

# Utjecaj PCL-a na svojstva PA/PCL mješavina

---

Kovačević, Dora

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:900277>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**



Repository / Repozitorij:

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



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

**Dora Kovačević**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, rujan 2024.**

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

Kandidatkinja **Dora Kovačević**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 25. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Andrej Vidak, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, Sveučilište u  
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 30. rujna 2024.

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

Dora Kovačević

**UTJECAJ PCL-A NA SVOJSTVA PA/PCL MJEŠAVINA**

**DIPLOMSKI RAD**

**Voditelj rada:** doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Doc. dr. sc. Andrej Vidak

**Zagreb, rujan 2024.**

## Sažetak rada

### *Utjecaj PCL-a na svojstva PA/PCL mješavina*

Cilj ovog rada je istražiti utjecaj polikaprolaktona (PCL) na svojstva mješavina poliamida 12 (PA12) i polikaprolaktona (PCL) s posebnim naglaskom na njihova toplinska, površinska i mehanička svojstva. Polimerne mješavine sve se više koriste u industriji jer omogućuju kombiniranje korisnih svojstava različitih polimera, čime se postiže materijal prilagođen specifičnim potrebama i primjenama.

PA12 je termoplastični polimer poznat po visokoj čvrstoći, kemijskoj otpornosti i stabilnosti, dok PCL, biorazgradivi polimer, doprinosi fleksibilnosti i lakšoj obradi materijala. Korištenje mješavina ovih polimera otvara mogućnost stvaranja novih materijala s poboljšanim svojstvima koja su pogodna za različite industrijske primjene, uključujući medicinske uređaje, ambalažu, automobilsku i zrakoplovnu industriju.

Kako bi se detaljno istražila svojstva mješavina, provedena su ispitivanja pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA), koji pružaju uvid u termičku stabilnost i prijelazne temperature materijala. Također, površinska svojstva analizirana su mjerenjem kontaktnog kuta radi izračunavanja slobodne površinske energije, dok su mehanička svojstva određena kroz test vlačnog ispitivanja.

Ovaj diplomski rad doprinosi boljem razumijevanju ponašanja polimernih mješavina PA12/PCL te pruža temelje za daljnja istraživanja usmjerena na kompatibilnost komponenata unutar polimerne mješavine te njenu stabilnost i industrijsku primjenu.

**Ključne riječi:** polikaprolakton, poliamid 12, polimerna mješavina, toplinska svojstva, slobodna površinska energija, mehanička svojstva

## **Abstract**

### *The Influence of PCL on the properties of a PA/PCL Blends*

The aim of this thesis is to investigate the influence of polycaprolactone (PCL) on the properties of polyamide 12 (PA12) and polycaprolactone (PCL) blends, with special emphasis on their thermal, surface, and mechanical properties. Polymer blends are increasingly used in industry as they enable the combination of beneficial properties of different polymers, resulting in materials tailored to specific needs and applications.

PA12 is a thermoplastic polymer known for its high strength, chemical resistance, and stability, while PCL, a biodegradable polymer, contributes to the flexibility and easier processing of the material. The use of these polymer blends opens up the possibility of creating new materials with improved properties suitable for various industrial applications, including medical devices, packaging, automotive, and aerospace industries.

In order to thoroughly investigate the properties of the blends, tests were conducted using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), which provide insight into the thermal stability and transition temperatures of the materials. Additionally, surface properties were analyzed by measuring the contact angle to calculate the surface free energy, while mechanical properties were determined through tensile testing.

This thesis contributes to a better understanding of the behavior of PA12/PCL polymer blends and provides a foundation for further research focused on the compatibility of components within the polymer blend, as well as its stability and industrial application.

**Keywords:** polycaprolactone, polyamide 12, polymer blend, thermal properties, surface free energy, mechanical properties

*Želim izraziti svoju duboku zahvalnost svima koji su me pratili i podržavali na mom akademskom putu te tijekom pisanja ovog diplomskog rada.*

*Prije svega, želim zahvaliti svojoj mentorici, profesorici Ivi Movre Šapić, na nesebičnom vodstvu, strpljenju i stručnoj pomoći. Njene smjernice, savjeti i podrška bili su neprocjenjivi u svim fazama rada.*

*Također, zahvaljujem profesorici Mireli Leskovic u laboratoriju na pruženoj pomoći i korisnim savjetima tijekom eksperimentalnog dijela mog istraživanja. Posebna zahvala ide i Marini Krejča Curovečki za tehničku podršku, bez čije bi pomoći realizacija praktičnog dijela rada bila znatno otežana.*

*Neizmjerne sam zahvalna svojoj obitelji – mami, tati i bratu – za neizmjernu ljubav, podršku i razumijevanje kroz sve ove godine studiranja. Njihova vjera u mene bila je moj najvažniji oslonac.*

*Zahvaljujem i svojim prijateljima, koji su me bodrili i poticali, te svom dečku, koji je strpljivo bio uz mene, pružao podršku i vjerovao u mene. Vaša podrška mi je dala snagu i motivaciju da nastavim i u trenucima kada je bilo najteže.*

*Ovaj rad posvećujem svima vama. Hvala vam od srca.*

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1. Općenito o polimerima</b> .....	<b>2</b>
<b>2.2. Polimerne mješavine</b> .....	<b>4</b>
<b>2.3. Polikaprolakton (PCL)</b> .....	<b>5</b>
2.3.1. Svojstva PCL polimera .....	5
2.3.2. Primjena PCL polimera.....	7
<b>2.4. Poliamid PA12</b> .....	<b>8</b>
2.4.1. Svojstva PA12 polimera.....	8
2.4.2. Primjena PA12 polimera .....	8
<b>2.5. Slobodna površinska energija</b> .....	<b>9</b>
2.5.1. Parametri adhezije.....	12
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>14</b>
<b>3.1. Materijali</b> .....	<b>14</b>
<b>3.2. Priprava PA12/PCL mješavina</b> .....	<b>14</b>
<b>3.3. Karakterizacija PA12/PCL mješavina</b> .....	<b>17</b>
3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije.....	17
3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	19
3.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	20
3.3.4. Mehanička svojstva.....	21
<b>1. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>22</b>
<b>4.1. Rezultati određivanja slobodne površinske energije</b> .....	<b>22</b>
<b>4.2. Toplinska svojstva</b> .....	<b>26</b>
4.2.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).....	26
4.2.2. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA).....	32
<b>4.3. Rezultati mehaničkih svojstva</b> .....	<b>38</b>
<b>2. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>41</b>
<b>3. POPIS SIMBOLA</b> .....	<b>43</b>
<b>4. LITERATURA</b> .....	<b>44</b>



# 1. Uvod

Polimeri su postali neizostavni materijali u suvremenom svijetu, s primjenom u gotovo svim industrijskim granama, od medicine i elektronike do građevinarstva i ambalaže. Oni su cjenovno pristupačni materijali, jednostavni za izvođenje te ključni materijali i skupovi materijala za današnjicu. Polimeri su dugi molekularni lanci sastavljeni od ponavljajućih jedinica, poznatih kao monomeri. Njihova uporaba rapidno je rasla tijekom 20. stoljeća, no međutim praoblikovanja i prastrukturiranja prirodnih polimera poznata su još unazad 3,5 milijardi godina. Tijekom posljednjih desetljeća, uporaba polimera značajno je porasla zahvaljujući njihovim iznimnim svojstvima, uključujući nisku gustoću, dobru kemijsku otpornost (osobito otpornost na koroziju) te mogućnost prilagodbe specifičnim primjenama kroz modifikaciju njihove strukture. [1][2]

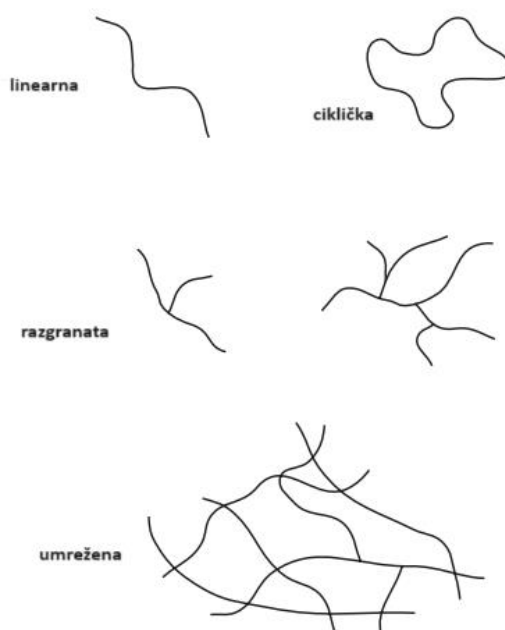
Kako se tehnologija razvijala, došlo je do većih potreba za polimerima s konkretnim svojstvima koja jednostavni homopolimeri nisu mogli zadovoljiti. To je dovelo do razvoja polimernih mješavina, gdje se kombiniranjem dvaju ili više različitih polimera stvaraju materijali s poboljšanim svojstvima i kao takvi primjenjuju u industriji. [1][3] Jedan od najranije razvijenih sintetičkih polimera, poliamid (PA 12), poznatiji kao najlon, korišten je još od 1930-ih godina i danas je široko primjenjivan za ambalaže, automobilske dijelove i u industriji tekstila. Polikaprolakton (PCL) je biorazgradivi polimer i vrlo često dolazi u kombinaciji s nekim drugim polimerima kako bi poboljšao svoja mehanička svojstva, a istovremeno pridonio ukupnoj biokompatibilnosti i biorazgradivosti. [4][5]

Kada se PCL miješa s poliamidom, stvaraju se mješavine koje su privukle veliku pozornost zbog mogućnosti kombiniranja visoke čvrstoće i otpornosti PA s fleksibilnošću i biorazgradivošću PCL-a. Oni nude uravnotežena svojstva, poboljšanu fleksibilnost i smanjenu krhkost, što ih čini idealnima za medicinske uređaje i pakiranja, ali i općenitu industrijsku primjenu. [3][4][5]

## 2. Teorijski dio

### 2.1. Općenito o polimerima

Riječ polimer dolazi od klasičnih grčkih riječi „poly“ što znači mnogo i „meres“ što znači dijelovi. Tako je polimer molekula dugog lanca koja se sastoji od velikog broja ponavljajućih strukturnih jedinica povezanih kovalentnim vezama. Kemijska reakcija kojom nastaju makromolekule polimera naziva se polimerizacija, najjednostavniji primjer je polimerizacija etilena, kojom se dobiva polietilen. Postoje različite strukture polimera, najjednostavnija je linearna struktura, odnosno linearni lanac s dva kraja. Nešto složeniju strukturu imaju ciklički polimeri koji nemaju kraj lanca već su povezani u prsten te su drugačijih svojstava od svojih linearnih parnjaka. Također, postoje i razgranati polimeri koji imaju bočne lance na glavnom lancu, dok je najsloženija struktura kod mrežnih/umreženih polimera gdje je svaki lanac povezan sa svim ostalim točkama grananja i drugim lancima (Slika 1). [6][7]



*Slika 1. Različite kemijske strukture polimera [7]*

Klasifikacija polimera prema mehaničkim svojstvima je na poliplaste i elastomere, dok se poliplasti dijele potom na termoplaste (plastomere) i termosete (duromere). Termoplasti su polimeri koji omekšavaju pri zagrijavanju i mogu se ponovno oblikovati koristeći tehnike

obrade kao što su injekcijsko prešanje, ekstruzija i sl. Također, termoplasti teže kristaliziraju nakon hlađenja jer imaju dosta isprepletene makromolekule te zato oni koji kristaliziraju ne stvaraju savršeno kristalne materijale, već su polukristali s kristalnim, ali i amorfnim područjem. Primjeri termoplasta su polietilen (PE), polipropilen (PP) i polivinilklorid (PVC). Duromeri su polimeri koji se ne mogu ponovno oblikovati nakon što jednom očvrstnu, oni su kruti i lomljivi materijali. Primjeri duromera su epoksidne smole i fenolne smole. Elastomeri su umreženi gumeni polimeri koji se mogu lako rastegnuti pod utjecajem naprezanja i koji se brzo vraćaju u svoje izvorne dimenzije kada naprezanje prestane. Primjer elastomera je prirodni kaučuk, guma. Određeni polimeri poput proteina, celuloze i svile, nalaze se u prirodi, dok se mnogi drugi, uključujući polietilen, polistiren i poliamid, proizvode samo sintetskim putem. [6][7]

Određena svojstva polimera znatno ovise o veličini polimernog lanca koju možemo iskazati upravo molarnom masom  $M$  polimera. To je masa 1 mola polimera te se iskazuje u mjernim jedinicama g/mol ili kg/mol. Za mrežne polimere, molarna masa bi zapravo išla u beskonačnost, stoga se uzima molarna masa polimernih lanaca između spojnih točaka grananja. Što se tiče molarne mase homopolimera (jedna vrsta ponavljajućeg monomera), računa se preko stupnja polimerizacije (SP), što je broj jedinica koje se ponavljaju u lancu polimera te se množi s  $M_0$  što je molarna masa jedne ponavljajuće jedinice (jednadžba 1).

$$M = M_0 \times SP \quad (1)$$

Prema sličnom principu računa se i molarna masa kopolimera, umjesto  $M_0$  koristi se  $M_0^{cop}$ , što je srednja molarna masa ponavljajuće jedinice kopolimera i uzimajući u obzir njegov sastav, koristi se molarni udio  $X_j$  i  $M_{j0}$  molarna masa ponavljajuće jedinice „j“ u kopolimeru (jednadžba 2). [7]

$$M_0^{cop} = \sum X_j M_{j0} \quad (2)$$

## 2.2. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine su materijali koji nastaju miješanjem, odnosno kombiniranjem dvaju ili više različitih polimera radi postizanja poboljšanih ili specifičnih svojstava koja nisu prisutna ili su nedostižna u pojedinačnim komponentama. Glavni cilj je najčešće usmjeren na povećanje udarne čvrstoće, krutosti i veće otpornosti na toplinu. Takve kombinacije polimera omogućavaju prilagodbu materijala za specifične primjene, to uključuje poboljšanu otpornost na udarce, bolja termička svojstva, kemijsku otpornost te mehaničku čvrstoću, pružajući tako veću fleksibilnost u dizajnu i funkcionalnost konačnog proizvoda. [8][9]

Teorija miješanja polimera obuhvaća termodinamičke i kinetičke aspekte kompatibilnosti odabranih polimera te kako bi miješanje bilo što uspješnije nužna je kompatibilnost između pojedinačnih polimernih komponenata. Hoće li određena mješavina biti homogena ili nehomogena (fazno odvojena) ovisit će o različitim čimbenicima, kao što su temperatura obrade, kinetika procesa miješanja i prisutnost otapala ili drugih dodataka. [6][7]

Prema termodinamici, mješavine polimera mogu biti potpuno nemješljive, što pokazuje snažnu tendenciju faznog odvajanja polimera čime se dobiva gruba struktura i niska površinska adhezija. Konačni materijal tada ima lošija svojstva od pojedinačnih polimera. S druge strane, postoje djelomično mješljivi i potpuno mješljivi polimeri, mješavine homogene na molekulskoj razini, koje ako se stabiliziraju mogu rezultirati izvrsnim svojstvima u konačnici, odnosno jedan od polimera unutar te mješavine može neutralizirati nedostatke drugoga polimera i time čini stabilnije formiranu strukturu. Da bi se postigla što stabilnija struktura potrebno je smanjiti međupovršinsku napetost, odnosno osigurati pravilnu disperziju kako bi se izbjeglo razdvajanje faza i poboljšalo prijanjanje komponenata čistih polimera. U termodinamici se koriste sljedeće jednadžbe 3 i 4 te kod nemješljivih polimernih mješavina vrijednost slobodne energije miješanja je pozitivna, dok je kod potpuno mješljivih obrnuto. [8]

Mješljive polimerne mješavine

$$\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0 \quad (3)$$

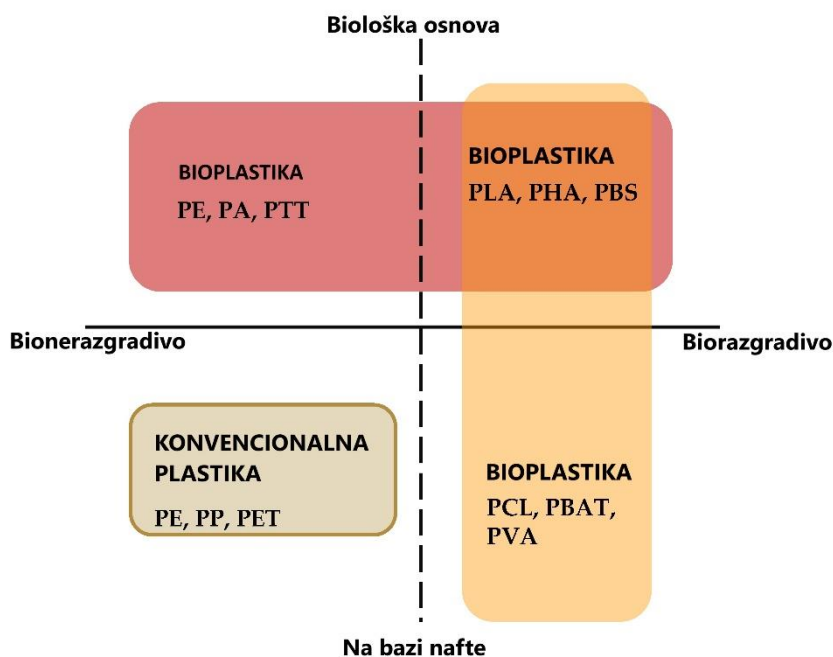
Nemješljive polimerne mješavine

$$\Delta G_m \approx \Delta H_m \geq 0 \quad (4)$$

## 2.3. Polikaprolakton (PCL)

### 2.3.1. Svojstva PCL polimera

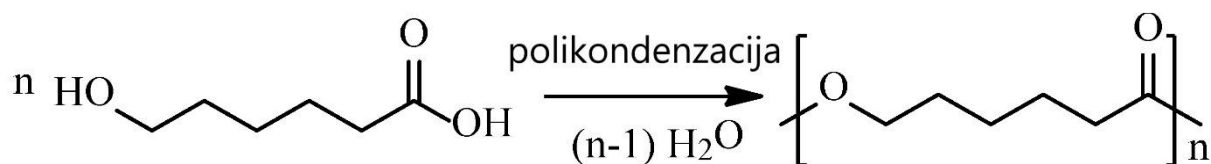
U posljednjem desetljeću polimer polikaprolakton, PCL, dobio je posebnu pozornost zbog svoje biorazgradivosti i potencijalnih primjena u svakodnevnom životu. Dugi niz godina traže se alternativna rješenja za tradicionalne materijale kako bi ih se zamijenilo biorazgradivim kemijskim materijalima koji ne zagađuju okoliš. PCL se naziva „zelenim“ ekološki prihvatljivim materijalom te je time vrlo brzo postao najperspektivniji i najpopularniji materijal (Slika 2). Polikaprolakton je polukristalni alifatski poliester koji ima temperaturu staklastog prijelaza  $T_g$  oko  $-60^{\circ}\text{C}$ , točku taljenja između  $58$  i  $64^{\circ}\text{C}$ , ovisno o njegovoj kristalnoj strukturi te vrijeme razgradnje od 2 do 3 godine. Ima odlična reološka i viskoelastična svojstva dok su mehanička, toplinska, fizikalna, biokompatibilna i biorazgradiva svojstva određena njegovom kristalnošću i molekulnom masom.



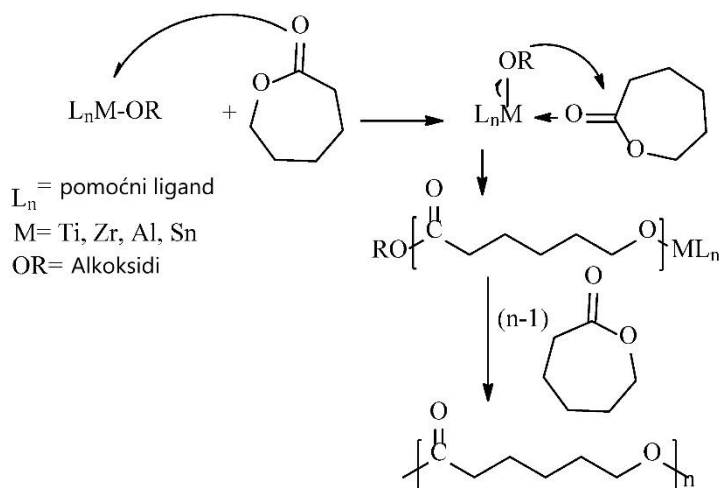
*Slika 2. Primjer biorazgradive i bionerazgradive plastike [4]*

PCL je nebiološki alifatski poliester te se komercijalno proizvodi iz sirove nafte na dva načina (Slika 3 i 4), polikondenzacijom 6-hidroksiheksanske kiseline ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ ) i ROP mehanizam  $\epsilon$ -CL ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) monomera s kositar(II) 2-etilheksanoat ili kositar(II) oktoat, alkoksidima

prijelaznih metala ili derivata katalizatora. Sintezom na prvi način uz odgovarajući katalizator i kontinuirano uklanjanje vode pod vakuumom na temperaturama od 80 do 150°C za nekoliko sati nastaje PCL niske kvalitete, niske molekularne mase i širokim indeksom polidisperznosti. Dok s druge strane, ROP mehanizam („Ring-opening polymerization“) je poželjan u industriji, temelji se na otvaranju prstena, jer osigurava kontroliranu polimerizaciju gdje nastaje polimer veće molekularne mase i nižeg indeksa polidisperznosti. Unutar ROP mehanizma mogu se koristiti tri vrste katalizatora, anionski, kationski i koordinacijski katalizator s metalnim centrom što može rezultirati stvaranjem polimera različitih struktura i veličina. [4]



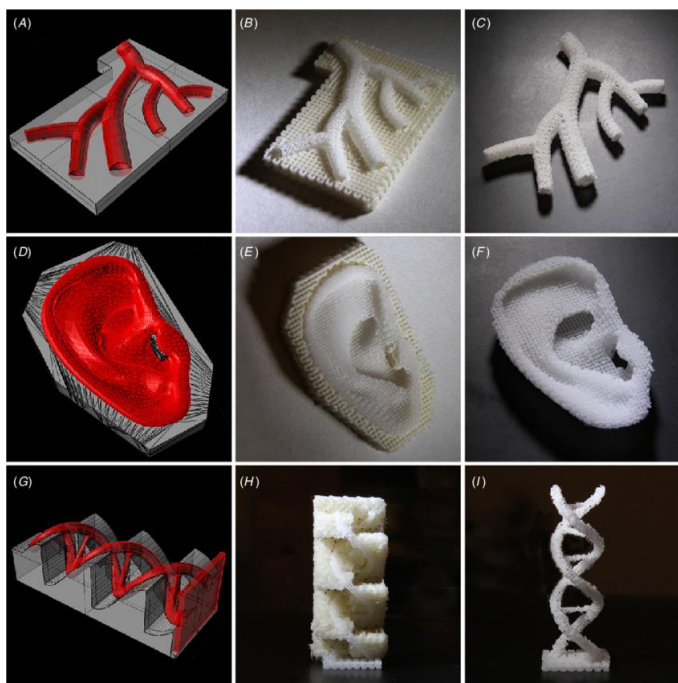
**Slika 3.** Sinteza PCL polimera polikondenzacijom [4]



**Slika 4.** Sinteza PCL polimera polimerizacijom s otvaranjem prstena [4]

### 2.3.2. Primjena PCL polimera

Polikaprolakton zbog svoje jedinstvenosti ima široku primjenu u raznim industrijama, biomedicina (matrice za rast tkiva, kosti, hrskavica, ligamenata, koža, kardiovaskularna i živčana tkiva i sl.), kontrolirani nosači lijekova, zavoji za rane, industrijska primjena (ambalaža, membrane i adsorbenti za obradu vode, pakiranja i vreće za kompost, 3D ispis). Američka uprava za hranu i lijekove (FDA, „Food and Drug Administration) odobrila je PCL za medicinsku uporabu za uređaje i implantate zbog njegove biorazgradivosti te se teži potpunoj zamjeni metalnih implantata kao što su vijci, pločice i sl. Svakako treba izdvojiti posebnu pozornost upravo 3D ispisu gdje je PCL jedan od najpoželjnijih polimera za ispis zbog svojih karakteristika, osobito temperature taljenja (55-60°C) i spore razgradnje, kod primjene za koštano tkivo (Slika 5). Razvoj i primjena 3D ispisa u stalnom je porastu unazad nekoliko godina te ima značajne prednosti, primjerice precizno taloženje, ekonomičnost, jednostavnost i mogućnost kontrole distribucije ćelija. Međutim, čisti PCL nema osteogeni potencijal za induciranje regeneracije kosti, iz tog razloga istraživači u području inženjerstva koštanog tkiva kombiniraju polikaprolakton s drugim poliesterima i polimerima, anorganskim tkivima, metalnim elementima ili kolagenom kako bi poboljšali svojstva. [4][10]

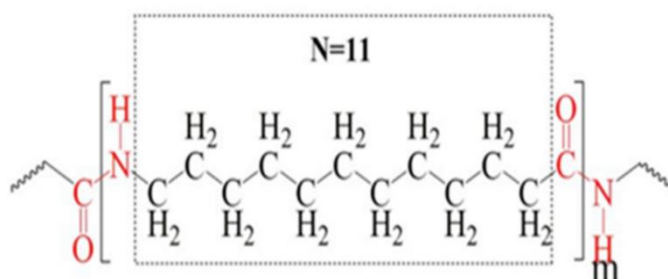


**Slika 5.** *Primjeri 3D ispisa složene anatomske strukture na bazi polikaprolaktone uz dodatak polivinil alkohola (PVA). (A)-(C) Kardiovaskularno stablo, (D)-(F) Desno uho, (G)-(I) DNA spirala*

## 2.4. Poliamid PA12

### 2.4.1. Svojstva PA12 polimera

Poliamid PA12 je termoplastični polimer, bijele boje, sastavljen od monomera, a svaki sadrži 12 ugljikovih atoma (Slika 6). Zbog njegove semikristalne strukture poznat je po svojoj vlačnoj i udarnoj čvrstoći, žilavosti, sposobnosti savijanja bez loma i otpornost na habanje. Toplinski je vrlo stabilan, može zadržati svoja svojstva u širokom rasponu temperatura te značajnu otpornost na kemikalije, uključujući ulja, goriva i mnoga otapala. Također, ima nisku apsorpciju vlage pa u vlažnim uvjetima zadržava stabilna svojstva. Gustoća PA12 iznosi  $1,01 \text{ g/cm}^3$ , talište je u rasponu od  $178$  do  $180^\circ\text{C}$ . PA12 pokazuje visoku izdržljivost, ali njegova proizvodnja počinje neobnovljivom sirovinom, uglavnom dobivenom iz nafte. Proizvodi se iz  $\omega$ -aminolaurinske kiseline ili laurolaktona. Međutim, postoje istraživanja usmjerena na razvijanje obnovljivih izvora (biomase kao izvor sirovine) za proizvodnju kemikalija poput laurolaktona. [11][12][13]



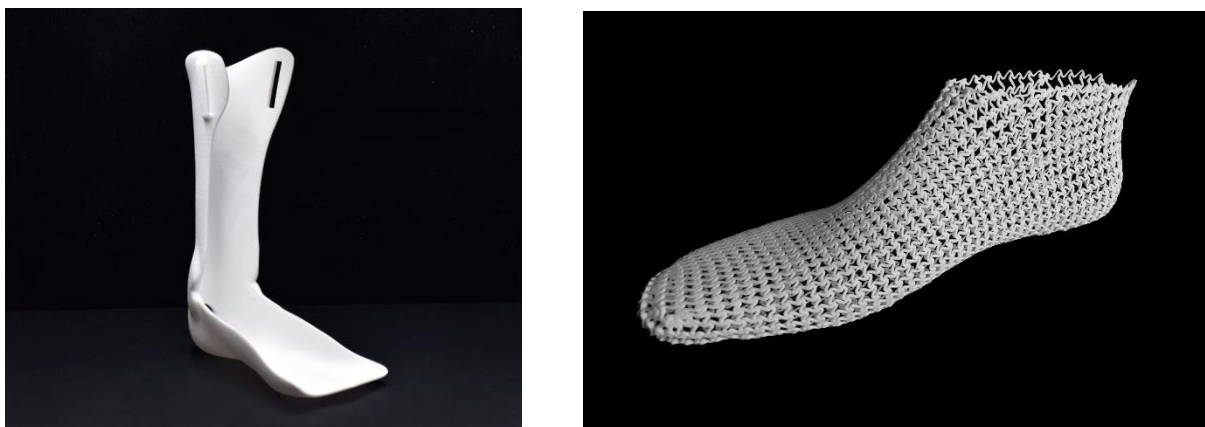
*Slika 6. Kemijska struktura PA12 polimera [12]*

### 2.4.2. Primjena PA12 polimera

Poliamid 12 se koristi u raznim industrijama. Automobilaska industrija ga koristi za proizvodnju cijevi, sustava zračnih kočnica i omotača kabela, što obuhvaća i elektrotehniku i izolaciju materijala. U medicini i farmaceutskoj industriji služi za izradu sterilnih vrećica, katetera i druge medicinske instrumenata te za izradu filmova za pakiranje lijekova. U današnje vrijeme, uobičajeni je materijal za 3D ispis za izradu funkcionalnih dijelova tijela (Slika 7) i prototipova, u cilju korištenja manjih količina metalnih dijelova. [5][11] PA12, poznat i kao najlon 12, često se koristi i u kozmetici zbog svojih svestranih svojstava. Poznat *Utjecaj PCL-a na svojstva PA/PCL mješavina*



je kao sredstvo za neprozirnost i povećanje volumena, prisutan je u prešanim puderima i puderima u prahu, tekućoj šminki, kremama i losionima te brojnim drugim proizvodima za negu kože. On daje osjećaj svilenkaste teksture na koži, mazivost i lakoću nanošenja te osigurava prirodniji izgled kože zbog svoje niske gustoće u usporedbi s drugim mineralima koji se obično koriste (gline, kaolina, tinjca i sl.). [14] Također poliamid PA12 koristi se i u sportu i rekreaciji za izradu sportske opreme, pretežno za vanjske uvjete jer podnosi ekstremne temperature, UV zračenje i vlagu pa je sastavni dio biciklističke opreme, čak i samog bicikla, planinarske opreme, opreme za vodene i skijaške sportove te općenito zaštitnu opremu. [15]



*Slika 7. Primjeri 3D ispisa funkcionalnih dijelova tijela iz poliamida PA12 [16]*

## 2.5. Slobodna površinska energija

Slobodna površinska energija krutih tvari pruža uvid u energiju koja je prisutna na površini materijala i utječe na njegove fizikalne i kemijske karakteristike, izražava se kao energija po jedinici površine,  $J/m^2$ . Polimeri kao materijali imaju nižu vrijednost slobodne površinske energije u usporedbi s mnogim drugim materijalima, poput metala i keramike. Općenito, slobodna površinska energija materijala utječe na njegovu sposobnost vlaženja drugim tvarima, posebno kapljevnom, što je viša slobodna površinska energija to se bolje kapljevina raspoređuje po površini. Što se tiče polimera, upravo slaba sposobnost vlaženja im ograničava procese oblikovanja i premazivanja, kao što su lijepljenje, bojanje, metalizacija i sl. [17] Vlaženje površine igra važnu ulogu u mnogim funkcionalnim primjenama, svakako treba izdvojiti primjenu vezanu za zaštitu od korozije. Efikasni zaštitni premazi i tretmani za

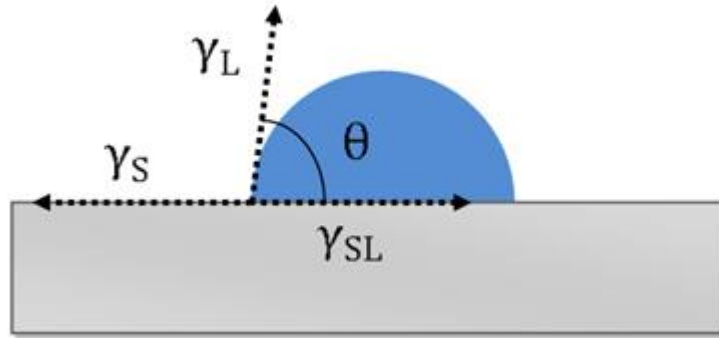
*Utjecaj PCL-a na svojstva PA/PCL mješavina*

smanjenje korozije često poboljšavaju vlaženje površine, čime se sprječava kontakt korozivnih agenata s metalnim ili drugim osjetljivim materijalima, čime se produžuje njihova trajnost i otpornost. [18] Također, vlaženje površine se primjenjuje kod superhidrofobnih samočistećih materijala, primjer su premazi za vjetrobranska stakla te kod premaza za površine protiv obraštanja (prekrivanja mikroorganizmima, algama i sl.). [19] Slobodna površinska energija i sposobnost vlaženja ključni su čimbenici koji utječu i na sustave za isporuku lijekova koji se temelje na polimerima, određuju njihovu interakciju s biološkim tkivima i ponašanje pri otpuštanju lijekova. Površinska energija, koja utječe na adhezivne karakteristike polimera, ima važnu ulogu u bioadheziji — važnom aspektu za sustave isporuke lijekova koji zahtijevaju dugotrajan kontakt s biološkim površinama, kao što su sluznice. Sposobnost vlaženja, tj. koliko se površina polimera može vlažiti biološkim tekućinama, utječe na učinkovitost otpuštanja lijeka i brzinu procesa. Hidrofilni polimeri, koji imaju visoku sposobnost vlaženja, obično omogućuju brzo otpuštanje lijeka, dok hidrofobni polimeri, s niskom sposobnošću vlaženja, pružaju kontrolirano i produljeno otpuštanje. [20]

Površinska slobodna energija čvrstih materijala određuje se primjenom teoretskih modela koji koriste mjerenja kontaktnog kuta između kapljica tekućine i površine čvrstog tijela. Rezultati mjerenja uspoređuju se pomoću različitih modela, uključujući Zismanov model, model geometrijske sredine, model harmonijske sredine te kiselo-bazni model. Ovi modeli omogućuju kvantifikaciju interakcije između tekućine i čvrste površine. Youngova jednadžba (jednadžba 5) koristi se za određivanje kontaktnog kuta između kapljice tekućine i površine čvrstog materijala, gdje se povezuje slobodna površinska energija tekućine, slobodna površinska energija čvrstog materijala i međupovršinska energija između tekućine i čvrstog materijala. [21]

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (5)$$

Ova jednadžba omogućuje kvantifikaciju interakcija na granici između tekućine i čvrste površine, pružajući ključne podatke za izračunavanje i analizu površinske slobodne energije. [6]



*Slika 8. Shematski prikaz veličina Youngove jednadžbe [21]*

Zismanov model temelji se na mjerenju kontaktnog kuta različitih kapljevina na površini čvrstog materijala. On pretpostavlja da postoji kritična površinska napetost kapljevine pri kojoj dolazi do potpune vlažnosti, te se ta vrijednost koristi za procjenu površinske slobodne energije čvrstog tijela.

$$\cos\theta = 1 - \frac{\gamma_l}{\gamma_c} \quad (6)$$

Gdje je  $\theta$  kontaktni kut,  $\gamma_l$  površinska napetost kapljevine i  $\gamma_c$  kritična površinska napetost.

Model geometrijske sredine koristi koncept da su disperzijske (Londonove) i polarne komponente slobodne energije međupovršine kapljevine i čvrstog materijala u geometrijskom odnosu. Ovaj model predlažu Owens i Wendt, te omogućuje razdvajanje ukupne površinske energije na ove dvije komponente.

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (7)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (8)$$

Gdje su  $\gamma_s^d$  i  $\gamma_l^d$  disperzijske komponente površinske energije čvrstog tijela i kapljevine, a  $\gamma_s^p$  i  $\gamma_l^p$  polarne komponente.

Model harmonijske sredine je sličan modelu geometrijske sredine, ali koristi harmonijsku sredinu umjesto geometrijske za izračunavanje interakcije između kapljevine i čvrstog materijala. U ovom modelu, međupovršinska energija dobiva se iz prosječne vrijednosti disperzijskih i polarnih komponenti kapljevine i čvrstog tijela.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (9)$$

Kiselo-bazni model (ili Fowkesov model) uzima u obzir kiselinske (donorske) i bazne (akceptorske) interakcije između kapljevine i čvrste površine. Ovaj model razdvaja ukupnu površinsku energiju na disperzivne i kiselobazne komponente, omogućujući precizniju analizu polarnih interakcija.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + 2(\gamma_s^+ \gamma_s^-)^{1/2} \quad (10)$$

$$\gamma_{sl} = 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}) \quad (11)$$

Gdje su  $\gamma_s^d$  i  $\gamma_l^d$  disperzijske komponente površinske energije čvrstog tijela i kapljevine, a  $\gamma^+$  kiselinske i  $\gamma^-$  bazne komponente. [21]

### 2.5.1. Parametri adhezije

Adhezija je fizikalna pojava koja proizlazi iz istih privlačnih sila koje vežu atome zajedno u molekule i molekule zajedno u kapljevine i krutine. Da bismo razumjeli adheziju, prvo moramo razumjeti sile koje postoje između atoma ili molekula, a zatim to znanje primijeniti na ono što se događa na površinama i unutar međufaza. Površinska energija može se razložiti na disperzivne i polarne komponente. Disperzivne komponente se odnose na van der Waalsove interakcije, dok polarne uključuju dipol-dipol, kiselobazne i druge specifične interakcije kao što su elektrostatske sile koje se javljaju između atoma ili molekula koji nose naboj. Kombinacija ovih komponenti utječe na adhezivna svojstva površine.

Također, kontaktni kut koji nastaje između rubova kapljice i površine čvrstog tijela ima utjecaj na adheziju. Ovaj parametar daje informacije o tome koliko dobro kapljevina vlaži površinu, odnosno što je manji kontaktni kut, bolje je vlaženje površine, to su materijali koji imaju veću slobodnu površinsku energiju, a time je i veća adhezija. Uz navedene parametre, veliku ulogu ima i rad adhezije i kohezije. Rad adhezije definira se kao energija potrebna za razdvajanje dviju različitih površina koje su u međusobnom kontaktu.

Ovo uključuje prekidanje adhezivnih sila koje djeluju između dvije različite faze, kao što su, na primjer, tekućina i čvrsto tijelo. Međufazna energija koja je bila prisutna prije nego što su materijali razdvojili, sada nedostaje nakon što su dvije površine odvojene te ju je potrebno oduzeti od energije korištene za stvaranje dviju novih površina, upravo to je prikazana jednačina 12 rada adhezije:

$$W_{adh} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (12)$$

gdje su  $\gamma_s$  površinska energija čvrstog materijala,  $\gamma_l$  površinska napetost kapljevine i  $\gamma_{sl}$  međupovršinska energija između kapljevine i čvrstog tijela.

Rad kohezije definira se kao energija potrebna za razdvajanje dvije jedinične površine istog materijala u kontaktu (jednačina 13). To je energija koja se koristi da bi se prekinule kohezivne sile unutar materijala, tj. sile koje drže molekule zajedno unutar jedne faze.

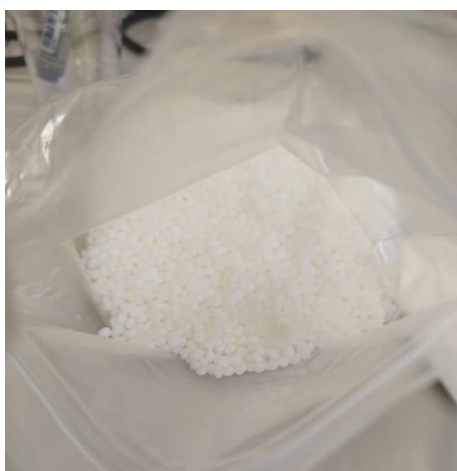
$$W_{coh} = 2\gamma \quad (13)$$

Gdje je  $\gamma$  površinska energija materijala. [22]

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Materijali

U radu je korišten polimer polikaprolakton (PCL), Cappa 6800, Perstorp, UK, slika 9 i poliamid 12 (PA12) u formi finog praha, EOSINT P/PA2200-Pulver proizvođača EOS GmbH, slika 10.



*Slika 9. PCL granule*



*Slika 10. Poliamid PA12 prah*

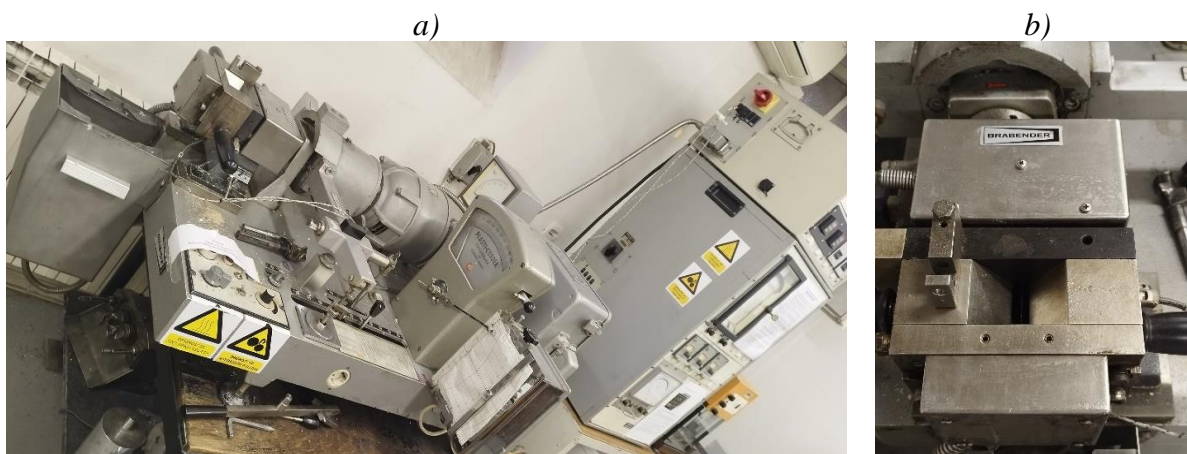
#### 3.2. Priprava PA12/PCL mješavina

U radu su pripravljene PA12/PCL mješavine različitog sastava, prikazane u tablici 1.

*Tablica 1. Sastavi pripremljenih PA12/PCL mješavina*

Polimerna mješavina	<i>m</i> (PA12) / g	<i>m</i> (PCL) / g
<b>PA12</b>	40,0	-
<b>PA12/PCL 90/10</b>	36,0	4,0
<b>PA12/PCL 70/30</b>	28,0	12,0
<b>PA12/PCL 50/50</b>	20,0	20,0
<b>PA12/PCL 30/70</b>	12,0	28,0
<b>PA12/PCL 10/90</b>	4,0	36,0
<b>PCL</b>	-	40,0

Mješavine poliamida 12 (PA12) i polikaprolaktona (PCL) pripravljene su zamiješavanjem praha PA12 i granula PCL-a u talini, na Brabender gnjetilici, slika 11.



*Slika 11. a) Brabender gnjetilica i b) komora za zamiješavanje*

Postupak zamiješavanja proveden je pri temperaturi od 200°C u vremenu od 5 minuta brzinom od 20 o/min kako bi se polimer potpuno rastalio, te 10 min pri brzini od 60 o/min kako bi se osigurala zadovoljavajuća homogenizacija mješavina.

Rastaljena mješavina polimera vađena je iz komore gnjetilice pincetom i rezana škarama na sitnije komade veličine oko 5 mm, na teflonskoj podlozi, slika 12.



*Slika 12. Narezani uzorci nakon zamiješavanja u Brabender gnjetilici*

Iz dobivenih granula mješavina pripravljene su pločice u kalupu dimenzija 100 x 100 mm, debljine 1 mm, prešanjem na hidrauličkoj preši Fontune Holland, slika 13. Prešanje je provedeno pri 200 °C pri uvjetima: 5 minuta predgrijavanje, a zatim 10 minuta pri tlaku od 25 kPa. Prešana pločica hlađena je vodom u preši te je pločica izvađena iz kalupa. Pripravljene pločice su korištene za daljnju karakterizaciju.



a)



b)

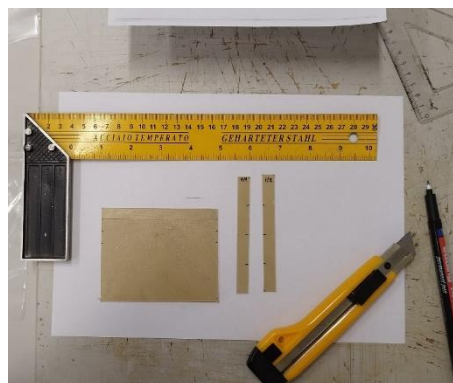


c)



*Slika 13. Priprava a) pločica u kalupu b) Hidraulička preša Fontune Holland i c) gotova pločica*

Iz dobivenih pločica skalpelom je izrezano po 7 ispitnih tijela dimenzija 10 mm x 100 mm, slika 14, od kojih je 5 ispitnih tijela korišteno za mehanička ispitivanja, a 2 ispitna tijela su korištena za ispitivanja površinskih karakteristika i toplinskih svojstava.



*Slika 14. Priprava ispitnih tijela*



### 3.3. Karakterizacija PA12/PCL mješavina

#### 3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije

Određivanje slobodne površinske energije metodom kontaktnog kuta je eksperimentalna tehnika koja se koristi za mjerenje površinskih svojstava čvrstih materijala. Slobodna površinska energija je ključni parametar koji utječe na različite fenomene kao što su adhezija, vlaženje, kapilarnost i biokompatibilnost materijala. Kontaktni kut koji se određuje je kut koji testna kapljevina zatvara s površinom čvrstog tijela, odnosno kut između tangentne linije na površinu kapljice u točki kontakta i ravnine čvrstog tijela. Hidrofobnim površinama se razmatraju one koje imaju kontaktni kut s vodom veći od 90°, što se smatra slabim vlaženjem, dok su hidrofilne one površine koje imaju kontaktni kut s vodom manji od 90° što ukazuje na dobro vlaženje površine. Za proračun slobodne površinske energije postoje različiti matematički modeli: Zisman, Owens-Wendt, Wu, kiselo-bazni model i drugi. [23] U ovom radu za proračun su korišteni dvoparametarski modeli Owens Wendt i Wu.

Owens-Wendt-ov model zasniva se na tome da je slobodna površinska energija čiste faze jednaka zbroju doprinosa disperzijske i polarne komponente.

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (7)$$

Uključuje i pretpostavku prema kojoj je geometrijska sredina slobodnih površinskih energija pojedinih faza u međusobnom kontaktu jednaka slobodnoj međupovršinskoj energiji (kruto-kapljevina,  $\gamma_{sl}$ ).

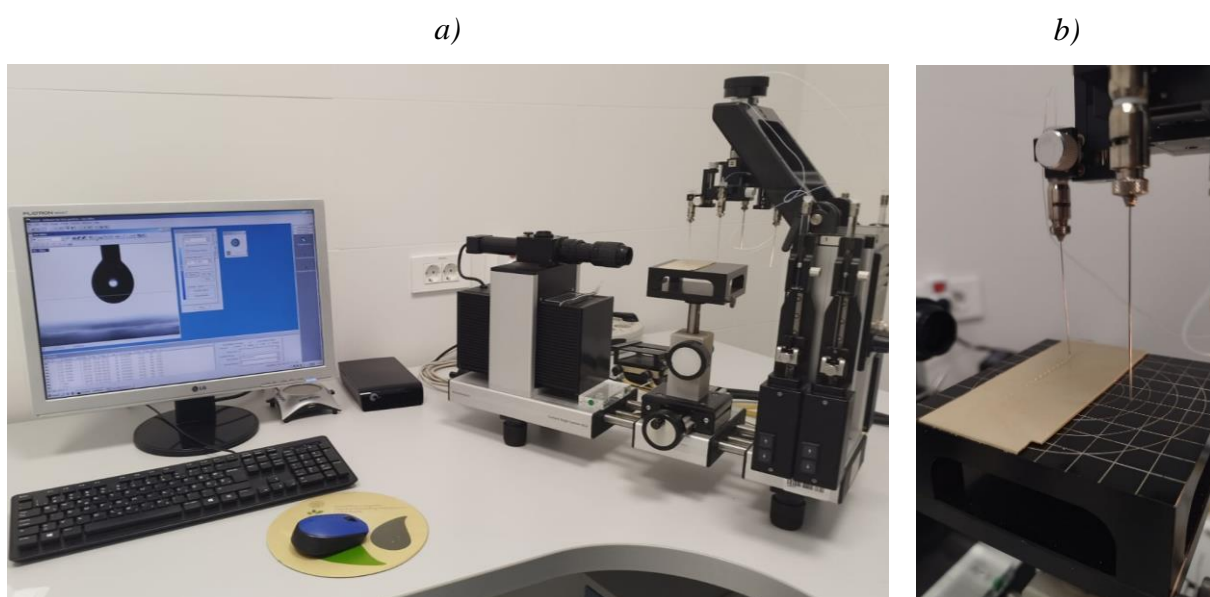
$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (8)$$

Wu prihvaća ideju Owensa i Wendta da podijeli slobodnu površinsku energiju na polarne i disperzivne komponente, no umjesto geometrijske sredine za proračun koristi harmonijsku sredinu. [24]

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (9)$$

Površinske karakteristike PA12 i PCL polimera određene su mjerenjem kontaktnog kuta na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH, slika 15.

Mjerenja kontaktnog kuta provedena su na pločicama PA12 i PCL polimera s testnim kapljevina poznatih vrijednosti slobodne površinske energije: voda (redistirana voda,  $\kappa = 1.33 \mu\text{S/cm}$ ) – kao polarna kapljevina i dijodometan (p.a. 99 %, Aldrich) – kao nepolarna kapljevina. Mjerenja su provedena pri temperaturi  $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  s kapljicom volumena  $2 \mu\text{l}$ . Provedeno je 5 mjerenja na različitim mjestima istog uzorka. Kao rezultat prikazana je srednja vrijednost kontaktnog kuta. Standardno odstupanje podataka iznosilo je  $\pm 2\text{-}3^\circ$ .



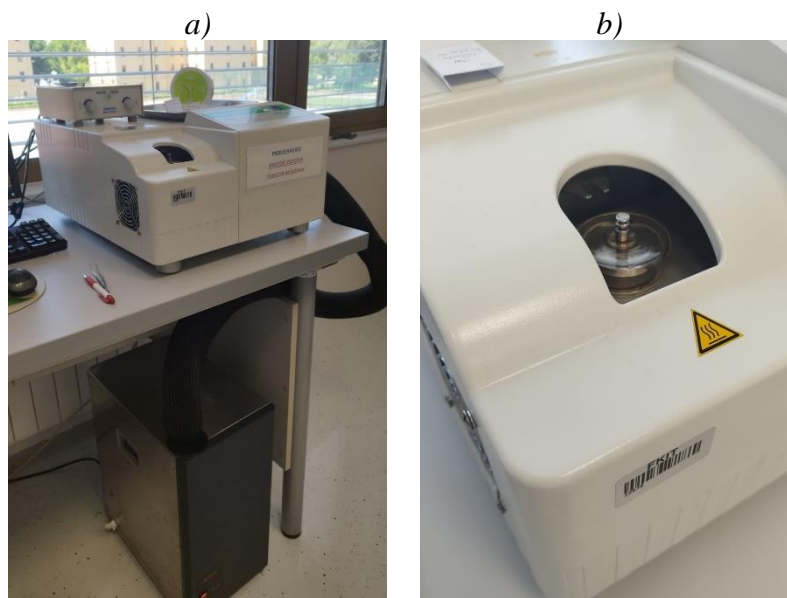
*Slika 15. a) Data Physics OCA 20 instrument i b) nanošenje testnih kapljica*

Proračunate vrijednosti slobodne površinske energije PA1 i PCL polimera korištene su za proračun parametara adhezije kompozitnih sustava: termodinamičkog rada adhezije,  $W_{p/m}$ , slobodne energije međupovršine,  $\gamma_{p/m}$ , i koeficijenta razlijevanja,  $S$ . [23]

### 3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je vrlo često korištena termička analitička tehnika za mjerenje razlike toplinskog toka u funkciji temperature ili vremena. Ova metoda omogućuje proučavanje termičkih prijelaza u materijalima, kao što su taljenje, staklasti prijelaz, kristalizacija, te drugi termički procesi dok se mjeri razlika u količini topline potrebnoj da se uzorak i referentni uzorak održavaju na istoj temperaturi dok se temperatura programa mijenja. DSC mjeri energiju apsorbiranu ili oslobođenu od strane uzorka u odnosu na inertni referentni materijal. Ovo se postiže mjerenjem razlike u temperaturi ili protoku topline između uzorka i referentnog materijala tijekom zagrijavanja ili hlađenja. DSC je ključan alat u karakterizaciji materijala, istraživanju i razvoju novih materijala, te kontroli kvalitete u industriji. [25][26]

Ispitivanja toplinskih svojstava PA12 i PCL polimera i PA12/PCL mješavina različitog sastava provedena su na uzorcima mase ~10mg postavljenim u aluminijske posudice s probušenim poklopcem, neizotermnom metodom na uređaju Mettler Toledo DSC 823<sup>e</sup> prikazanom na slici 16. Mjerenja su provedena u internoj struji dušika, protoka 60 cm<sup>3</sup>/min uz hlađenje hladnjakom (Intracooler) u 2 ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja u temperaturnom području od -90 do 200°C pri brzini 10 °C/min. Prvi ciklus zagrijavanja proveden je kako bi se poništila toplinska povijest pripreve uzorka.



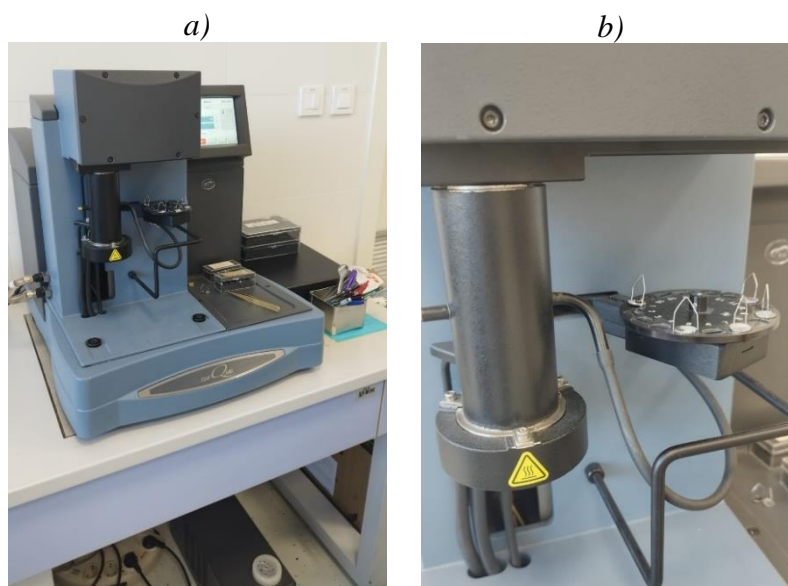
*Slika 16. a) DSC uređaj Mettler Toledo DSC 823e i  
b) mjerna ćelija*

### 3.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička tehnika koja se koristi za mjerenje promjena mase materijala kao funkcije temperature ili vremena, dok se uzorak podvrgava kontroliranom programu temperature u određenoj atmosferi. Ova metoda omogućava proučavanje termičke stabilnosti materijala, reakcija razgradnje, isparavanja, oksidacije i drugih procesa koji dovode do promjene mase. TGA mjeri masu uzorka dok se temperatura linearno povećava ili održava konstantnom. Uzorak se postavlja unutar peći, postiže se termička stabilnost, a promjene mase detektiraju se vrlo osjetljivom vagom. Mjerenje se obavlja u kontroliranoj atmosferi, koja može biti inertna (kao što je dušik ili argon) ili reaktivna (kao što je kisik). [26]

Mjerenja toplinske razgradnje PA12 i PCL polimera i PA12/PCL mješavina provedena su neizotermno na uređaju TA Instruments Q500, slika 17, u temperaturnom području od sobne temperature do 900°C pri brzini zagrijavanja od 10°C/min u inertnoj atmosferi N<sub>2</sub>, protoka 60cm<sup>3</sup>/min.

Kao rezultat mjerenja dobivene su TG i DTG krivulja. Iz TG termograma očitane su vrijednosti temperatura početka ( $T_{poč}$ ) i kraja ( $T_{kraj}$ ) razgradnje, nerazgrađeni ostatak na 900°C, temperature na kojima je zabilježen gubitak početne mase od 5% ( $T_5$ ), 50 % ( $T_{50}$ ) i 95% ( $T_{95}$ ), a iz maksimuma DTG krivulje očitana je vrijednost temperature maksimalne brzine razgradnje ( $T_{max}$ ).



*Slika 17. a) TGA uređaj TA Instruments Q500 i b) autosampler s Pt posudicama s uzorcima*

### 3.3.4. Mehanička svojstva

Rastezna svojstva ishodnih PA12 i PCL polimera i PA12/PCL mješavina određena su na univerzalnoj mehaničkoj kidalici Zwick 1445, slika 18. Univerzalna mehanička kidalica jest uređaj koji se koristi za mehanička ispitivanja rastezne čvrstoće, relaksacije naprezanja, histereze i dr.. Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima.



*Slika 18. Univerzalna mehanička kidalica Zwick 1445*

Prije mjerenja u program su uneseni sljedeći podatci: naziv i vrsta materijala, dimenzije ispitnog tijela, temperatura i vlažnost zraka, te uvjeti mjerenja, brzina ispitivanja i razmak čeljusti. Rastezno ispitivanje je provedeno na po 5 ispitnih tijela pojedinog polimera kako bi se dobilo dovoljno informacija za statističku analizu. Ispitno tijelo postavljeno je u čeljusti kidalice te su pri 23°C i 50% relativne vlage, uz razmak čeljusti od 50 mm i brzinom rastezanja od 50 mm/min provedena mjerenja. Kao rezultat prikazane su prosječno dobivene vrijednosti mjerenja. Karakteristične vrijednosti, dobivene ovim testom su: rastezni modul ( $E$ (MPa)), granica razvlačenja ( $\sigma_0.2$ (MPa)), prekidna čvrstoća ( $\sigma_R$ (MPa)) i prekidno istežanje ( $\epsilon_R$ (%)) te rad do loma ( $W$ (Nm)).

## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. Rezultati određivanja slobodne površinske energije

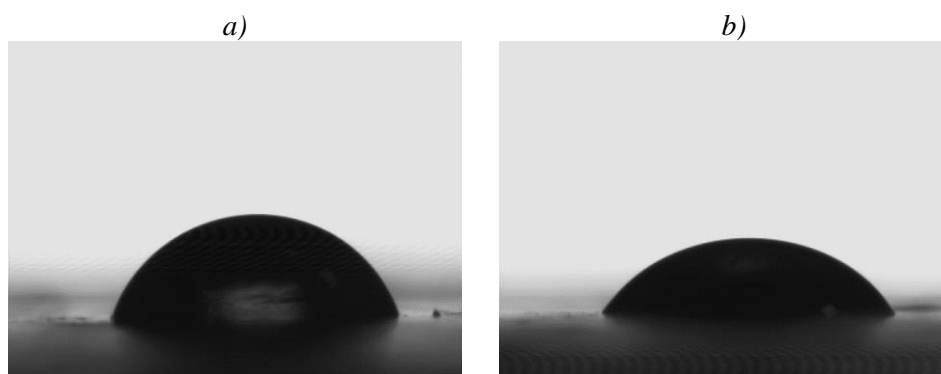
Spoznaje o svojstvima međupovršine u višefaznim sustavima kao što su polimerne mješavine važne su za procjenu svojstava materijala u cjelini. Stoga je prilikom istraživanja polimernih mješavina nužno definirati svojstva površine pojedinih polimera i svojstva međupovršine polimer/polimer.

Osnovni fenomeni o kojima ovise ta svojstva su: slobodna površinska energija ishodnih komponenata, koeficijent razlijevanja, termodinamički rad adhezije i slobodna međupovršinska energija.

U radu su mjerenjem kontaktnog kuta i određivanjem slobodne površinske energije određene površinske karakteristike PA12 i PCL polimera kao komponenata u polimernoj mješavini. Dobivene vrijednosti slobodne površinske energije korištene su za procjenu svojstva međupovršine polimer/polimer na osnovi proračuna parametara adhezije.

Karakteristike površina poliamida 12, PA12 i polilkaprolaktona, PCL, određene su na prešanim pločicama primjenom tehnike mjerenja kontaktnog kuta s različitim testnim kapljevina poznatih vrijednosti slobodne površinske energije.

Eksperimentalno dobivene vrijednosti kontaktnih kutova s vodom i dijodometanom, na površini PA12 i PCL pločica, prikazane su u tablici 2. Na slici 19 i 20 prikazane su kapljice vode i dijodometana na površini PA12 i PCL polimera.



*Slika 19. Kapljice testnih kapljevina a) vode i b) dijodometana na pločici PA12 polimera*



*Slika 20. Kapljice testnih kapljevina a) voda i b) dijodometan na pločici PCL polimera*

*Tablica 2. Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene mjerenjem s vodom i dijodometanom na površini PA12 I PCL*

Polimer	Kontaktni kut, $\theta / ^\circ$	
	Voda	Dijodometan
PA12	$94,2 \pm 2,6$	$57,0 \pm 1,2$
PCL	$62,6 \pm 2,0$	$34,6 \pm 2,6$

Kontaktni kut predstavlja mjeru vlaženja krutine kapljevnom. Vrijednosti kontaktnih kutova s vodom upućuju na hidrofilnost, odnosno hidrofobnost površine. Ako je kontaktni kut s vodom  $< 90^\circ$  površina se razmatra kao hidrofilna, a ukoliko je kontaktni kut s vodom  $> 90^\circ$  tada se površina razmatra kao hidrofobna.

Viša vrijednost kontaktnog kuta s vodom za PA12 polimer,  $\theta = 94,2^\circ \pm 2,6$ , ukazuje na hidrofobnost površine koja je posljedica nepolarne prirode polimera.

Niža vrijednost kontaktnog kuta s vodom za PCL polimer,  $\theta = 62,6^\circ \pm 2,0$ , rezultat je nešto polarnije prirode površine izvjesne veće hidrofilnosti.

Iz navedenog slijedi da su interakcije jače između površine PCL i vode, te je time i bolja adhezija u odnosu na površinu PA12 i vode što se može vidjeti i na slikama.

Vrijednosti kutova s dijodometanom, kao nepolarnom kapljevnom, znatno su niže odnosno kapljica se razlijeva i dobro vlaži površinu što ima za posljedicu nižu vrijednost kontaktnog kuta.

Vrijednosti kontaktnih kutova, korištene su za proračun slobodne površinske energije i njene disperzijske i polarne komponente.

Slobodna površinska energija polimera proračunata je korištenjem dvoparametarskih matematičkih modela, Owens Wendt-a (jednadžba 8) i Wu-a (jednadžba 9). Ovi modeli omogućavaju proračun disperzijske i polarne komponente slobodne površinske energije, poznavanjem vrijednosti kontaktnog kuta s najmanje dvije kapljevine poznatih vrijednosti napetosti površine, od kojih jedna mora biti polarna, a druga nepolarna.

Dodatno je proračunat i stupanj polarnosti,  $x^p$ , koji predstavlja omjer polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije. Proračunate vrijednosti slobodne površinske energije ishodnih polimera PA12 i PCL i stupnja polarnosti prikazane su u tablici 3.

**Tablica 3.** Vrijednosti disperzijske i polarne komponente te ukupne slobodne površinske energije i indeksa polarnosti PA12/PCL

Polimer	Slobodna površinska energija / $mJm^{-2}$							
	Owens-Wendt model			$x^p$	Wu model			$x^p$
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	%	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	%
<b>PA12</b>	30,28	1,26	31,54	3,99	31,94	4,22	36,16	11,67
<b>PCL</b>	42,22	10,22	52,44	19,49	42,55	15,98	58,53	27,30

Viša vrijednost ukupne površinske energije polikaprolaktona, PCL ukazuje na veću aktivnost površine ovog polimera u odnosu na poliamid, PA12, tablica 3.

Polimere općenito karakterizira niska vrijednost slobodne površinske energije što je posljedica kemijske strukture polimera tj. prisutnosti nepolarnih skupina u polimernom lancu.

Vrijednost disperzijske komponente PCL polimera nešto je viša u odnosu na PA12 što ukazuje na značajniji doprinos disperzijskih sila ovog polimera. Iako razlike nisu tako znatne kod disperzijskih sila, već je značajna razlika vidljiva u polarnoj,  $\gamma^p$  komponenti. Viša vrijednost polarne komponente,  $\gamma^p$ , PCL polimera ukazuje na polarniju prirodu površine ovog polimera za razliku od PA12 kod kojeg niža vrijednost polarne komponente ukazuje na njegovu nepolarniju prirodu.

Stupanj polarnosti PCL polimera je gotovo pet puta veći, prema Owens Wendt, odnosno 2,3 puta veći, prema Wu-ovom modelu od stupnja polarnosti PA12 polimera. Na osnovi rezultata može se očekivati da će PCL polimer imati veću sposobnost uspostavljanja polarnih interakcija, odnosno boljom adhezijom s polarnim tvarima.



Podaci o slobodnoj površinskoj energiji daju bitne informacije o površinskim svojstvima materijala i omogućuju praćenje svojstava tijekom pripreme višefaznih sustava te promjena svojstava materijala tijekom starenja.

Viša vrijednost ukupne površinske energije polikaprolaktona, PCL ukazuje na veću aktivnost površine ovog polimera u odnosu na poliamid, PA12.

## Parametri adhezije

Interakcije, odnosno adhezija na međupovršini dvaju polimera u kontaktu znatno utječe na svojstva polimerne mješavine. Jedan od načina procjene adhezije na međupovršini jest proračun parametara adhezije, kao što su: termodinamički rad adhezije,  $W_{polimer1/polimer2}$ , jednadžba 14; slobodna međupovršinska energija,  $\gamma_{polimer1/polimer2}$ , jednadžba 15 a i b i koeficijent razlijevanja,  $S_{polimer1/polimer2}$ , jednadžba 16. [28]

Prisutnost interakcija predstavljaju važan čimbenik koji utječe na svojstva višekomponentnog sustava. Međutim, prilikom razmatranja višekomponentnih sustava, kao na pr. polimernih mješavina važna je i viskoznost polimera te morfologija mješavine, te je za dobivanje boljeg uvida u promjene u strukturi potrebno uzeti u obzir većinu čimbenika.

Parametri adhezije proračunati su s vrijednostima slobodne površinske energije ishodnih PA12 i PCL polimera, dobivenim prema Owens Wendt i Wu-ovom modelu.

$$W_A = \gamma_{polimer1} + \gamma_{polimer2} - \gamma_{polimer2/polimer1} \quad (14)$$

$$\gamma_{p1/p2} = \gamma_{p1} + \gamma_{p2} - \frac{4 \cdot \gamma_{p1}^d \cdot \gamma_{p2}^d}{\gamma_{p1}^d + \gamma_{p2}^d} - \frac{4 \cdot \gamma_{p1}^p \cdot \gamma_{p2}^p}{\gamma_{p1}^p + \gamma_{p2}^p} \quad (15 \text{ a})$$

$$\gamma_{p1/p2} = \gamma_{p1} + \gamma_{p2} - 2 \sqrt{\gamma_{p1}^d \gamma_{p2}^d} - 2 \sqrt{\gamma_{p1}^p \gamma_{p2}^p} \quad (15 \text{ b})$$

$$S = \gamma_{polimer1} - \gamma_{polimer2} - \gamma_{polimer2/polimer1} \quad (16)$$

Vrijednosti parametara adhezije dobivene prema jednadžbama (14), (15 a i b) i (16) dane su u tablici 4.

**Tablica 4.** Parametri adhezije parova komponenata PA12/PCL po rezultatima OW modela

Par komponentata	Parametri adhezije / mJm <sup>-2</sup>					
	Owens Wendt			Wu		
	$\gamma_{12}$	$W_{12}$	$S_{12}$	$\gamma_{12}$	$W_{12}$	$S_{12}$
PA12/PCL	5,29	78,69	15,61	8,36	86,33	14,01

Prema Mittalu [28], za postizanje optimalne adhezije na međupovršini dviju faza u kontaktu potrebno je zadovoljiti uvjete da je rad adhezije,  $W_{12}$  što veći; da je koeficijent razlijevanja pozitivne vrijednosti,  $S_{12} \geq 0$ , te da je slobodna međupovršinska energija  $\gamma_{12}$  minimalna.

Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da mješavina PA12/PCL zadovoljava neke od uvjeta optimalne adhezije.

Pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja  $S_{12}$  ukazuje na zadovoljavajuću adheziju odnosno dobro vlaženje PCL polimera PA12 polimerom. Vrijednost termodinamičkog rada adhezije ukazuje na prisutnost izvjesnih interakcija na međupovršini PA12/PCL. Nešto viša vrijednost međupovršinske energije upućuje na slabije interakcije koje se mogu uspostavljati između PA12 i PCL polimera.

Može se očekivati da će dobivene vrijednosti parametara adhezije biti u skladu s mehaničkim svojstvima.

## 4.2. Toplinska svojstva

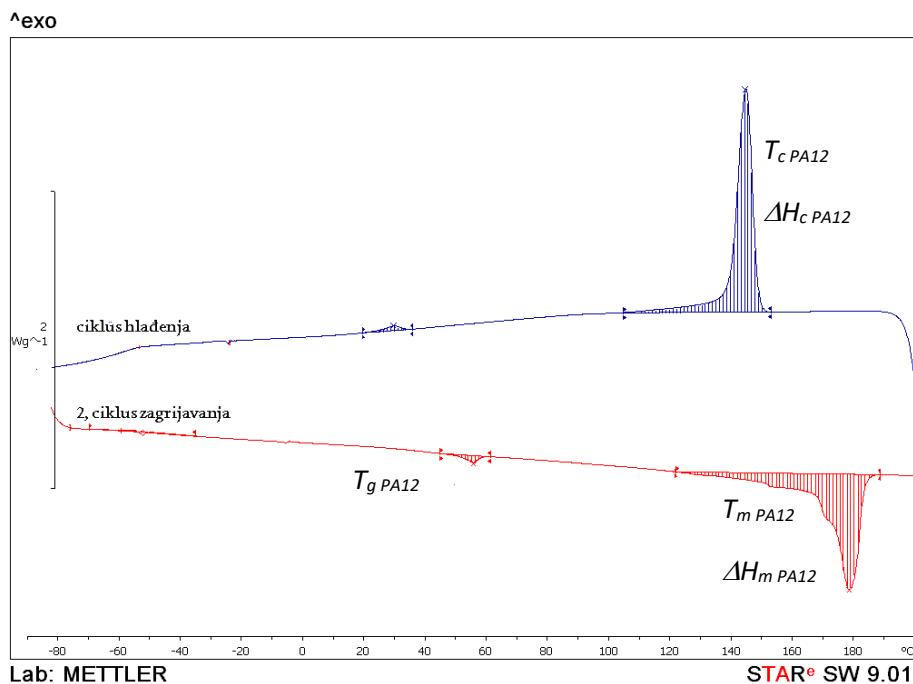
### 4.2.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Za određivanje toplinskih svojstava ishodnih PA12 i PCL polimera i PA12/PCL mješavina sastava 10/90, 30/70, 50/50, 70/30 i 90/10 korištena je DSC analiza. Dobivene DSC krivulje pokazuju toplinske promjene u uzorku, endotermne i egzotermne. Endotermni prijelazi ukazuju na procese koji apsorbiraju toplinu (npr. taljenje, isparavanje, dehidracija), dok egzotermni prijelazi ukazuju na procese koji otpuštaju toplinu (npr. kristalizacija, oksidacija, razgradnja).

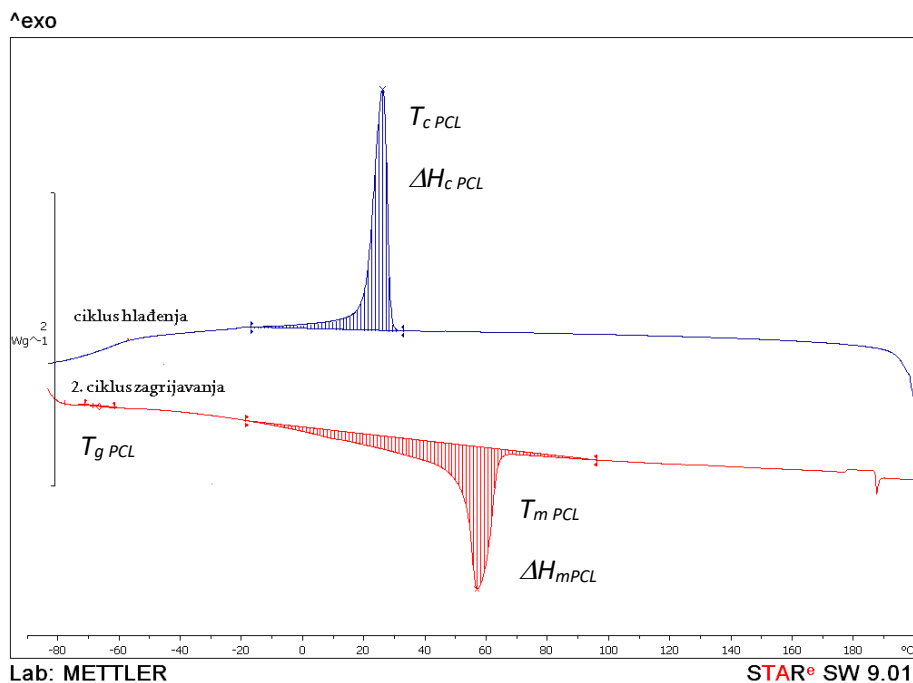
DSC termogrami ishodnih polimera PA12 i PCL prikazani su na slikama 21 i 22, dok su usporedni termogrami ciklusa hlađenja i drugog ciklusa zagrijavanja ishodnih PA12 i PCL polimera i PA12/PCL mješavina prikazani na slikama 23 i 24.

Iz termograma ciklusa hlađenja određena je temperatura kristalizacije ( $T_c$ ) (temperatura pri kojoj polimer kristalizira iz rastaljenog stanja) i entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) (toplina oslobođena tijekom kristalizacije), a dobivene vrijednosti dane su u tablici 5. Iz termograma drugog ciklusa zagrijavanja određeni su fazni prijelazi: staklišta ( $T_g$ ) (temperatura prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje), temperature taljenja kristalne faze ( $T_m$ ) (prijelaz iz kristalnog u kapljevitost stanje), entalpije taljenja ( $\Delta H_m$ ) (površina prijelaza taljenja izravna je

mjera topline taljenja odnosno količina topline potrebna za taljenje polimera), a dobiveni podatci dani su u tablici 6.



Slika 21. DSC termogrami ciklusa hlađenja i 2. ciklusa zagrijavanja PA12 polimera



Slika 22. DSC termogrami ciklusa hlađenja i 2. ciklusa zagrijavanja ishodnog PCL polimera

**Tablica 5. Značajke očitane iz termograma ciklusa hlađenja ishodnih PA12 i PCL polimera i PA12/PCL mješavina**

Polimerna mješavina	PA12		PCL	
	$T_c$ / °C	$\Delta H_c$ / Jg <sup>-1</sup>	$T_c$ / °C	$\Delta H_c$ / Jg <sup>-1</sup>
PA12	150,5	57,4	-	-
PA12/PCL 90/10	151,1	49,5	34,7	6,5
PA12/PCL 70/30	153,7	40,8	35,4	19,7
PA12/PCL 50/50	151,4	25,0	37,7	34,3
PA12/PCL 30/70	151,1	9,8	36,6	47,4
PA12/PCL 10/90	151,7	0,4	35,0	53,5
PCL	-	-	33,1	62,8

**Tablica 6. Značajke očitane iz 2. ciklusa zagrijavanja ishodnih PA12 i PCL polimera i PA12/PCL mješavina**

Polimerna mješavina	PA12			PCL		
	$T_g$ / °C	$T_m$ / °C	$\Delta H_m$ / Jg <sup>-1</sup>	$T_g$ / °C	$T_m$ / °C	$\Delta H_m$ / Jg <sup>-1</sup>
PA12	42,6	179,5	59,3	-	-	-
PA12/PCL 90/10	-	178,7	44,7	-61,9	56,8	7,2
PA12/PCL 70/30	-	179,0	36,0	-61,5	57,8	22,4
PA12/PCL 50/50	-	178,5	23,2	-61,7	57,9	36,7
PA12/PCL 30/70	-	178,3	13,1	-62,7	58,3	51,0
PA12/PCL 10/90	-	177,6	7,8	-60,4	58,3	65,5
PCL	-	-	-	-62,4	57,6	73,1

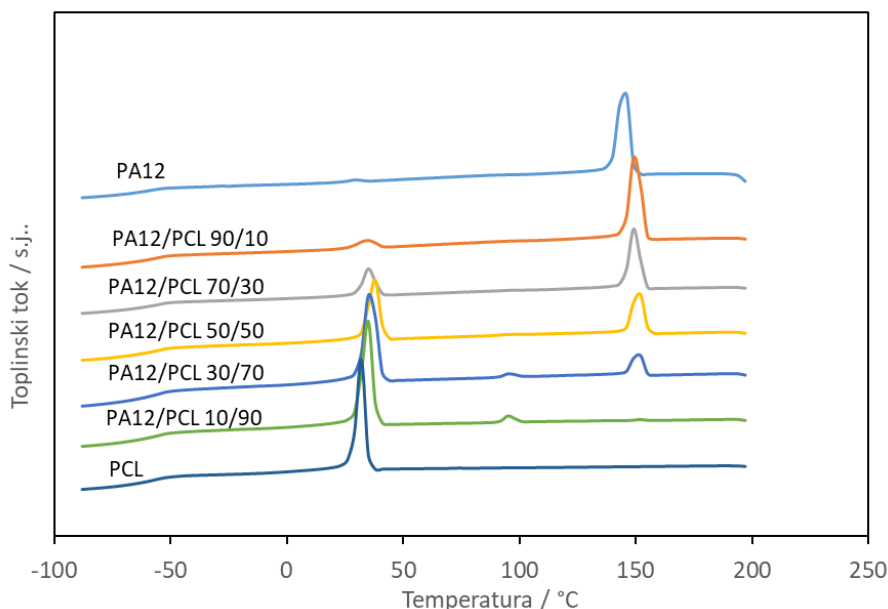
Iz termograma PA12 polimera, slika 21, vidljiv jedan egzotermni prijelaz s maksimumom kod 150,5°C koji odgovara kristalizaciji. Jedan vrlo mali egzotermni prijelaz kod oko 40°C posljedica je nedovoljno očišćene komore gnjetilice, odnosno zaostalog PCL polimera u komori. Ovaj prijelaz predstavlja potpunu kristalizaciju PA12 polimera prilikom ispitivanja, odnosno PA12 potpuno kristalizira pri navedenim uvjetima ispitivanja jer je veća brzina kristalizacije od brzine hlađenja. Maksimum egzoternog prijelaza predstavlja temperaturu

kristalizacije ( $T_c$ ) koja je mjera brzine kristalizacije polimera. Na krivulji 2. ciklusa zagrijavanja vidljiv je prijelaz staklišta kod temperature,  $42,6^\circ\text{C}$  te kod više temperature jedan endoterman prijelaz s talištem kod  $179,5^\circ\text{C}$ .

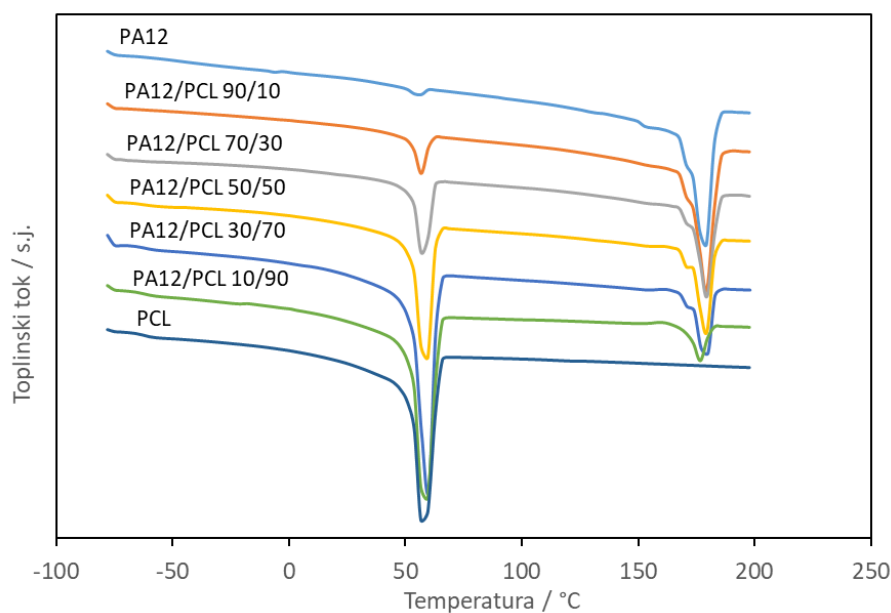
Iz termograma ciklusa hlađenja PCL polimera, slika 22, vidljiv jedan egzotermni prijelaz s maksimumom kod  $33,1^\circ\text{C}$  koji odgovara kristalizaciji. Vidljivo je da i PCL u ovom segmentu potpuno kristalizira pri uvjetima ispitivanja. Na krivulji 2. ciklusa zagrijavanja vidljiv je prijelaz staklišta kod,  $-62,4^\circ\text{C}$  te jedan endoterman prijelaz taljenja s minimumom kod  $57,6^\circ\text{C}$ . Vrijednosti staklišta ishodnih polimera ukazuju da se PA12 polimer pri sobnoj temperaturi nalazi u staklastom stanju, dok se PCL nalazi u viskoelastičnom stanju.

Na usporednim krivuljama ciklusa hlađenja i 2. ciklusa zagrijavanja ishodnih polimera i PA12/PCL mješavina, vidljiva su dva egzotermna prijelaza kristalizacije i dva endotermna prijelaza taljenja na svim termogramima mješavina, koji odgovaraju PA12 i PCL polimeru što ukazuje da u mješavinama postoje dvije zasebne kristalne faze. Ovisno o udjelu pojedinog polimera površine ispod prijelaza taljenja ( $\Delta H_m$ ) i kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) se mijenjaju.

Na sljedećim slikama 23. i 24. prikazane su DSC krivulje za hlađenja i 2. ciklusa zagrijavanja ishodnih PA12 i PCL polimera i PA12/PCL mješavina.



**Slika 23.** DSC termogrami ciklusa hlađenja ishodnog PA12 i PCL i PA12/PCL mješavina



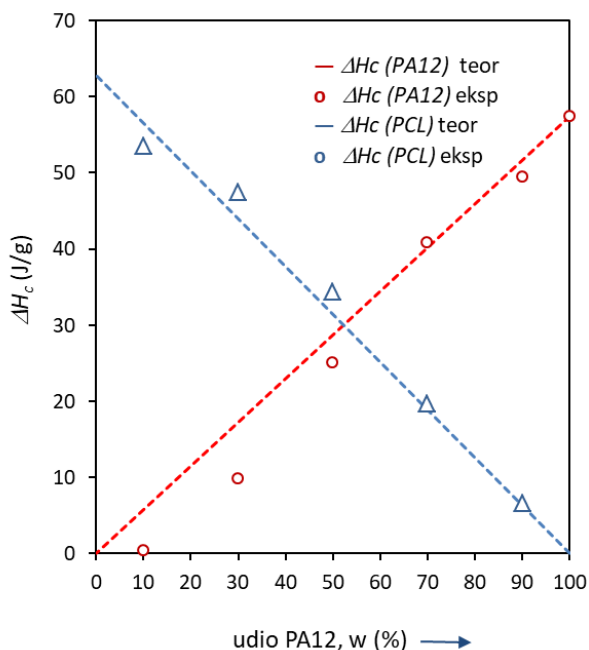
**Slika 24.** DSC termogram ciklusa zagrijavanja ishodnog PA12 i PCL i PA12/PCL mješavina

Vrijednosti staklišta,  $T_g$ , PCL polimera ne mijenjaju se kod PA12/PCL mješavina u odnosu na ishodni PCL, što ukazuje na nemješljivost PA12 i PCL polimera u čitavom području sastava. Staklišta PA12 polimera nije bilo moguće utvrditi u PA12/PCL mješavinama jer se staklasti prijelaz preklapa s prijelazom taljenja PCL polimera.

Iz dobivenih rezultata također je vidljivo da se vrijednost tališta,  $T_m$ , PA12 i PCL ne mijenja kod mješavina različitog sastava, što također predstavlja dokaz nemješljivosti PA12 i PCL. Naime, prema literaturnim navodima jedan od dokaza mješljivosti je sniženje tališta kod mješljivih polimernih mješavina, dok se kod nemješljivih mješavina ne mijenja. [29] Temperatura taljenja pokazatelj je uređenosti kristalne faze u uzorku, tako viša temperatura taljenja ukazuje na uređenije strukture, dok niža ukazuje na manje uređene strukture. Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da su kristalne faze PCL polimera manje uređenosti (taljenje se odvija u području temperatura oko 60°C), dok su kristalne faze PA12 polimera uređenije i tale se kod visokih temperatura oko 180°C. Dobiveni rezultati su u dobrom slaganju s literaturnim navodima. [30, 31] Poznato je da upravo semikristalična struktura daje uravnotežena svojstva poliamidnih materijala. Kristalna faze doprinosi krutosti, kemijskoj stabilnosti i čvrstoći što ih čini vrlo zahvalnim materijalima. [30]

Vrijednosti promjena entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) predstavlja mjeru količine kristalne faze u uzorku, odnosno količine polimerne matrice koja je kristalizirala pri definiranim uvjetima mjerenja. Usporedbom eksperimentalno dobivenih vrijednosti s teorijskim vrijednostima (koje su u skladu sa zakonom aditivnosti komponenata) može se analizirati utjecaj pojedine

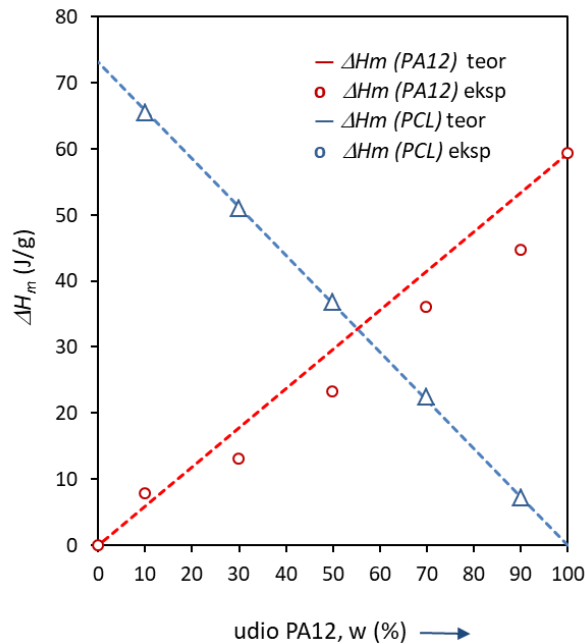
komponente jedne na drugu. Na slici 25 dana je ovisnost promjene entalpije kristalizacije PA12 i PCL u mješavinama.



**Slika 25.** Promjena entalpije kristalizacije o masenom udjelu PA12 polimera u PA12/PCL mješavini

Entalpija kristalizacije PCL-a u mješavinama linearno se smanjuje s porastom udjela PA12, dok se istovremeno povećava entalpija kristalizacije PA12, tablica 5, slika 25. Smanjenje entalpije kristalizacije PCL-a u skladu je sa zakonom aditivnosti, prikazano plavom crtkanom linijom na slici 25. Povećanje  $\Delta H_c$  PA12 manje je nego predviđa zakon aditivnosti, kod mješavina s manjim udjelom PA12 (10, 30 i 50%), a u skladu je sa zakonom aditivnosti u području sastava gdje je veći udio PA12 (70 i 90%). Dakle, u mješavinama s manjim udjelom PA12 eksperimentalne vrijednosti niže su od teorijskih što ukazuje da u ovim mješavinama PCL ometa kristalizaciju PA12, dok PA12 ne utječe na kristalizaciju PCL-a.

Entalpija taljenja predstavlja mjeru količine kristalne faze koja se rastalila u polimeru u definiranim uvjetima ispitivanja. Na slici 26 dana je ovisnost promjene entalpije taljenja PA12 i PCL u mješavinama. Entalpija taljenja PCL-a u mješavinama linearno se smanjuje s porastom udjela PA12, dok se istovremeno povećava entalpija taljenja PA12, tablica 6, slika 26. Smanjenje entalpije taljenja PCL-a u skladu je sa zakonom aditivnosti, prikazano plavom crtkanom linijom na slici 26.



**Slika 26.** Promjena entalpije taljenja o masenom udjelu PA12 polimera u PA12/PCL mješavini

Povećanje  $\Delta H_m$  PA12 manje je nego predviđa zakon aditivnosti, kod mješavina s većim udjelom PA12 (30 do 90%) a u skladu je sa zakonom aditivnosti u području sastava gdje je mali udio PA12 (10%). Dakle, u mješavinama s većim udjelom PA12 eksperimentalne vrijednosti niže su od teorijskih što ukazuje da u ovim mješavinama PCL ometa taljenje PA12, dok PA12 ne utječe na taljenje PCL-a.

#### 4.2.2. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)

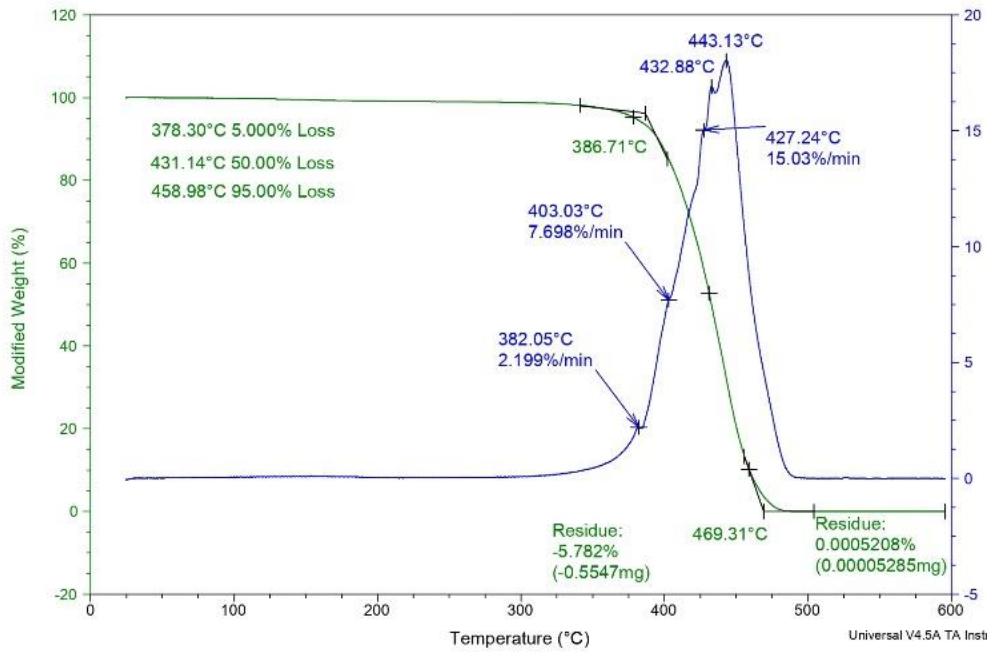
Toplinska stabilnost ishodnih PA12 i PCL polimera i PA12/PCL mješavina istražena je primjenom termogravimetrijske analize. Mjerenjem su dobivene TG i DTG krivulje. TG i DTG krivulje ishodnih polimera PA12 i PCL dan je na slikama 27 i 28. Iz dobivenih TG krivulja, prikazanih na slici 29 određene su temperature početka razgradnje ( $T_{poč.}$ ), temperature kraja razgradnje ( $T_{kraj}$ ), ostatak mase na kraju razgradnje te temperatura pri kojoj uzorak gubi 5% mase ( $T_5$ ), temperatura pri kojoj se razgradilo 50% uzorka ( $T_{50}$ ) te temperatura koja označava 95% gubitka mase ( $T_{95}$ ). Temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje  $T_{max}$  određene su iz maksimuma DTG krivulja prikazanih na slici 30. Sve značajke dobivene iz TG i DTG krivulja prikazane su u tablici 7.



Sample: IMS Dora PA12  
Size: 9.5930 mg

TGA

File: C:\...Dora dipl 2024\IMS Dora PA12.001  
Run Date: 18-Jun-2024 12:38  
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39

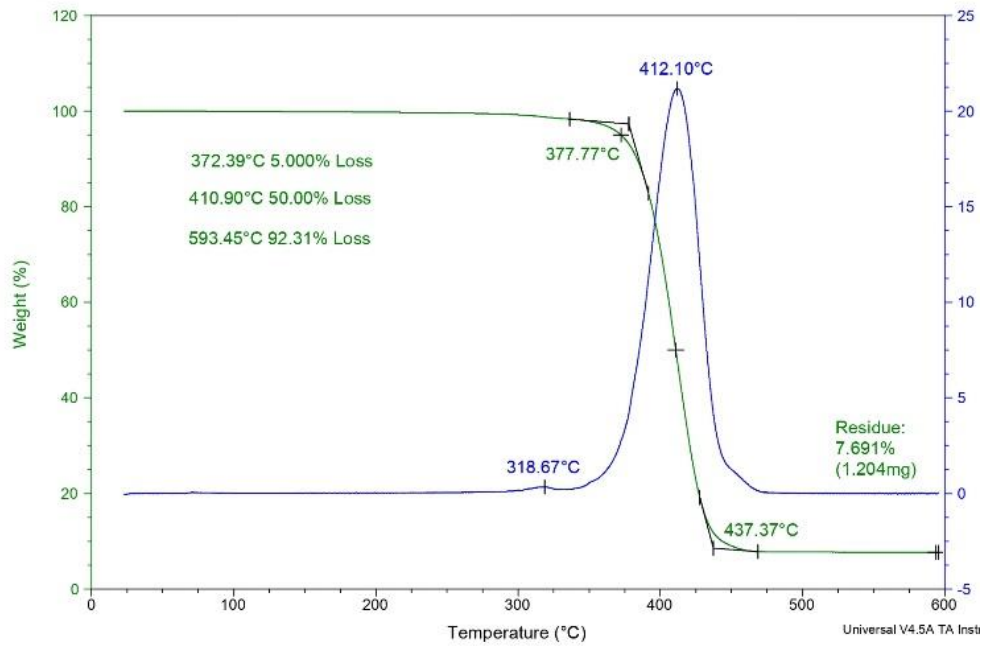


Slika 27. TG i DTG krivulja PA12 polimera

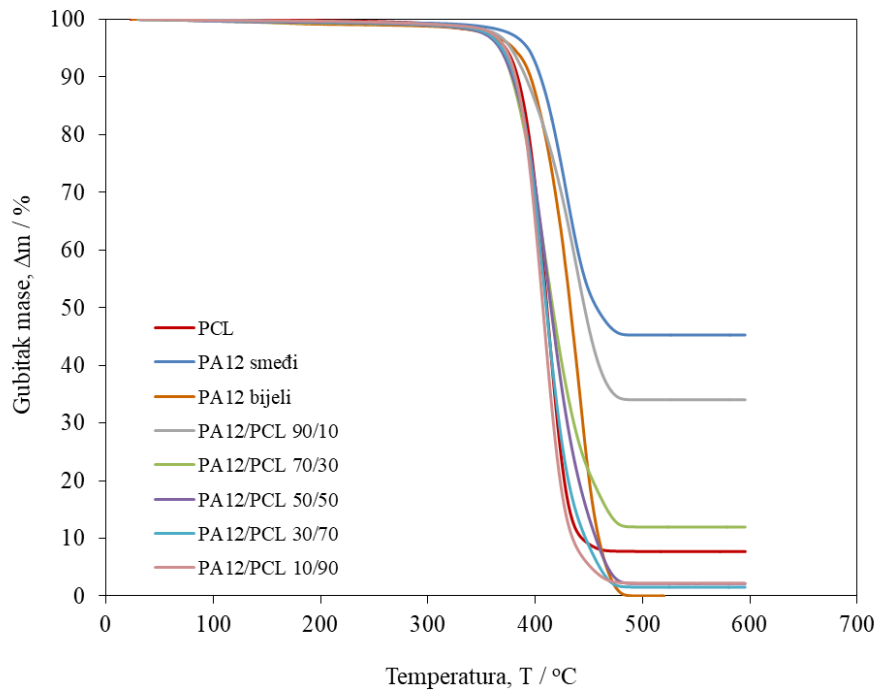
Sample: IMS Dora PCL  
Size: 15.6550 mg

TGA

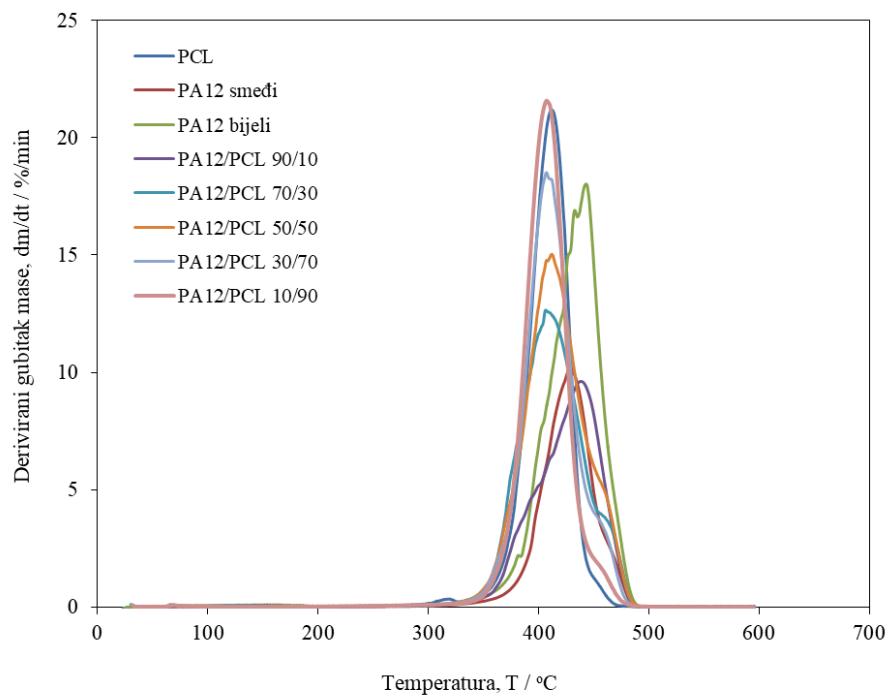
File: C:\...Dora dipl 2024\IMS Dora PCL.001  
Run Date: 25-Jun-2024 08:53  
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39



Slika 28. TG i DTG krivulja PCL polimera



**Slika 29.** Usporedne TGA krivulje ishodnih PA12 i PCL polimera i PA12/PCL mješavina



**Slika 30.** Usporedne DTG krivulje PA12 i PCL polimera i PA12/PCL mješavina

**Tablica 7. Rezultati TGA analize PA12/PCL mješavina**

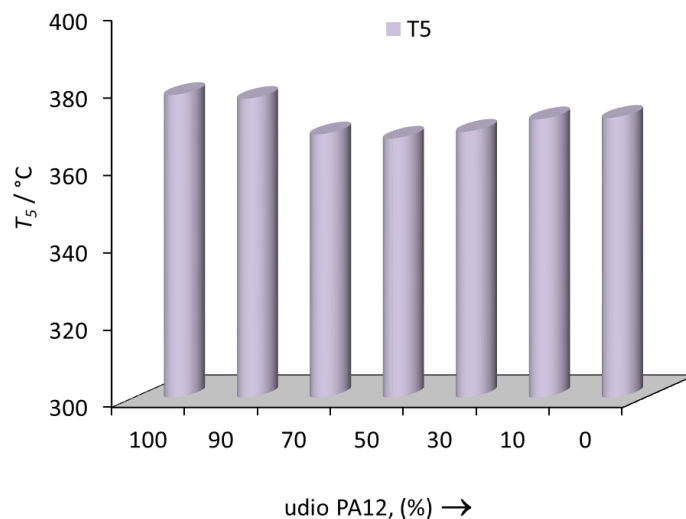
Polimerna mješavina	TG						DTG			
	$T_{poč}$ /°C	$T_{kraj}$ /°C	$T_5$ /°C	$T_{50}$ /°C	$T_{95}$ /°C	$R$ / %	$T_{max1}$ /°C	$T_{max2}$ /°C	$T_{max3}$ /°C	$T_{max4}$ /°C
PA12	386,7	469,3	378,3	431,1	459,0	0,0	382,1	427,2	432,8	443,1
PA12/PCL 90/10	374,2	465,6	377,3	446,0	562,8 65,98%	34,0	378,9	438,6	-	-
PA12/PCL 70/30	368,3	466,6	368,1	416,3	583,2 88,06%	12,0	402,0	406,6	-	468,9
PA12/PCL 50/50	368,0	468,0	367,0	414,7	467,5	2,1	407,3	412,0	-	464,3
PA12/PCL 30/70	373,2	461,6	368,8	410,3	460,0	1,5	407,2	412,2	-	462,1
PA12/PCL 10/90	374,3	438,1	372,0	407,2	451,8	2,2	-	407,5	-	460,1
PCL	377,8	437,4	372,4	410,9	593,5 92,31%	7,7	318,7	412,1	-	-

Iz dobivenih TG i DTG krivulja, PA12 polimera, slika 27, vidljivo je da se toplinska razgradnja odvija u jednom stupnju razgradnje, u širokom području temperatura, od 386,7°C do 469,3°C ( $\Delta T=82,6^\circ\text{C}$ ). Na slici 27 vidljiva je široka DTG krivulja koja ukazuje na kompleksnu razgradnju PA12 te su na krivulji, izuzev glavnog maksimuma kod 443,1°C, koji definira temperaturu maksimalne brzine razgradnje, vidljivi i drugi maksimumi koji se javljaju kao ramena na krivulji kod 382,0°C, 403,0°C i 432,9°C. Očito je da se u PA12 polimeru kompleksni procesi razgradnje odvijaju različitim brzinama.

IZ TG i DTG krivulje PCL polimera, slika 28, vidljivo je da se razgradnja odvija pri nešto nižoj temperaturi u jednom stupnju, u užem području temperatura, od 377,8°C do 437,4°C ( $\Delta T=59,6^\circ\text{C}$ ). Na slici 28 vidljiva je uža DTG krivulja s maksimumom kod temperature 412,1°C.

Na usporednim TG i DTG krivuljama PA12/PCL mješavina, prikazanim na slikama 29 i 30 vidljivo je da krivulje mješavina nalaze između onih za ishodne PA12 i PCL polimere.

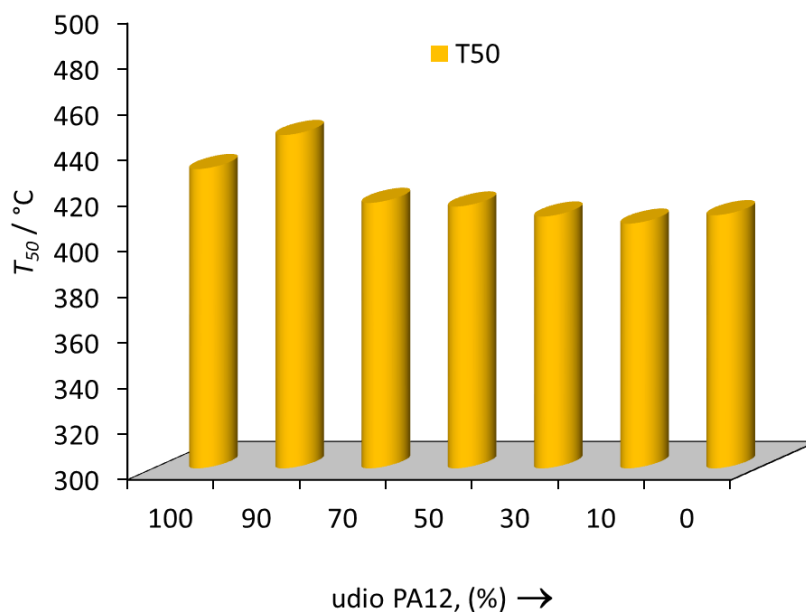
Bolji uvid u razgradnju ispitivanih PA12/PCL mješavina može se dobiti analizom temperatura pri kojima dolazi do razgradnje 5% mase ( $T_5$ ), 50% mase ( $T_{50}$ ) i 95% mase ( $T_{95}$ ) u ovisnosti o sastavu. Na slici 31 dana je ovisnost  $T_5$  temperature o udjelu PA12 polimera.



**Slika 31.** Ovisnost temperature razgradnje 5% mase uzorka o masenom udjelu PA12 u PA12/PCL mješavini

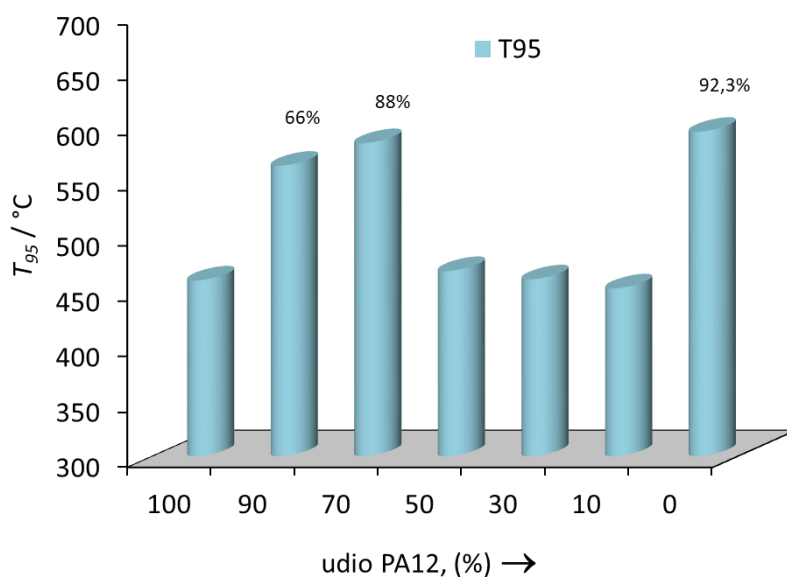
Vidljivo je kako se dodatkom PCL polimera, odnosno smanjenjem udjela PA12, temperature razgradnje mješavina postupno smanjuju u odnosu na ishodni PA12. Maksimalna  $T_5$  vrijednost dobivena je za mješavinu s 10% PCL-a, s temperaturnom razlikom od 1 °C u odnosu na čistu polimernu matricu. Ostale mješavine također ne gube znatan dio mase na početku razgradnje tj. kod 5% gubitka mase.

Na slici 32 dana je ovisnost  $T_{50}$  temperature o udjelu PA12 polimera.



**Slika 32.** Ovisnost temperature razgradnje 50% mase uzorka o masenom udjelu PA12 u PA12/PCL mješavini

Vidljivo je kako se dodatkom PCL polimera, postupno smanjuju temperature kod kojih se razgradi 50% mase uzorka u odnosu na ishodni PA12. Maksimalna  $T_{50}$  vrijednost dobivena je za mješavinu s 10% PCL-a, s temperaturnom razlikom od 14,9 °C u odnosu na ishodni PA12. Daljnjim porastom udjela PCL-a temperatura razgradnje postupno se pomiče prema nižoj temperaturi i slična je  $T_{50}$  ishodne PCL matrice. Može se zaključiti da manji udio PCL polimera u PA12/PCL mješavinama doprinosi porastu toplinske stabilnosti PA12. Na slici 33 dana je ovisnost  $T_{95}$  temperature o udjelu PA12 polimera.



*Slika 33. Ovisnost temperature razgradnje 95% mase uzorka o masenom udjelu PA12 u PA12/PCL mješavini*

Vidljivo je kako se dodatkom PCL polimera, postupno smanjuju temperature kod kojih se razgradi 95% mase uzorka u odnosu na ishodni PA12. Maksimalna  $T_{95}$  vrijednost dobivena je za mješavinu s 10% PCL-a, s temperaturnom razlikom od 103,8°C u odnosu na ishodni PA12: Ovdje valja napomenuti da se kod mješavine PA12/PCL sastava 90/10 95% kod temperature 562,8 razgradi svega 66% uzorka, što dodatno ukazuje na porast toplinske stabilnosti ove mješavine. Dodatkom 30% PCL također dolazi do razgradnje na znatno višoj temperaturi u odnosu na PA12 matricu, te se do 583,2°C razgradi 88% mase uzorka. Također se razgradnja 95% mase događa ranije te se 92,3% uzorka PCL polimera razgradi pri višoj temperaturi. Daljnjim porastom udjela PCL-a temperatura razgradnje postupno se pomiče prema nižoj temperaturi i slična je  $T_{95}$  ishodne PA12 matrice. Može se zaključiti da PCL doprinosi porastu stabilnosti PA12 u PA12/PCL mješavinama.

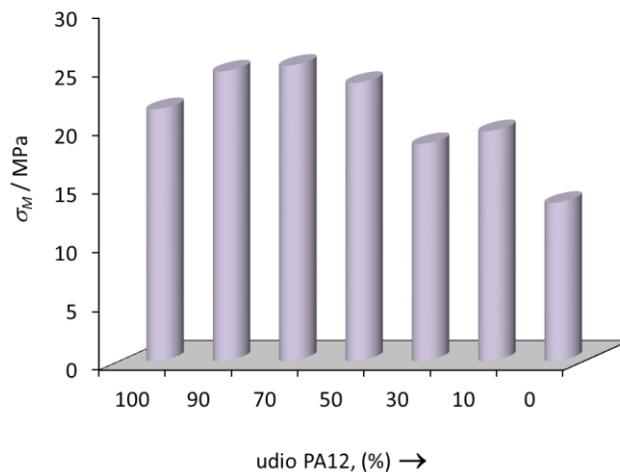
### 4.3. Rezultati mehaničkih svojstva

Mehanička ispitivanja PA12/PCL mješavina određena su rasteznim ispitivanjem, koje daje uvid u cjelovito ponašanje materijala. Kao rezultat dobivene su vrijednosti prekidne čvrstoće ( $\sigma_M$ ), prekidnog istezanja ( $\epsilon_M$ ), rasteznog modula ( $E$ ) i rada loma ( $W$ ). Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 8.

*Tablica 8. Vrijednosti značajki dobivene rasteznim ispitivanjem ishodnih polimera PA12 i PCL i PA12/PCL mješavinama*

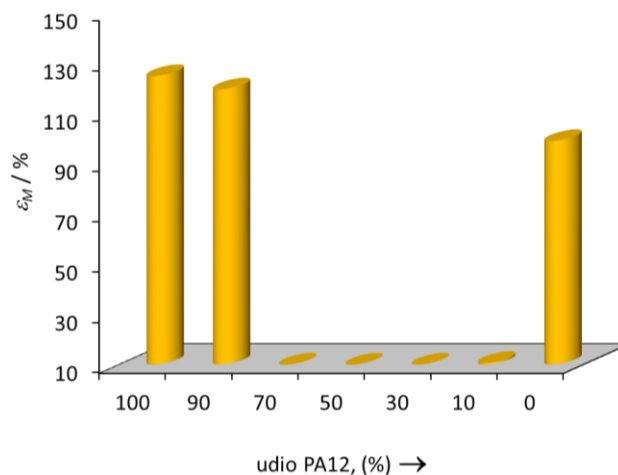
Polimerna mješavina	$\sigma_M$ /MPa	$\epsilon_M$ / %	$E$ / MPa	$W$ / Nm
<b>PA12</b>	21,47±11,89	124,40±7,05	455,03± 269,91	14,79 ± 6,88
<b>PA12/PCL 90/10</b>	24,68±4,19	119,13±29,62	614,52±80,21	15,84±3,76
<b>PA12/PCL 70/30</b>	25,17±3,32	8,57±0,40	492,92±61,84	0,80±0,04
<b>PA12/PCL 50/50</b>	23,67±1,08	7,93±1,03	440,53±32,09	0,54±0,09
<b>PA12/PCL 30/70</b>	18,50±1,69	7,53±0,81	358,82±20,08	0,42±0,07
<b>PA12/PCL 10/90</b>	19,62±0,61	10,64±1,43	343,11±18,21	0,64±0,14
<b>PCL</b>	13,46±0,16	98,63±30,56	292,57±305,33	6,10±1,70

Na slici 34 prikazana je ovisnost prekidne čvrstoće o udjelu PA12 u PA12/PCL mješavini. Vrijednost prekidne čvrstoće mješavina PA12/PCL s manjim udjelom PCL polimera 10, 30 i 50% viša je od ishodne PA12 matrice što ukazuje na znatne interakcije na međupovršini PA12/PCL polimera. Daljnjim porastom udjela PCL-a 70 i 90% čvrstoća se neznatno smanjuje. Vrijednost čvrstoće mješavina u čitavom području sastava viša je od vrijednosti čvrstoće ishodne PCL matrice što ukazuje na znatne interakcije između PCL i PA12 polimera.



**Slika 34.** Ovisnost vrijednosti prekidne čvrstoće o udjelu PA12

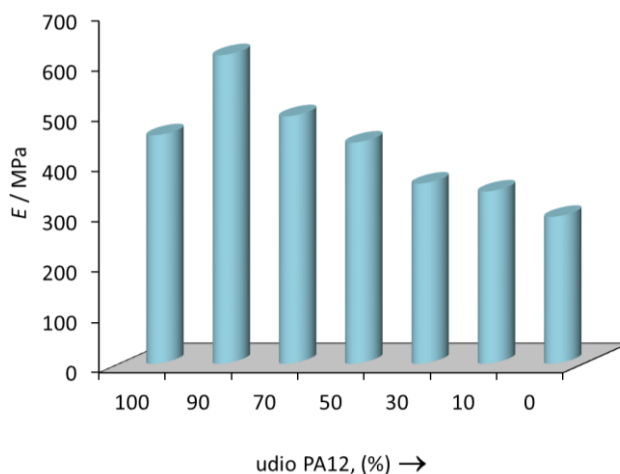
Na slici 35 prikazana je ovisnost prekidnog istezanja o udjelu PA12 u PA12/PCL mješavini. Vrijednost prekidnog istezanja mješavina PA12/PCL s 10% PCL polimera gotovo je jednaka ishodnoj PA12 matrici što ukazuje da mali udio raspodijeljenog PCL polimera u PA12 matrici doprinosi ojačanju i zadržavanju elastičnosti sustava. Daljnjim porastom udjela PCL-a istezljivost se smanjuje u odnosu na ishodni PA12 polimera za oko 10-15 puta. Porast čvrstoće uz zadržavanje elastičnosti nedvojbeno ukazuje na dobru adheziju između PA12 i PCL-a. Dakle, u području sastava gdje je PA12 polimer kontinuirana faza, a PCL diskontinuirana (90/10, 70/30) prisutne su znatne interakcije između PA12 i PCL polimera kako je predviđeno na osnovi proračuna parametara adhezije.



**Slika 35.** Ovisnost vrijednosti prekidnog istezanja o udjelu PA12

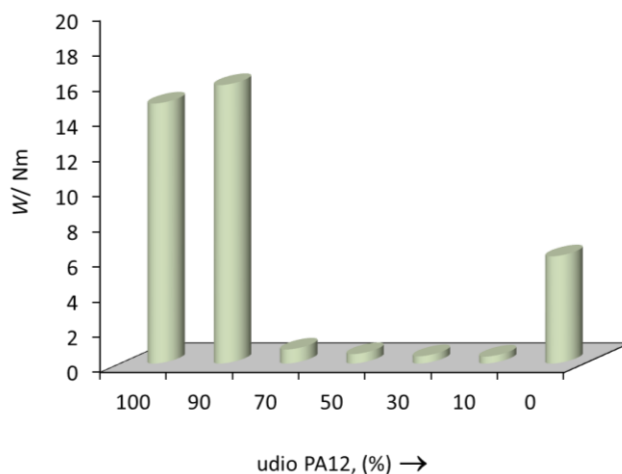
Na slici 36 prikazana je ovisnost rasteznog modula o udjelu PA12 u PA12/PCL mješavini. Dodatkom 10 i 30% PCL polimera rezultira višom vrijednosti rasteznog modula što ukazuje na porast krutosti PA12/PCL mješavine kao posljedica znatnih interakcija između PA12 i PCL polimera. Daljnjim porastom udjela PCL-a, 50, 70 i 90% smanjuje se vrijednost

rasteznog modula, odnosno krutost materijala je manja od ishodnog PA12 te je bliža vrijednosti modula ishodnog PCL polimera.



*Slika 36. Ovisnost vrijednosti rasteznog modula o udjelu PA12*

Na slici 37 prikazana je ovisnost rada loma o udjelu PA12 u PA12/PCL mješavini.



*Slika 37. Ovisnost vrijednosti rada loma o udjelu PA12*

Vrijednost rada loma mješavina PA12/PCL s 10% PCL polimera viša je od PA12 matrice što ukazuje na znatne interakcije između PCL-a i PA12 u području sastava kad je PA12 kontinuirana faza, odnosno matrica.

Daljnijim porastom udjela PCL-a rad loma se smanjuje u skladu sa sniženjem istežljivosti materijala. Evidentno je da su u sustavu PA12/PCL prisutne znatne interakcije između PA12 i PCL polimera. Naime, tijekom pripreve polimernih mješavina utvrđeno je da se njihovim zamiješavanjem dobiju mješavine smeđe boje (koja nije posljedica degradacije), što može ukazivati na mogućnost reakcije između amidnih skupina PA12 polimera i karboksilnih skupina PCL polimera, i na taj način dodatnog ojačanja PA12 matrice.



## 5. Zaključak

U ovom radu provedena su ispitivanja utjecaja polikaprolaktona (PCL) na površinska, toplinska i mehanička svojstva mješavina poliamida 12 (PA12) i polikaprolaktona (PCL).

- Iz rezultata dobivenih mjerenjem kontaktnog kuta vidljiva je viša vrijednost kontaktnog kuta s vodom za PA12 polimer, što ukazuje na hidrofobnost površine koja je posljedica nepolarne prirode polimera. Dok s druge strane, niža vrijednost kontaktnog kuta s vodom za PCL polimer rezultat je polarnije prirode površine, odnosno veće hidrofilnosti. Vrijednosti kutova s dijodometanom, kao nepolarnom kapljevinom, znatno su niže, odnosno kapljica se razlijeva i dobro vlaži površinu što ima za posljedicu nižu vrijednost kontaktnog kuta.
- Dobivene vrijednosti ukupne površinske energije ukazuju da viša vrijednost polikaprolaktona, PCL, rezultira veću aktivnost površine ovog polimera u odnosu na poliamid, PA12. Viša vrijednost polarne komponente PCL polimera ukazuje na polarniju prirodu površine ovog polimera za razliku od PA12 kod kojeg niža vrijednost polarne komponente ukazuje na njegovu nepolarniju prirodu. Na osnovi rezultata može se očekivati da će PCL polimer imati veću sposobnost uspostavljanja polarnih interakcija, odnosno boljom adhezijom s polarnim tvarima.
- Dobiveni parametri adhezije su pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja  $S_{12}$  koja ukazuje na zadovoljavajuću adheziju, odnosno dobro vlaženje PCL polimera PA12 polimerom. Vrijednost termodinamičkog rada adhezije ukazuje na prisutnost izvjesnih interakcija na međupovršini PA12/PCL. Nešto viša vrijednost međupovršinske energije upućuje na slabije interakcije koje se mogu uspostavljati između PA12 i PCL polimera.
- Iz rezultata DSC analize oba polimera, PA12 i PCL potpuno kristaliziraju pri uvjetima ispitivanja. Vrijednosti staklišta,  $T_g$ , PCL polimera ne mijenjaju se kod PA12/PCL mješavina u odnosu na ishodni PCL, što ukazuje na nemješljivost PA12 i PCL polimera u čitavom području sastava. Staklišta PA12 polimera nije bilo moguće utvrditi u PA12/PCL mješavinama jer se staklasti prijelaz preklapa s prijelazom taljenja PCL polimera. Također je vidljivo da se vrijednost tališta,  $T_m$ , PA12 i PCL ne mijenja kod mješavina različitog sastava, što također predstavlja dokaz nemješljivosti PA12 i PCL.

- Iz rezultata TGA analize vidljivo je za PA12 polimer da se toplinska razgradnja odvija u jednom stupnju razgradnje, u širokom području temperatura, od 386,7°C do 469,3°C. S druge strane, toplinska razgradnja PCL polimera odvija se pri nešto nižoj temperaturi u jednom stupnju, u užem području temperatura, od 377,8°C do 437,4°C. Vidljivo je kako se dodatkom PCL polimera, odnosno smanjenjem udjela PA12 temperature razgradnje mješavina postupno smanjuju u odnosu na ishodni PA12. Može se zaključiti da PCL doprinosi porastu stabilnosti PA12 u PA12/PCL mješavinama.
- Mehanička ispitivanja pokazala su da za mješavine PA12/PCL u području sastava gdje je PA12 polimer kontinuirana faza, a PCL diskontinuirana (90/10, 70/30) porast čvrstoće uz zadržavanje elastičnosti nedvojbeno ukazuje na dobru adheziju između PA12 i PCL-a. Dodatkom 10 i 30% PCL polimera rezultira višom vrijednosti rasteznog modula što ukazuje na porast krutosti PA12/PCL mješavine. Također za isti sastav polimerne mješavina vrijednost rada loma je viša od PA12 matrice što ukazuje na znatne interakcije između PCL-a i PA12.

## 6. Popis simbola

$T$	Temperatura / °C
$T_g$	Staklište / °C
$T_m$	Temperatura taljenja / °C
$T_c$	Temperatura kristalizacija / °C
$\Delta H_m$	Entalpija taljenja / J/g
$\Delta H_c$	Entalpija kristalizacije / J/g
$T_{poč}$	Temperatura početka razgradnje / °C
$T_{kraj}$	Temperatura završetka razgradnje / °C
$T_5$	Temperatura na kojoj je zabilježen gubitak početne mase od 5 % / °C
$T_{50}$	Temperatura na kojoj je zabilježen gubitak početne mase od 50 % / °C
$T_{95}$	Temperatura na kojoj je zabilježen gubitak početne mase od 95 % / °C
$T_{max}$	Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje / °C
$R$	Ostatak mase / %
$q$	Toplinski tok / W/g
$\theta$	Kontaktni kut / °
$\gamma_s^d$	Disperzna komponenta slobodne energije površine / mJ/m <sup>2</sup>
$\gamma_s^p$	Polarna komponenta slobodne energije površine / mJ/m <sup>2</sup>
$\gamma_s$	Slobodna energija površine / mJ/m <sup>2</sup>
$x^p$	Indeks polarnosti
$\gamma_{12}$	Slobodna energija međupovršine / mJm <sup>-2</sup>
$W_{12}$	Termodinamički rad adhezije / mJm <sup>-2</sup>
$S_{12}$	Koeficijent razlijevanja / mJm <sup>-2</sup>
$\sigma$	Naprezanje pri lomu / MPa
$\varepsilon$	Linearna elastična deformacija / %
$E$	Modul elastičnosti / MPa
$W$	Rad / Nm

## 7. Literatura

- [1] National Research Council, Polymer Science and Engineering : The Shifting Research Frontiers, Chapter 3. Manufacturing : Material and Processing, National Academy Press, Washington D.C.,1994., 65-67
- [2] Čatić, I., Barić, G., Cvjetičanin, N., Galić, K., Godec, D., Grancarić, A.M., Katavić, I., Kovačić, T., Raos, P., Rogić, A., Rujnić-Sokele, M., Vranješ, N., Vrsaljko, D., Andričić, B., Polimeri - Od prapočetaka do plastike i elastomera, 31 (2010.) str. 1-2.
- [3] Alosaimi, A. M., Alorabi, R. O., Katowah, D. F., Al-Thagafi, Z. T., Alsolami, E. S., Hussein, M. A., Qutob, M., Rafatullah, M., Recent Biomedical Applications of Coupling Nanocomposite Polymeric Materials Reinforced with Variable Carbon Nanofillers, Biomedicines, 11 (2023.) str. 1-5.
- [4] Kayan, G. O., Kayan, A., Polycaprolactone Composites/Blends and Their Applications Especially in Water Treatment, ChemEngineering, 7 (2023.) 1-20.
- [5] SyBridge Technologies, Know Your Materials: PA 12 (Nylon 12), <https://sybridge.com/polyamide-12/> (pristup 2. kolovoza 2024.)
- [6] Fried, J. R., Polymer Science and Technology, Prentice Hall, New York, 2014., str. 1-50.
- [7] Young, R. J., Lovell, P. A., Introduction to Polymers, CRC Press, New York, 2011., str. 1-19.
- [8] Donald, R. P., Clive, B. B., Polymer Blends: Formulation and Performance, Polymer Science & Tehnology, Austin, 2000., str. 1-2.
- [9] Utracki, L. A., Wilkie, C. A., Polymer Blends Handbook, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003., str. 1-37.
- [10] Yang, X., Wang, Y., Zhou, Y., Chen, J., Wan, Q., The Application of Polycaprolactone in Three-Dimensional Printing Scaffolds for Bone Tissue Engineering, Polymers, 13 (2021.) 1-20.
- [11] Material-properties.org, Polyamide 12, <https://material-properties.org/polyamide-12/> (pristup 2. kolovoza 2024.)

- [12] Bahrami, M., Abenojar, J., Martinez, M. A., Comparative Characterization of Hot-Pressed Poyamide 11 and 12: Mechanical, Thermal and Durability Properties, *Polymers*, 13 (2021.) 1-10.
- [13] Martynkova, G. S., Sliva, A., Kratošova, G., Barabaszova, K. Č., Študentova, S., Klusak, J., Brožova, S., Dokoupil, T., Holešova, S., Polyamide 12 Materials Study of Morpho-Structual Changes during Laser Sintering of 3D Printing, *Polymers*, 13 (2021.) 1-2.
- [14] AllyOrganic, Ally-Nylon 12: Versatile Cosmetic Bulking and Opacity Agent, <https://allyorganic.com/ally-nylon12/> (pristup 3. kolovoza 2024.)
- [15] Vestamid, 40 Years of PEBA, <https://www.vestamid.com/en/40-years-of-peba-145741.html> (pristup 3. kolovoza 2024.)
- [16] One 3D, PA2200, <https://www.one3d.cz/en/materials/pa2200/> (pristupila 7. kolovoza 2024.)
- [17] Encinas, N., Pantoja, M., Abenojar, J., Martínez, M. A., Control of wettability of polymers by surface roughness modification, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24 (2010.), 1869-1883.
- [18] Farag, A. A., Mohamed, E. A., Toghan, A., The new trends in corrosion control using superhydrophobic surfaces: a review, *De Gruyter*, 20 (2022.), 1-18.
- [19] Song, K.,<sup>1</sup> Jinwook, L., Seong-O Choi, Jooyoun, K., Interaction of Surface Energy Components between Solid and Liquid on Wettability, and Its Application to Textile Anti-Wetting Finish, *Polymers*, 11 (2019.), 1-3.
- [20] Dilip Saoji, S., Singh, D., The Role of Surface Energy and Wettability in Polymer-Based Drug Delivery Systems: Enhancing Bioadhesion and Drug Release Efficiency, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 12 (2024), 1-2.
- [21] Schuster, J. M., Schvezov, C. E., Rosenberger, M. R., Analysis of the Results of Surface Free Energy Measurement of Ti6Al4V by Different Methods, *Procedia Materials Science*, 8 (2015.), 732-741.
- [22] Pocius, A. V., *Adhesion and Adhesives Technology*, Carl Hanser Verlag Publishers, Munich, 2012., str. 101-118.
- [23] Mittal, K.L., *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, IDC Publishers, Leiden, 2009., str. 2-6.

- [24] Lauren, S., Biolin Scientific, Surface free energy - theory and calculations, 4 (2021.) 1-3.
- [25] Brown, M.E., Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004., str. 4-19.
- [26] Menczel, J.D., Prime, R.B., Thermal analysis of polymers: Fundamentals and Applications, Wiley, New Jersey, 2009., str. 7-250.
- [27] Meyers, M., Chawla, K., Mechanical Behavior of Materials, Cambridge University Press, New York, 2009., str. 156-157.
- [28] Mittal, K. L., Adhesion measurement of thin films, *Electrocomponent Science and Technology*, 3 (1976) 21-42.
- [29] Qiu, Z. Ikehara, T., Nishi, T., Poly(hydroxybutyrate)/poly(butylene succinate) blends: miscibility and nonisothermal crystallization, *Polymer* 44 (2003) 2503-2508.
- [30] Palmer, R.J. (2007). Polyamides, plastics. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*.
- [31] Perin D., Odorizzi, G., Dorigato, A., Peoretti, A., Development of Polyamide 6 (PA6)/Polycaprolactone (PCL) Thermoplastic Self-Healing Polymer Blends for Multifunctional Structural Composites, *Appl. Sci.* 12 (12357) (2022) 1-19.

# Životopis

Dora Kovačević [REDACTED] Osnovnu školu kralja Tomislava i Osnovnu glazbenu školu „Kontesa Dora“ završila je u Našicama. Tijekom školovanja u glazbenoj školi osvaja brojne županijske, državne i jednu međunarodnu nagradu nastupajući sa zborom, orkestrom, komornim sastavom i solistički. Pred završetak osnovne škole započinje svoj volonterski život u Crvenom križu Našice, gdje je i danas aktivni član. Svoja znanja prve pomoći i djelovanja u katastrofama podučava i koristi na lokalnoj i široj razini kao predavač na skupovima mladih i ljetnim školama, intervencijama na festivalima, podučavanju mladih u školama, lokalnim aktivnostima društva i sl. Prirodoslovno matematičku gimnaziju u Srednjoj školi Isidora Kršnjavoga završila je u Našicama. Potom upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom treće godine fakulteta, zapošljava se preko studentskog posla kao promotor i u firmi Selectio d.o.o. za administrativne poslove. Ostvaruje titulu sveučilišna prvostupnica inženjerka kemijskog inženjerstva (univ. bacc. ing. chem.) 15. rujna 2022. godine te iste godine nastavlja školovanje na diplomskom studiju, smjer Kemijsko procesno inženjerstvo. Tijekom posljednjeg ljetnog semestra diplomskog studija odlazi na tromjesečnu Erasmus+ stručnu praksu na katalonski istraživački institut ICRA (The Catalan Institute for Water Research - *Institut Català de Recerca de l'Aigua*) u Gironu, Španjolska. Tamo radi na testiranjima i istraživanjima u području vode, ali i biljaka iz različitih područja Europe, koristeći do tada stečena znanja, no razvijajući i nova iskustva i vještine.