). 445-447
16. Lunt, J. „Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers.“ *Polymer degradation and stability* 59.1-3 (1998): 145-152.
17. Horst, M. et al. „Increased porosity of electrospun hybrid scaffolds improved bladder tissue regeneration.“ *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 102.7 (2014): 2116-2124.
18. Govorčin Bajsić E. Polimerne mješavine, interna skripta. FKIT, Zagreb. (2012).
19. Jašo, V, et al. „Bio-plastics and elastomers from polylactic acid/thermoplastic polyurethane blends.“ *Journal of Applied Polymer Science* 131.22 (2014).
20. Han, J.J., Han-Xiong H. „Preparation and characterization of biodegradable polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends.“ *Journal of Applied Polymer Science* 120.6 (2011): 3217-3223.
21. Mi, H.Y., et al. „Characterization of thermoplastic polyurethane/polylactic acid (TPU/PLA) tissue engineering scaffolds fabricated by microcellular injection molding.“ *Materials Science and Engineering: C* 33.8 (2013): 4767-4776.
22. Tao, Y., et al. „Application of a thermoplastic polyurethane/polylactic acid composite filament for 3D-printed personalized orthosis.“ *Materiali in tehnologije* 53.1 (2019): 71-76.
23. Hrnjak-Murgić, Z., Ptiček, A. Karakterizacija materijala, interna skripta. FKIT, Zagreb (2007).
24. Stamm, M. "Polymer surfaces and interfaces." *Characterization, Modification and Applications; Springer: Berlin, Germany* (2008).
25. Leskovic, M. Inženjerstvo površina, interna skripta. FKIT, Zagreb. (2019).
26. Koberstein, J.T., Galambos, A.F., Leung, L.M. „Compression-molded polyurethane block copolymers. 1. Microdomain morphology and thermomechanical properties.“ *Macromolecules*, 25 (1992) 6195– 6204.
27. Saiani, A., Rochas, C., Eeckhaut, G., Daunch, W.A., Leenslag, J.W., Higgins, J.S. „Origin of Multiple Melting Endotherms in a High Hard Block Content Polyurethane, 1. Thermodynamic Investigation.“ *Macromolecules*, 37. (2004) .1411–21.
28. Saiani, A., Novak, L., Rodier, G., Eeckhaut, G., Leenslag, J.W., Higgins, J.S. „Origin of Multiple Melting Endotherms in a High Hard Block Content Polyurethane. 2. Structural Investigation...“, *Macromolecules*, (2007) 40, 7252–7262.

29. R. Z. Khoo, H. Ismail, W. S. Chow. „Thermal and morphological properties of poly(lactic acid) nanocellulose nanocomposites.“ *Proced. Chem.*, 19 (2016) 788–794.
30. Fischer, E. W.; Sterzel, H. J.; Wegner, G. „Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions.“ *Colloid. Polym. Sci.* 1973, 251, 980.
31. Li Y., Shimizu H. „Toughening of polylactide by melt blending with a biodegradable poly(ether)urethane elastomer.“ *Macromol. Biosci.* 7 (2007) 921–928.
32. E. Oliaei, B. Kaffashi, S. Davoodi. „Investigation of structure and mechanical properties of toughened poly(L-lactide)/thermoplastic poly(ester urethane) blends.“ *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2015) 43104–43117.
33. Luo N., Wang D.N., Ying S.K. „Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly(urethane urea) copolymer.“ *Macromolecules* 30.15 (1997): 4405-4409.
34. Yang, Y. S., et al. „Monitoring the cure of unsaturated polyester resins by pressure DSC and FTIR-PLC.“ *Journal of applied polymer science* 37.8 (1989): 2313-2330.
35. Jing, Xin, et al. „Morphology, mechanical properties, and shape memory effects of poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blend scaffolds prepared by thermally induced phase separation.“ *Journal of Cellular Plastics* 50.4 (2014): 361-379.
36. Kister, G. et al. „Vibrational analysis of ring-opening polymerizations of glycolide, L-lactide and D, L-lactide.“ *European polymer journal* 28.10 (1992): 1273-1277.
37. Kister, G., Cassanas G., Vert M. "Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid) s." *Polymer* 39.2 (1998): 267-273.
38. Kister G., et al. „Vibrational analysis of poly(L-lactic acid).“ *Journal of Raman Spectroscopy* 26.4 (1995): 307-311.
39. Carrasco F. et al. „Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties.“ *Polymer Degradation and stability* 95.2 (2010): 116-125.
40. Qu P., Ping, et al. „Nanocomposites of poly(lactic acid) reinforced with cellulose nanofibrils.“ *BioResources* 5.3 (2010): 1811-1823.
41. Feng F., Ye L., „Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends“, *J. Appl. Polym. Sci.* 119 (2010) 2778–2783.
42. Feng F., X. Zhao, Ye L., „Structure and properties of ultradrawn polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends“, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* 50 (2011) 1500–1507.

43. Han J.-J., Huang H.-X., „Preparation and characterization of biodegradable polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends“, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 3217–3223.
44. Hong H., Wei J., Yuan Y., Chen F.-P., Wang J., Qu X., et al., „A novel composite coupled hardness with flexibility-poly(lactic acid) toughened with thermoplastic polyurethane“, *J. Appl. Polym. Sci.* 121 (2011) 855–861.
45. Jaso V, Cvetinov M., Raki S., Petrovic Z.S., „Bio-plastics and elastomers from poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blends“, *J. Appl. Polym. Sci.* 31 (2014) 41104–44112.
46. Eceiza A., Larranaga, M., De la Caba, K., Kortaberria, G., Marieta, C., Corcuera, M. A., Mondragon, I., „Structure–Property Relationships of Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Polycarbonate Diols“, *J. Appl. Polym. Sci.* (2008) 108, 3092.

7. ŽIVOTOPIS

HELENA PINTARIĆ



OBRAZOVANJE

2019. – 2021.

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE, ZAGREB

Diplomski studij: Kemija i inženjerstvo materijala

2014. – 2019.

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE, ZAGREB

Preddiplomski studij: Kemija i inženjerstvo materijala

2010. – 2014.

GIMNAZIJA JOSIPA SLAVENSKOG ČAKOVEC, ČAKOVEC

Smjer: prirodoslovno - matematički

2002. – 2010.

OSNOVNA ŠKOLA VLADIMIRA NAZORA, PRIBISLAVEC

ZNANJE I VJEŠTINE

- MS Office alati: Word, Excele, Outlook, Powerpoint
- Internet
- Matlab
- Origin
- Engleski jezik
- Njemački jezik

AKTIVNOSTI

- Stručna praksa, 2018. – Institut Ruđer Bošković, Zagreb
 - Zavod za kemiju materijala – Laboratorij za sintezu novih materijala
- studentski kongres o materijalima – ESKIM 2019.
- Polimeri iz perspektive kemičara i strojara, 2019.
- 19th International Foundrymen Conference, 2021. – postersko izlaganje: Priprema i karakterizacija umjetne patine na bronci