

BW kao kompatibilizator PCL/PLA mješavina

Mužina, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:402413>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Mužina

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Mužina

BW KAO KOMPATIBILIZATOR PCL/PLA MJEŠAVINA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Mirela Leskovic
dr. sc. Iva Movre Šapić, predavač
doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Zagreb, rujan 2016.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,
na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala, akademske godine 2015./2016.

Najljepša hvala prof. dr. sc. Mireli Leskovic na predloženoj temi i mogućnosti da učim pod njenim mentorstvom te svim stručnim savjetima, razumijevanju, podršci i nesebičnoj pomoći prilikom izrade ovoga rada.

Zahvaljujem i ostalim djelatnicima Zavoda za inženjerstvo površina polimernih materijala te djelatnicima Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemiju na pruženoj velikoj pomoći i srdačnom gostoprimstvu.

Zahvaljujem i svim kolegama i djelatnicima fakulteta koji su mi pomagali kako tijekom izrade ovoga rada, tako i kroz svih pet godina studija, te mi uljepšali studentske dane.

Velika hvala mojoj obitelji i prijateljima za svu pomoć, strpljenje i potporu koju su mi pružili u svakom trenutku mog školovanja i života. Hvala im što su uvijek vjerovali u mene i tako mi davali snage da idem naprijed.

Ovaj rad posvećujem svojem bratiću Tihomiru, koji više nije sa mnom, ali se nadam da je ponosan na mene.

Katarina 

SAŽETAK

Posljednjih godina, povećanjem brige za okoliš, povećala se i svijest o utjecaju plastičnog otpada na onečišćenje okoliša. Kao najbolja metoda za obradu plastičnog otpada pokazalo se kompostiranje, što je utjecalo na povećanje primjene biorazgradivih polimera. S druge strane, iscrpljivanje fosilnih izvora potaknulo je proizvodnju biopolimera, odnosno polimera na bazi obnovljivih izvora, tj. biomase, za koje se pokazalo i da imaju bolji učinak na okoliš. Unatoč povećanju proizvodnje, biopolimeri su i dalje skuplji u odnosu na širokoprimjenjive polimere te su njihova svojstva često slabija ili ne odgovaraju zahtjevima potrošača. Upravo zbog toga bi miješanje, kao relativno brza i jeftina metoda prilagodbe svojstava polimera, moglo imati ključnu ulogu u povećanju konkurentnosti biopolimera. Polilaktid (PLA) je biopolimer dobiven iz biološkog supstrata kukuruza, šećerne trske, manioke, itd., te su njegova mehanička svojstva slična onima širokoprimjenjivih polimera. Kako bi se proširilo područje primjene, PLA se često miješa s polikaprolaktonom (PCL). PLA/PCL mješavine pokazuju široku paletu fizikalnih svojstava i biorazgradivosti, koja se mogu kontrolirati promjenom udjela komponenata i uvjetima miješanja. Kako su PLA i PCL međusobno nemješljivi polimeri, dodatkom kompatibilizatora moguće je povećati njihovu mješljivost, a time i poboljšati svojstva dobivenih mješavina. U ovome radu proučavane su PLA/PCL mješavine različitih omjera komponenata uz pčelinji vosak (BW) kao kompatibilizator. Istraženo je kako pčelinji vosak utječe na slobodnu površinsku energiju, mehanička i toplinska svojstva te morfologiju PLA/PCL mješavina. Utvrđeno je kako dodatak BW u PCL/PLA mješavine značajno utječe na konačna svojstva mješavina.

Ključne riječi: polimerne mješavine, kompatibilizacija, biopolimeri, pčelinji vosak

ABSTRACT

Increasing environmental concerns have also increased the awareness of the impact of plastic waste on environmental pollution. Composting proved to be the most advantageous method for the treatment of plastic waste, thus biodegradable and compostable polymers have found application in various fields. On the other hand, bio-based polymers, i.e. polymers produced from renewable feedstock, biomass in general, might replace fossil sources and also have considerable environmental benefits. In spite of increasing production capacity, biopolymers are still quite expensive compared to commodity polymers and their properties are also often inferior or do not correspond to the expectation of converters or users. Blending is a relatively cheap and fast method to tailor the properties of plastics. As a result, this approach may play a crucial role in increasing the competitiveness of biopolymers. Polylactide (PLA) is a biopolymer derived from biological substrate of maize, cassava, sugar cane, etc., and its mechanical properties resemble that of present day commodity plastics. In order to broaden the area of application, PLA is often blended with polycaprolactone (PCL). PLA/PCL blends show a wide variety of physical properties and biodegradability, which can be controlled by adjusting the blending ratio and preparation conditions to meet various applications. PLA and PCL are immiscible polymers, therefore compatibilizers can be used to improve their miscibility. In this study, PLA/PCL blends of different compositions were prepared with and without beeswax (BW) as a compatibilizer. The effect of beeswax on surface free energy, morphology, mechanical and thermal properties of the blends was examined. It was found that the addition of BW in PCL/PLA blends significantly affects the final properties of the blends.

Key words: polymer blends, compatibilization, biopolymers, beeswax

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. POLIMERNE MJEŠAVINE	3
2.1.1. Mješljivost i kompatibilnost polimera.....	4
2.1.2. Tipovi polimernih mješavina.....	6
2.1.3. Kompatibilizacija	8
2.1.3.1. Nereaktivna kompatibilizacija	9
2.1.3.2. Reaktivna kompatibilizacija	10
2.2. BIOPOLIMERI	11
2.2.1. Polilaktid.(PLA)	14
2.2.2. Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL).....	17
2.2.3. Pčelinji vosak (BW)	19
2.3. POVRŠINSKI FENOMENI	23
2.3.1. Napetost površine i slobodna površinska energija	23
2.3.2. Parametri adhezije binarnih sustava	25
2.3.3. Parametri adhezije ternarnih sustava.....	31
2.4. MEHANIČKA SVOJSTVA	32
2.4.1. Rastezno ispitivanje.....	32
2.5. TOPLINSKE METODE KARAKTERIZACIJE	34
2.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	34
2.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)	35
2.6. MORFOLOGIJA POLIMERNIH MJEŠAVINA	36
2.6.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....	36
3. EKSPERIMENTALNI DIO	39
3.1. MATERIJALI	39
3.2. PRIPRAVA PCL/PLA I PCL/BW/PLA MJEŠAVINA	40
3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE	42
3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije.....	42
3.3.2. Određivanje mehaničkih svojstava.....	43
3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	44
3.3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)	45
3.3.5. Određivanje morfologije polimernih mješavina.....	46
3.4. TIJEK EKSPERIMENTALNOG RADA	47

4. REZULTATI I RASPRAVA	48
4.1. SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA I PARAMETRI ADHEZIJE	48
4.2. ANALIZA MEHANIČKIH SVOJSTAVA	54
4.3. ANALIZA TOPLINSKIH SVOJSTAVA	58
4.3.1. Rezultati DSC analize.....	58
4.3.2. Rezultati TGA analize	67
4.4. MORFOLOGIJA POLIMERNIH MJEŠAVINA	74
5. ZAKLJUČAK	81
6. POPIS KRATICA I SIMBOLA	82
7. LITERATURA	84
8. ŽIVOTOPIS	87

1. UVOD

Posljednjih nekoliko godina, povećanjem brige za okoliš, povećala se i svijest o velikom utjecaju plastičnog otpada iz svakodnevne uporabe na onečišćenje okoliša. Pristupilo se postupcima recikliranja i spaljivanja plastičnog otpada, dok je sve manji dio pohranjen na odlagalištima. Ipak, kao najbolja metoda za obradu plastičnog otpada pokazalo se kompostiranje, što je utjecalo na povećanje primjene biorazgradivih polimera.

Industrija plastike vezana je uz petrokemijsku industriju jer iz nje dobiva sirovine za svoje proizvode. Iscrpljivanje izvora nafte tako utječe i na industriju plastike, koja se stoga sve više okreće alternativnim izvorima sirovina, s naglaskom na prirodne, obnovljive izvore. Biopolimeri, tj. polimeri proizvedeni iz obnovljivih izvora, odnosno biomase, mogu zamijeniti polimere na bazi fosilnih izvora, a imaju i bolji učinak na okoliš, kao što su smanjene emisije ugljikovog dioksida.

Usprkos povećanju proizvodnje, biopolimeri su i dalje prilično skupi u odnosu na širokoprimjenjive polimere, a i njihova svojstva su često slabija ili ne odgovaraju zahtjevima potrošača. Kako bi se iskoristili njihovi potencijali i prodrijelo na nova tržišta, potrebno je modificirati svojstva biopolimera. Miješanje je relativno brza i jeftina metoda za prilagodbu svojstava polimera, za razliku od razvoja novih polimernih materijala i novih načina polimerizacije. Upravo zbog toga, miješanje bi moglo imati ključnu ulogu u povećanju konkurentnosti biopolimera. [1]

Od mnogih biopolimera, dosta pažnje privlači polilaktid (PLA) zbog svojih mehaničkih svojstava koja su slična širokoprimjenjivim polimerima poput polietilena (PE), polipropilena (PP) i polistirena (PS). [2] PLA je termoplast dobiven iz biološkog supstrata kukuruza, šećerne trske, manioke, itd. Posjeduje visoku čvrstoću i modul elastičnosti, koji su dovoljni za primjenu u automobilima, električnim aparatima, pakiranjima za hranu i medicinskim uređajima. Kako bi se proširilo područje primjene, miješanje PLA sa žilavim polimerom može povećati otpornost na udarce i otpornost prema lomu. Proučavane su mješavine PLA s različitim fleksibilnim polimerima, a najzanimljivije karakteristike pokazale su mješavine PLA s polikaprolaktonom (PCL). PCL/PLA mješavine pokazuju široku paletu fizikalnih svojstava i biorazgradivosti. Staklasti PLA s velikom brzinom degradacije pokazuje bolju vlačnu čvrstoću, dok gumasti PCL s mnogo sporijom brzinom degradacije pokazuje bolju žilavost. Svojstva PCL/PLA mješavina mogu se kontrolirati promjenom udjela komponenata i uvjetima miješanja. [3]

U ovom radu istražena su svojstva PCL/PLA mješavina različitog sastava bez i i uz dodatak pčelinjeg voska (BW) kao mogućeg kompatibilizatora. Kako bi se utvrdilo da li BW djeluje kao kompatibilizator u nemješljivoj PCL/PLA mješavini istražene su površinske karakteristike, mehanička, toplinska i morfološka svojstva ishodnih PCL, PLA i BW komponenata i PCL/PLA te PCL/W/PLA mješavina.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POLIMERNE MJEŠAVINE

Polimerne mješavine su mješavine dva ili više polimera sa ili bez kemijskih veza između njih. Cilj miješanja polimera je dobivanje komercijalno održivih proizvoda kroz bilo jedinstvena svojstva ili nižu cijenu u odnosu na onu koju mogu pružiti neka druga sredstva. [4] Područje polimernih mješavina je bitna tema istraživanja i razvoja polimera gotovo pet desetljeća. [5] Svojstva polimernih mješavina su superiornija u odnosu na svojstva homopolimera od kojih se sastoje. Također, tehnologija miješanja pruža atraktivne mogućnosti za ponovnu uporabu i recikliranje polimernog otpada. Prednosti miješanja polimera su sljedeće: [4]

- Sposobnost smanjenja materijalnih troškova bez ili s malo žrtve u svojstvima
- Brži razvoj modificiranih polimernih materijala traženih svojstava bez polimerizacijskog koraka
- Proširen raspon radne temperature
- Mala masa
- Sposobnost poboljšanja preradljivosti materijala koji inače imaju ograničenu sposobnost transformacije u konačne proizvode
- Veće ojačanje
- Poboljšana otpornost na ozon
- Poboljšani modul elastičnosti i tvrdoća
- Poboljšana barijerna svojstva i svojstvo usporavanja plamena
- Poboljšana otpornost na razne vrste naprezanja

Miješanjem dvaju ili više polimera nastaju polimerne mješavine poboljšanih kemijskih i fizikalnih svojstava. Općenito su svojstva polimernih mješavina kontrolirana svojstvima komponenata, tj. morfologijom mješavina i međudjelovanjima komponenata u mješavinama. Struktura mješavina određena je mješljivošću njezinih komponenata. Mješljivi parovi polimera tvore homogene mješavine, dok potpuna nemješljivost rezultira heterogenom strukturom i lošim svojstvima. Čak i djelomična mješljivost može dovesti do poboljšanja svojstava. [6] Zbog visoke molekularne mase, entropija miješanja polimera je relativno niska te su za dobivanje mješavine, koja je mješljiva ili homogena na molekularnoj razini, potrebne specifične interakcije. U slučaju nemješljivih sustava, ukupno fizikalno – mehaničko

ponašanje ovisi o dva ključna strukturna parametra: odgovarajućoj površinskoj napetosti, koja dovodi do veličine faza koja je dovoljno mala da se materijal može smatrati makroskopski homogenim, te dovoljno jakoj međufaznoj adheziji da apsorbira naprezanje bez narušavanja uspostavljene morfologije. [4]

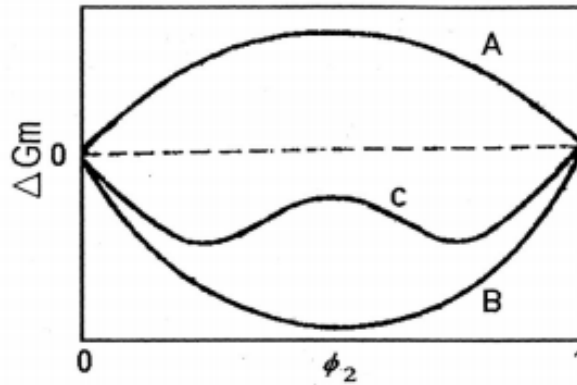
Fizikalno ponašanje polimernih mješavina ukazuje na stupanj njihove mješljivosti, odnosno kompatibilnosti. Kompatibilne, potpuno mješljive polimerne mješavine optički su prozirne te imaju dobra mehanička i druga svojstva, dok su nemješljive polimerne mješavine neprozirne i lošijih svojstava od svojstava pojedinih sastojaka. Tako naprimjer, optički proziran i staklu sličan poli(metil-metakrilat), postaje mliječno mutan i neproziran materijal kada mu se doda čak i vrlo mala količina, također prozirnog, ali s njim nemješljivog polistirena. Premda to pravilo vrijedi za većinu polimernih mješavina, odstupanja mogu nastati ukoliko sastojci mješavine imaju jednake vrijednosti indeksa refrakcije ili ako su čestice dispergirane faze manje od valne duljine vidljivog svjetla. [7]

2.1.1. Mješljivost i kompatibilnost polimera [4,5]

Većina polimera je međusobno nemješljiva na molekularnoj razini, što potvrđuju zakoni termodinamike. Nakon određenog vremena, unutarnji nered u polimernom sustavu rezultirat će faznom separacijom na makroskopskoj razini. Relativna mješljivost polimera upravlja njihovim faznim ponašanjem, koje je od ključne važnosti za konačna svojstva produkta. Miješanje dvaju polimera može se promatrati kao promjena slobodne Gibbsove energije miješanja:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

gdje je ΔG_m slobodna Gibbsova energija miješanja, ΔH_m entalpija miješanja, T temperatura, a ΔS_m entropija miješanja. ΔH_m ne ovisi o molekularnoj masi i mjera je energije povezane s molekulskim međudjelovanjima. Za sustave polimer-polimer ΔH_m je obično pozitivna, što ne potiče miješanje jer se time povećava vrijednost ΔG_m . Grafički prikaz na slici 1. prikazuje ovisnost Gibbsove energije miješanja o volumnom udjelu komponente 2 binarne mješavine polimera.



Slika 1. Gibbsova slobodna energija miješanja za binarne mješavine [4]

Da bi binarna mješavina bila mješljiva, moraju biti zadovoljena dva uvjeta:

1. Vrijednost Gibbsove slobodne energije miješanja mora biti negativna:

$$\Delta G_m < 0 \quad (2)$$

2. Druga derivacija slobodne energije miješanja po volumnom udjelu jedne od komponenata mora biti pozitivna:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (3)$$

Navedeni uvjeti zadovoljeni su u slučaju B (slika 1.) za cijelo područje sastava. Mješavine opisane krivuljom A ne ispunjavaju niti jedan uvjet te su potpuno nemješljive, dok je sustav opisan krivuljom C djelomično mješljiv. Kod mješljivih polimernih mješavina, miješanje je postignuto na molekulskoj razini i sustav je jednofazni. Nemješljive mješavine ne zadovoljavaju uvjete opisane jednačbama 2 i 3, te su takvi sustavi dvofazni. U slučaju djelomično mješljivih mješavina, drugi uvjet nije zadovoljen, a sustav može biti jednofazni ili dvofazni.

Nemješljivost znači da je Gibbsova slobodna energija miješanja pozitivna, dok se pojam nekompatibilnosti odnosi na svojstva i označava da su svojstva mješavine lošija u odnosu na svojstva čistih polimera. Većina polimera je međusobno nemješljiva ili nekompatibilna. Mješljivost polimera ovisi o nizu nezavisnih varijabli, tj. sastavu, molekulskoj masi, temperaturi, tlaku itd. Još jedan termin koji se često koristi u literaturi o mješavinama je kompatibilnost. Komponente, koje se odupiru faznoj separaciji i pokazuju

poželjna svojstva mješavina, smatraju se kompatibilnima, iako su možda nemješljive u termodinamičkom smislu.

2.1.2. Tipovi polimernih mješavina

Za procjenu mješljivosti polimera u praksi se često koristi pristup preko parametra topljivosti. On se zasniva na općem principu da se „slično otapa u sličnom“. [8] Za čiste kapljevine parametar topljivosti definiran je drugim korijenom gustoće kohezijske energije: [5]

$$\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{E_v}{V_m}} = \sqrt{((\Delta H_v - RT)/V_m)} \quad (4)$$

gdje je CED gustoća kohezijske energije te predstavlja mjeru veličine međumolekulnih sila koje je potrebno prevladati za potpuno razdvajanje molekula, E_v energija isparavanja po molu tvari (molarna kohezijska energija), ΔH_v molarna entalpija (toplina) isparavanja, te V_m molarni volumen. Entalpija miješanja definirana je preko parametra topljivosti sljedećim izrazom:

$$\Delta H_m = V\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (5)$$

Prema navedenom izrazu, što su vrijednosti parametara topljivosti dviju tvari sličnije, to su one mješljivije. [8]

Najpoznatiji i najsigurniji eksperimentalni način određivanja mješljivosti dvaju polimera je preko vrijednosti staklišta. Staklišta (T_g) je temperatura pri kojoj dolazi do prijelaza tvari iz staklastog u viskoelastično stanje. Karakteristika mješljivih mješavina je postojanje jednog staklišta koje je prosječna vrijednost staklišta pojedinih sastojaka i njihovih udjela u sastavu mješavine. Suprotno tome, nemješljive i nekompatibilne mješavine imaju dva izrazita staklišta. [7]

Ovisno o mješljivosti razlikujemo tri osnovna tipa polimernih mješavina:

1. Mješljive mješavine

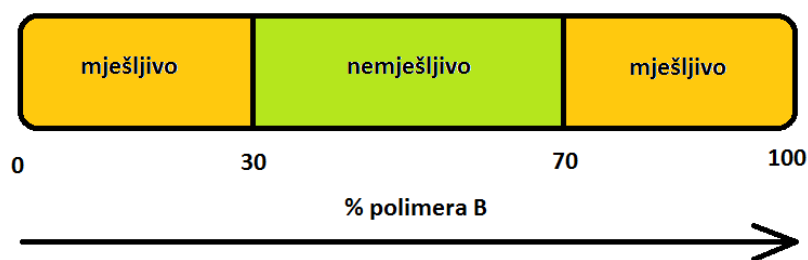
Potpuno mješljive polimerne mješavine imaju $\Delta H_m < 0$, što je posljedica specifičnih interakcija. Da bi mješavine bile mješljive, moraju postojati interakcije između polimera u mješavini za svladavanje međumolekulne kohezijske sile pojedinog polimera. Privlačenje polimer-polimer nastaje uslijed specifičnih interakcija

između funkcionalnih skupina polimera A s različitim funkcionalnim skupinama polimera B. Međutim, ovi uvjeti rijetko su zadovoljeni tako da mali broj polimera pokazuje potpunu mješljivost. [6]

Kod potpuno mješljivih mješavina, homogenost se opaža barem na nanometarskoj razini, ako ne i na molekulskoj. Kao što je već spomenuto, za ovu vrstu mješavina karakteristična je jedna temperatura staklastog prijelaza, koja se nalazi između vrijednosti staklišta komponenata u ovisnosti o udjelu pojedine komponente. Primjer ove vrste mješavina je PS/PPO. Polistiren i poli(fenilen oksid) su mješljivi u širokom rasponu temperatura u cijelom području sastava. [4]

2. Djelomično mješljive mješavine

Neki parovi polimera su djelomično mješljivi ovisno o uvjetima, tj. ovisno o temperaturi i sastavu mješavine. Npr. neki polimeri su mješljivi samo u mješavinama koje imaju veliki udio polimera A ili polimera B, kao što je prikazano na slici:



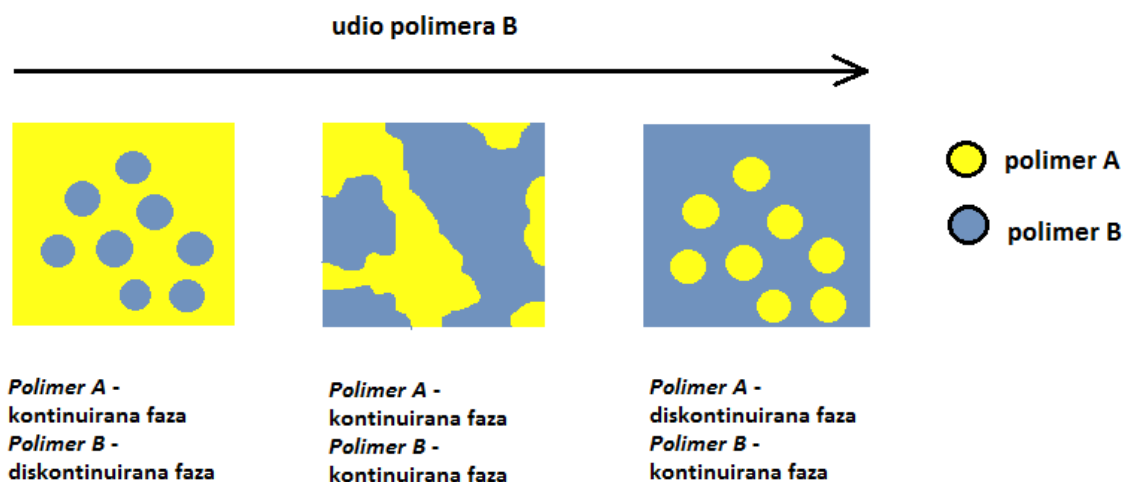
Slika 2. Mješljivost mješavine polimera A i B u ovisnosti o udjelu polimera B

U polimernim mješavinama koji sadrže od 30 do 70 % polimera B doći će do fazne separacije. Jedna faza sadržavat će 30 % polimera B, a druga 70 % polimera B jer ove kompozicije imaju najnižu energiju miješanja. [8]

Djelomično mješljive mješavine imaju zadovoljavajuću morfologiju i svojstva te se nazivaju i kompatibilnim mješavinama. Kod djelomično mješljivih komponenata javljaju se dvije vrijednosti staklišta, koje odgovaraju dvijema fazama. Staklišta se mijenjaju u odnosu na staklišta čistih komponenata, odnosno dolazi do pomaka vrijednosti staklišta komponenata jedna prema drugoj. Primjer djelomično mješljivih mješavina su PC/ABS mješavine. U tim mješavinama su polikarbonat i stiren-akrilonitrilna (SAN) faza akrilonitril butadien stirena djelomično otopljene jedna u drugoj. [4]

3. Nemješljive mješavine

Potpuno nemješljive mješavine imaju grubu morfologiju i slabu adheziju između faza, te je za njihovu primjenu nužna kompatibilizacija. Morfologija nemješljivih polimera ovisi o udjelu komponenata, kao što se može uočiti na slici 3.



Slika 3. Promjena morfologije mješavine A/B u ovisnosti o udjelu polimera B

U mješavinama nemješljivih polimera diskontinuirane domene su relativno velike jer faze teže k tome da imaju što manju površinu kontakta (za isti volumni udio diskontinuirane faze, površina kontakta je manja ukoliko su domene diskontinuirane faze veće). Velike diskontinuirane domene predstavljaju mjesta velike koncentracije naprezanja pri djelovanju vanjskog opterećenja, što rezultira lošim mehaničkim svojstvima. [8]

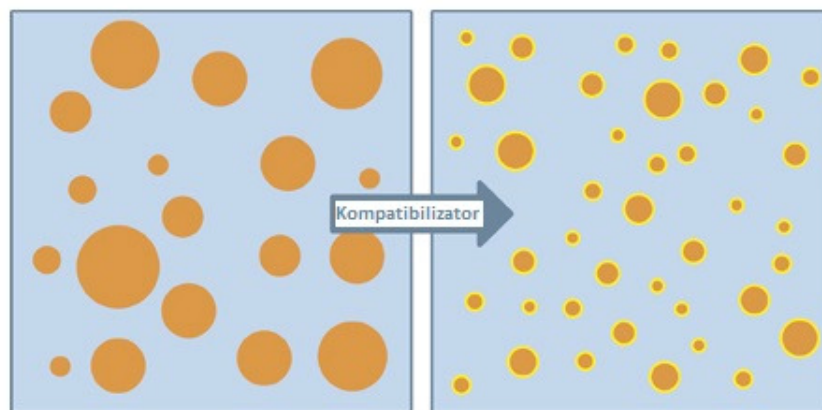
Nemješljive mješavine imaju dva staklišta, koja odgovaraju vrijednostima staklišta čistih komponenata. Primjeri nemješljivih mješavina su mješavine PA/ABS, PA/PPO, PA/EPDM, PA/PP itd. Uporabna svojstva nemješljivih mješavina mogu se poboljšati dodatkom kompatibilizatora, o čemu će više govora biti u nastavku. [4]

2.1.3. Kompatibilizacija

Mješavine nemješljivih polimera pokazuju veliku faznu separaciju, što dovodi do neujednačene strukture, male adhezije na granici faza te u konačnici loših mehaničkih svojstava. Za dobivanje stabilne strukture nužno je postići finu disperziju jedne faze u drugoj

smanjenjem međufazne napetosti, što rezultira smanjenjem fazne separacije i poboljšanjem adhezije. Navedeno se može postići modifikacijom međupovršine formiranjem fizikalnih ili kemijskih veza između polimera. Ovaj postupak naziva se kompatibilizacija, a aktivne komponente kompatibilizatori. [6]

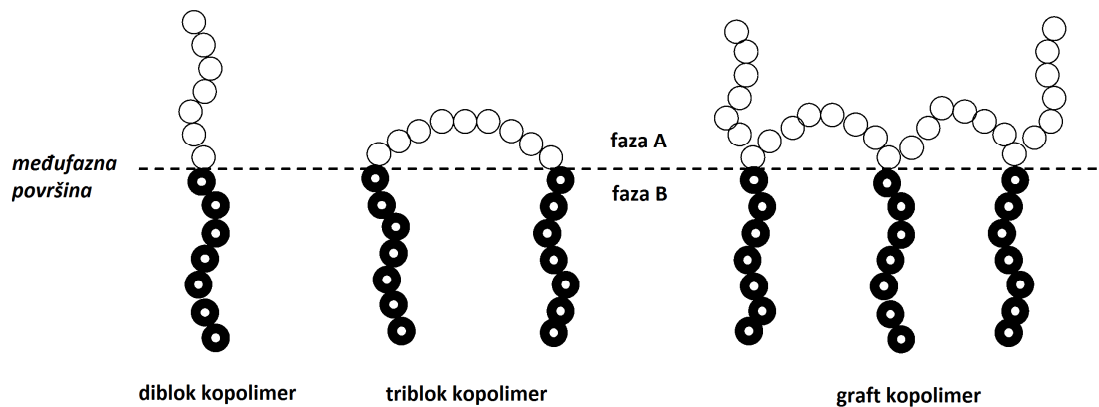
Kompatibilizatori smanjuju energiju međupovršine između dva polimera, smanjuju veličinu dispergirane faze, povećavaju međufaznu adheziju i poboljšavaju ukupna mehanička svojstva produkta. Kompatibilizirane mješavine nisu nužno mješljive mješavine, već mješavine koje zadovoljavaju određene industrijske kriterije korisnosti, kao što su npr. zadovoljavajuća mehanička svojstva. [1, 4] Postoje dva osnovna načina kompatibilizacije nemješljivih polimera: dodatak odgovarajućeg cijepljenog ili blok kopolimera (*nereaktivna kompatibilizacija*) i dodatak reaktivnog polimera (*reaktivna kompatibilizacija*).



Slika 4. Djelovanje kompatibilizatora na veličinu dispergirane faze [9]

2.1.3.1. Nereaktivna kompatibilizacija

Kod nereaktivne kompatibilizacije, kompatibilizator je sintetiziran prije miješanja te zatim dodan komponentama mješavine kao nereaktivna komponenta. Zbog svoje strukture i kemijskih svojstava, kompatibilizator se smješta na međufaznu površinu između nemješljivih faza mješavine. [10] Kao kompatibilizatori se najčešće koriste blok ili cijepljeni kopolimeri, koji tako smanjuju međufaznu napetost, stabiliziraju disperziju smanjenjem koalescencije i povećavaju adheziju. Ponekad se koriste i statistički kopolimeri, koji također smanjuju međufaznu napetost, ali imaju ograničenu mogućnost stabilizacije fazne strukture. [6]



Slika 5. Shematski prikaz moguće lokalizacije A-B kopolimera na A/B međufazi heterogene polimerne mješavine [11]

Nereaktivni kompatibilizatori trebali bi imati sličnu viskoznost ili biti djelomično mješljivi s jednom od komponenata mješavine. [12] Morfologija novog dvofaznog (višefaznog) materijala, kao i njegova svojstva ovise o strukturi kopolimera (tip, broj i molekularni parametri segmenata), sastavu mješavine i uvjetima umiješavanja. Finija morfologija i veća adhezija utječu na poboljšanje mehaničkih svojstava mješavine.

Osim kopolimera sintetiziranih s namjenom da kompatibiliziraju nemješljive polimere, koriste se i komercijalni proizvodi. Neki od primjera su stiren - butadien blok kopolimeri koji se koriste za kompatibilizaciju polimera sa stirenom (PS, HIPS, SAN, ABS) s poliolefinima, ili etilen - propilen kopolimeri, koji služe za kompatibilizaciju različitih poliolefina.

Mehanička svojstva obično predstavljaju kriterij za djelotvornost kompatibilizatora jer ona indirektno karakteriziraju adheziju na međupovršini. Morfološke karakteristike kao što su veličina čestica dispergirane faze, homogenost strukture, postojanje micela ili mezofaza, također imaju utjecaj na djelotvornost kompatibilizatora. Potrebno je odabrati posebne blok ili cijepljene kopolimere da se postigne miješanje nemješljivog para polimera. [6]

2.1.3.2. *Reaktivna kompatibilizacija*

Kod reaktivne kompatibilizacije, kompatibilizacija nemješljivih polimera osigurana je kemijskom reakcijom iniciranom tijekom procesa miješanja u taljevini. Reakcijom dolazi do stvaranja *in situ* blok ili cijepljenih kopolimera, koji nastaju direktno na međupovršini. Ovi kopolimeri smanjuju veličinu dispergirane faze i poboljšavaju međufaznu adheziju, što utječe na poboljšanje mehaničkih svojstava mješavine. [10]

Da bi moglo doći do reakcije, kompatibilizator i komponente mješavine moraju posjedovati reaktivne funkcionalne skupine, koje mogu stvarati *in situ* kovalentne veze. U

cilju postizanja djelotvorne kompatibilizacije polimernih mješavina, reakcija između funkcionalnih skupina mora biti selektivna i brza, te unutar kratkog vremena procesiranja koje se koristi u reaktivnom miješanju (minuta ili kraće). Stvorena kemijska veza mora biti dovoljno stabilna da izdrži toplinska i smična naprezanja tijekom procesa miješanja. [6, 12]

Postoji više tipova reaktivnih kompatibilizatora. Ako polimeri, koji se miješaju, sadrže reaktivne skupine, reakcija je neposredna, dok se u polimere bez reaktivne skupine dodaju reaktivne skupine kao što su anhidrid, hidroksi, amino ili karboksi skupine u jedan ili oba polimera koji se žele kompatibilizirati. Reaktivna kompatibilizacija polimera moguća je i uz pomoć niskomolekulnih kemikalija kao što su peroksidi i višefunkcionalne kemikalije. Prilikom korištenja peroksida nastaju umreženi kopolimeri, a kod višefunkcionalnih kemikalija nastaje kemijska veza između dva osnovna polimerna lanca, pri čemu nastaje blok kopolimer, koji ima ulogu kompatibilizatora. Postoje dvije skupine višefunkcionalnih kemikalija: one koje sadrže dvije iste funkcionalne skupine (epoksidi) i one s dvije različite reaktivne skupine (maleinski anhidrid ili limunska kiselina). Koriste se i smjese peroksida i višefunkcionalnih kemikalija, pri čemu peroksidi služe za pokretanje reakcije između jednog polimera i jedne funkcionalne skupine kemikalije, dok višefunkcionalna kemikalija na kraju povezuje osnovni polimerni lanac u razgranati/cijepljeni kopolimer, koji služi kao kompatibilizator. [6]

2.2. BIOPOLIMERI

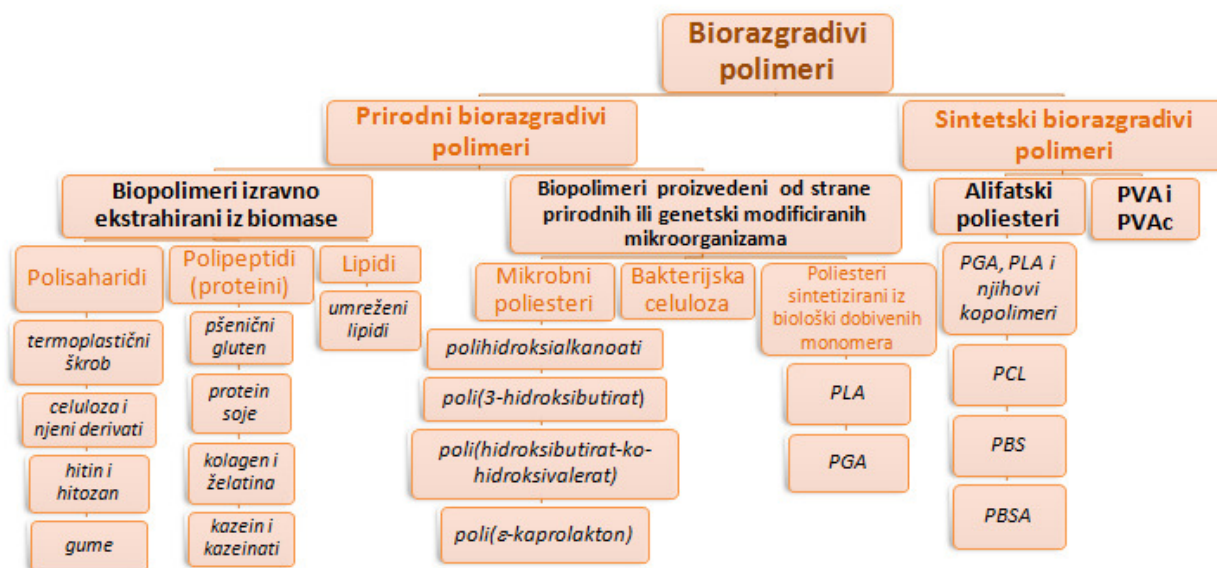
U zemljama u razvoju onečišćenje okoliša sintetičkim polimerima poprimilo je opasne razmjere. Plastika dobivena iz naftnih sirovina nije biorazgradiva te zbog svoje otpornosti prema mikrobiološkoj razgradnji ima tendenciju akumulacije u okolišu. Također, u novije vrijeme cijene nafte su drastično porasle. Navedene činjenice pomogle su poticanju interesa za biorazgradive polimere te je jedan od glavnih ciljeva moderne industrije plastike zamjena naftnih s obnovljivim izvorima sirovina. [13]

Termin *biopolimer* odnosi se na polimere koji su na bioosnovi, biorazgradivi ili oboje. Prirodni polimeri predstavljaju posebnu klasu materijala unutar polimera dobivenih iz prirodnih izvora. Oni se javljaju u prirodi kao makromolekule, a u ovu kategoriju ubrajaju se i fizikalno ili kemijski modificirani prirodni polimeri. Tipični primjeri su celuloza, lignin, škrob i svila. Druga klasa materijala sastoji se od sintetskih polimera na prirodnoj ili bioosnovi, čiji monomeri su dobiveni iz obnovljivih izvora. Ovoj kategoriji pripadaju polilaktid (PLA) i konvencionalni polimeri na biološkoj bazi, kao što su polietilen (PE), poli(etilen-tereftalat)

(PET) i poliamid (PA). S druge strane, biorazgradljivost ne ovisi o gore spomenutim kategorijama, pa tako biorazgradivi polimeri ne moraju nužno biti prirodnog porijekla. [1]

Biorazgradnja je enzimaska razgradnja prouzročena djelovanjem stanica pri čemu dolazi do smanjenja molarne mase makromolekula od kojih se sastoji polimerni materijal. [14] Biorazgradiva plastika može se proizvesti ne samo iz sirovina na bioosnovi, već i petrokemijskih sirovina. Ipak, veću pozornost dobivaju biorazgradivi polimeri na bioosnovi, zbog smanjenja naftnih sirovina i povećanja svijesti o štetnom utjecaju konvencionalne plastike na okoliš. Valja napomenuti da nije svaka bioplastika i biorazgradiva. Primjerice, poliamidi i bio-polietilen nisu biorazgradivi jer imaju vrlo duge lance makromolekula koji su preveliki i previše međusobno povezani da bi bili razgradivi od strane mikroorganizama, dok je plastika dobivena od škroba općenito biorazgradiva. Kvaliteta proizvoda od bioplastike se ne ocjenjuje samo biorazgradivošću, već i funkcionalnošću proizvoda. Biorazgradiv proizvod je beskoristan ako ne može zadovoljiti zahtjeve u vidu mehaničke i kemijske postojanosti. [15]

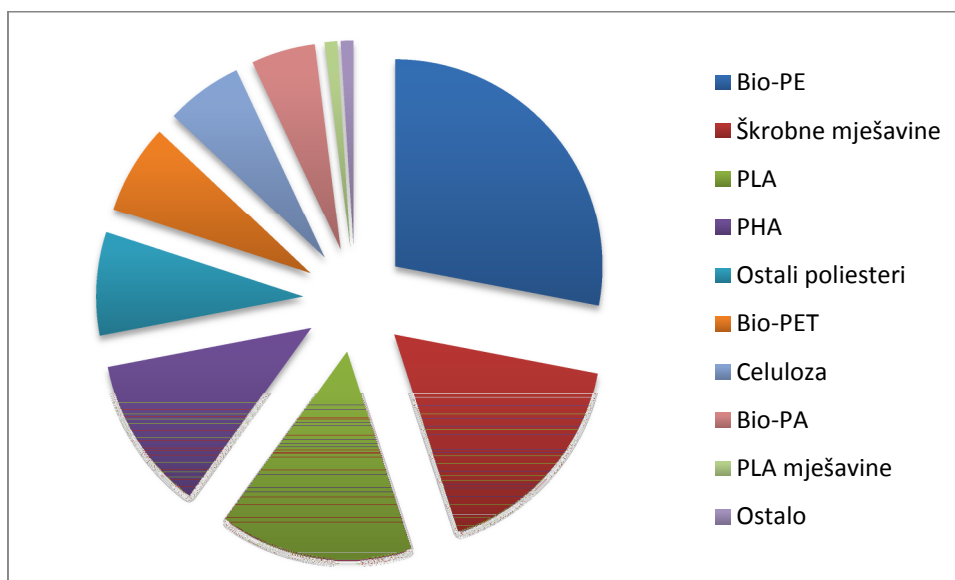
Na slici 6. nalazi se shematski prikaz podjele biopolimera na temelju njihovog porijekla i načina proizvodnje.



Slika 6. Shematski prikaz biopolimera na temelju njihovog porijekla i načina proizvodnje [13]

Na slici 7. prikazani su kapaciteti proizvodnje biopolimera u svijetu prema vrsti polimera. Može se uočiti kako su od najveće važnosti među biorazgradivim polimerima i polimerima na bioosnovi škrob i njegove mješavine, polilaktid (PLA) te razne vrste polihidroksialkanoata (PHA). Proizvodnja konvencionalnih polimera poput PE-a i PET-a na temelju obnovljivih izvora također sve više dobiva na važnosti. Oni nisu biorazgradivi, ali im

je izvedba ista kao i onih na temelju fosilnih izvora, zbog čega bi bio-PE i bio-PET mogli predstavljati održivu alternativu, ukoliko postanu cjenovno konkurenti u budućnosti. Na temelju najava kompanija, do 2020. godine najvažniji biopolimeri bit će škrob (1,3 Mt), PLA (0,8 Mt), PHA (0,4 Mt) i bio-PE (0,6 Mt). [1]



Slika 7. Svjetski kapaciteti proizvodnje biopolimera prema vrsti polimera za 2010. godinu (podaci su uzeti iz literature [1])

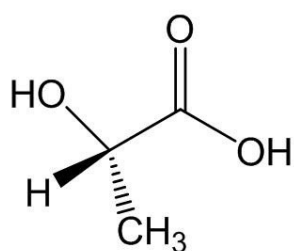
Biopolimeri moraju zadovoljavati zahtjeve za mehaničkom, toplinskom i kemijskom postojanošću, koji su određeni primjenom proizvoda. Primjer su spomenuti najvažniji biopolimeri PLA, PHA i škrob, koji su i na biosnovi i biorazgradivi. Iako imaju veliku čvrstoću i krutost, njihova primjena je često ograničena zbog slabe preradljivosti, osjetljivosti na vodu i niske otpornosti na udar. Vrlo su važni i ekonomski aspekti. Iako porast kapaciteta rezultira pouzdanom proizvodnjom i smanjenjem cijene biopolimera, njihova cijena je i dalje veća od cijene širokoprimjenjivih polimera. Zbog svih navedenih razloga, biopolimeri se općenito koriste u modificiranim oblicima poput mješavina ili kompozita. Modifikacija biopolimera miješanjem s drugim biopolimerima ima mnoge prednosti jer omogućava prilagodbu svojstava u širokom rasponu, a zakonodavstvo također daje prednost potpuno kompostabilnim materijalima s minimalnim ugljičnim otiskom. Ipak, bitno je naglasiti da uspješne mješavine ne mogu biti proizvedene bez odgovarajuće kompatibilizacije. [1]

2.2.1. Polilaktid (PLA)

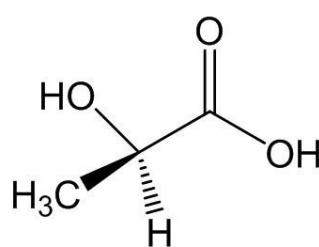
Poli(laktidna kiselina) ili polilaktid (PLA) je biorazgradivi termoplastični alifatski poliestar. Posljednjih nekoliko godina PLA se intenzivno istražuje kao jedna od najperspektivnijih alternativa za konvencionalnu plastiku. Razlog tome je što se proizvodi iz obnovljivih izvora poput škroba, biorazgradiv je i kompostabilan, ima vrlo nisku ili nikakvu toksičnost te mehanička svojstva usporediva s onima od klasičnih polimera dobivenih iz fosilnih izvora. [1, 13]

PLA je otkrio Wallace Carothers 1932. godine. On je uspio proizvesti samo PLA niske molekulske mase zagrijavanjem mliječne kiseline pod vakuumom, uz istovremeno uklanjanje kondenzirane vode. Problem je u to vrijeme bilo povećanje molekulske mase produkta, što je konačno ostvareno polimerizacijom otvaranjem prstena. PLA je prvi put upotrijebljen u kombinaciji s poli(glikolnom kiselinom) (PGA) kao kirurški materijal pod imenom Vicryl u SAD-u 1974. godine. [13]

Mliječna kiselina (2-hidroksipropionska kiselina) je monomer iz kojeg se dobiva PLA. Mliječna kiselina proizvodi se fermentacijom ili kemijskom sintezom. Njene optički aktivne konfiguracije, L (+) i D (-) stereoizomeri, proizvode se bakterijskom homofermentativnom ili heterofermentativnom fermentacijom ugljikohidrata. Homofermentativna metoda je povoljnija za industrijsku proizvodnju, budući da dovodi do većeg prinosa mliječne kiseline i nižeg udjela nusprodukata. Okvirno se proces sastoji od uporabe bakterija iz roda *Lactobacillus*, kao što su *Lactobacillus delbrueckii*, *Lactobacillus amylophilus*, *Lactobacillus bulgaricus* i *Lactobacillus leichmanii*, pri rasponu pH od 5,4 do 6,4, temperaturnom rasponu od 38 do 42 °C i niskoj koncentraciji kisika. Općenito se čista L-mliječna kiselina koristi za dobivanje PLA. [13]



L-mliječna kiselina

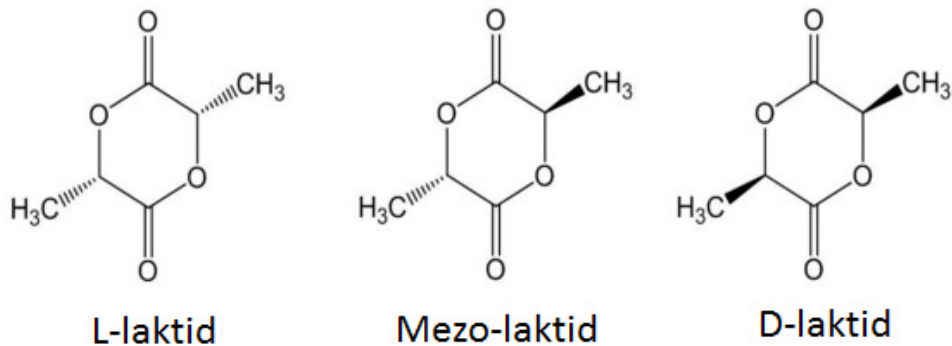


D-mliječna kiselina

Slika 8. Stereoizomeri mliječne kiseline [16]

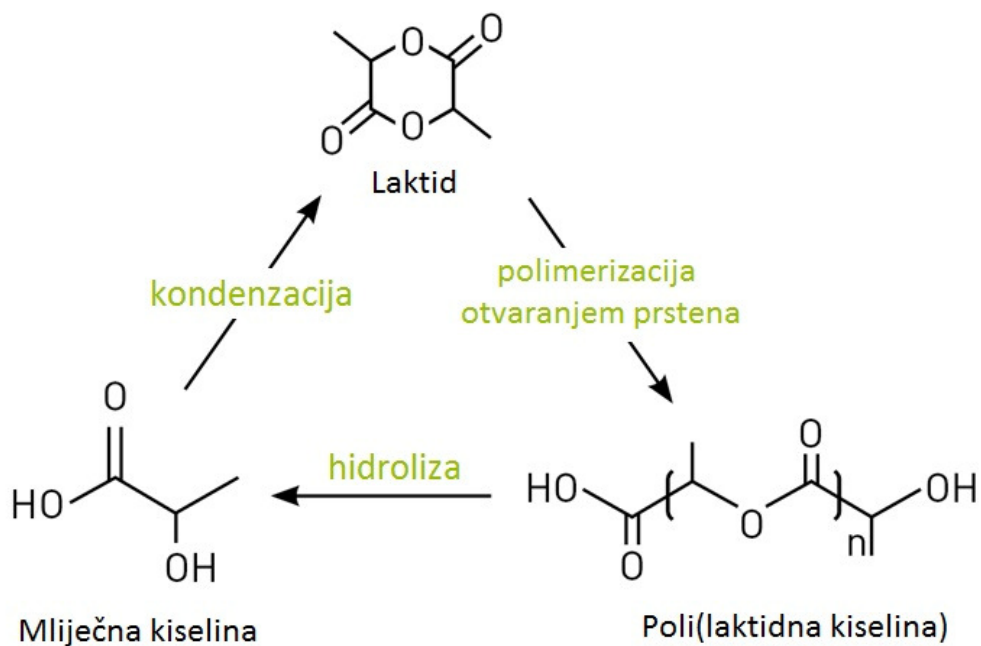
Najčešći način dobivanja PLA je pomoću već spomenute polimerizacije otvaranjem prstena. U prvom koraku dolazi do stvaranja intermedijera laktida. Laktid je ciklički dimer

mliječne kiseline koji nastaje uklanjanjem kondenzacijskog produkta, tj. vode, isparavanjem prilikom oligomerizacije. Moguća su tri stereoizomera laktida: L-laktid, mezo-laktid i D-laktid. [17]



Slika 9. Stereoizomeri laktida [15]

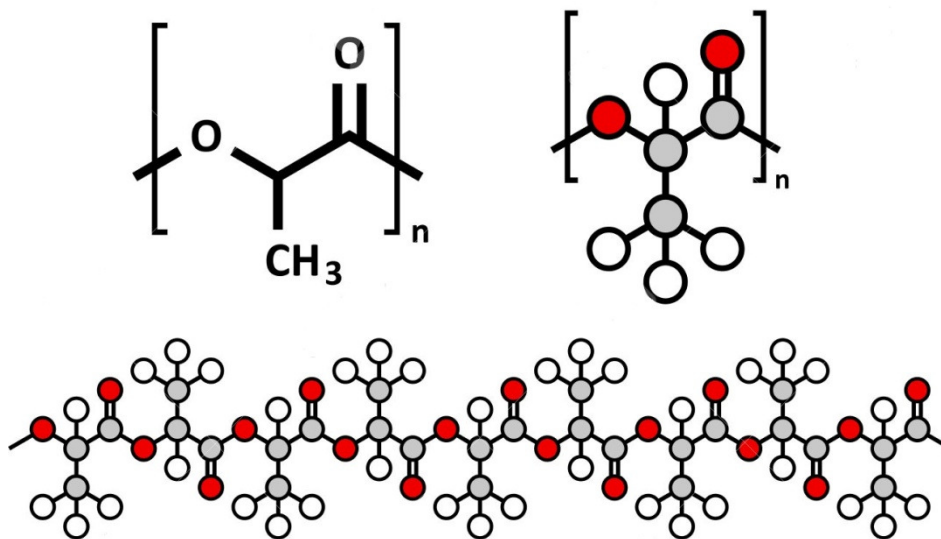
U drugom koraku se pročišćeni L-laktid, D-laktid, mezo-laktid ili DL-laktid (smjesa L i D izomera u omjeru 50:50) monomer prevodi u poliester visoke molekulske mase katalitičkom polimerizacijom otvaranja prstena. [17]



Slika 10. Dobivanje PLA polimerizacijom otvaranjem prstena [18]

PLA u svojoj strukturi ima polimernu spiralu s ortorombskom ćelijom, a postoji u tri stereokemijska oblika: poli(L-laktid) (PLLA), poli(D-laktid) (PDLA) i poli(DL-laktid) (PDLLA). Svojstva PLA ovise o sastavnim izomerima, temperaturi obrade, vremenu žarenja i

molekulskoj masi. PLLA je produkt polimerizacije L-laktida, te ima kristalnost oko 37 %, temperaturu staklastog prijelaza (T_g) između 50 i 80 °C, a temperaturu taljenja (T_m) između 173 i 178 °C. Zbog stereoregularnog mikrostrukturiranog lanca, optički čisti polilaktidi PLLA i PDLA imaju semikristaliničnu strukturu. Udio kristalne faze smanjuje se padom stereoregularnosti lanca, a ispod 43% optički čista kristalizacija više nije moguća. [17]



Slika 11. Struktura PLA [19]

PLA je proziran, bezbojan termoplast vrlo sličan polistirenu. Poput većine termoplasta, može se razvlačiti u filmove i vlakna. Miješanjem PLLA i PDLA može se povisiti temperatura taljenja PLLA za 40 do 50 °C, te temperatura postojanosti oblika (HDT) za 60 do 190 °C. Gustoća amornog PLLA je 1,248 g/cm³, a kristaliničnog 1,290 g/cm³. PLA produkti topljivi su u dioksanu, acetonitrilu, kloroformu, metilen kloridu, 1,1,2-trikloretanu i dikloroctenoj kiselini. Etil benzen, toluen, aceton i tetrahidrofuran mogu samo djelomično otopiti polilaktide pri sobnoj temperaturi, iako su polilaktidi lako topljivi u tim otapalima pri temperaturi vrenja. Polimeri na bazi mliječne kiseline nisu topljivi u vodi, alkoholima kao što su metanol, etanol i propilen glikol, te u nesupstituiranim ugljikovodicima poput heksana i heptana. [17, 20]

Prednosti PLA su biorazgradivost, kompostabilnost, visoka čvrstoća i modul elastičnosti, dobra barijerna svojstva i dobra toplinska preradljivost, te dobivanje iz obnovljivih izvora sirovina. Navedena svojstva utjecala su na njegovu široku primjenu, a neki od primjera se nalaze na slici 12. Zbog biokompatibilnosti i netoksičnosti, PLA se koristi i u medicini, kao kirurški konac, materijal za fiksaciju kosti i u inženjerstvu tkiva. Nedostaci

PLA su krtost i visoka cijena. Kako bi se prevladali nedostaci i poboljšala svojstva, PLA se često miješa s drugim polimerima poput PGA, PCL, PBS itd. [2, 17]

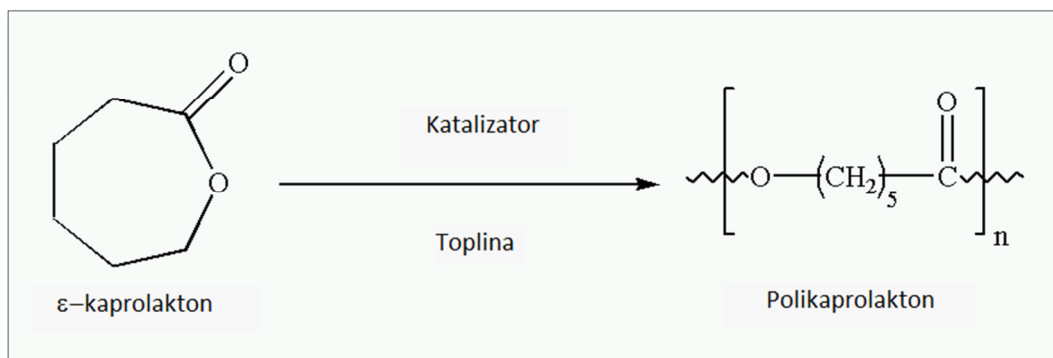


Slika 12. PLA proizvodi [21]

2.2.2. Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) [22-26]

Polikaprolakton (PCL) je biorazgradivi termoplastični poliester na bazi nafte. Unatoč tome što nije proizveden iz obnovljivih sirovina, potpuno je biorazgradiv. PCL je hidrofoban, semikristalasti polimer s temperaturom taljenja na oko 60 °C, te temperaturom staklastog prijelaza na oko – 60 °C. Komercijalno je dostupan u različitim molekulskim masama od 3 000 do 80 000 g/mol. Kristalnost mu se smanjuje s povećanjem molekulske mase. Zbog niske temperature taljenja, PCL omekšava već uranjanjem u vruću vodu te se zatim može lako oblikovati rukama. Na sobnoj temperaturi topljiv je u kloroformu, diklorometanu, octenoj kiselini, tetrahidrofuranu i toluenu, nisku topljivost ima u acetonu, 2-butanonu, etil-acetatu, a netopiv je u alkoholu, petroleju i dietil- eteru. Dobro prijanja uz velik broj površina, lako se proizvodi i netoksičan je.

Strukturna jedinica PCL-a sastoji od pet nepolarnih metilenskih skupina i jedne relativno polarne esterske skupine povezanih u lanac. Jedan od načina dobivanja PCL-a je polimerizacija ϵ -kaprolaktona otvaranjem prstena, pri čemu je moguće koristiti različite vrste katalizatora, što je predmet novijih istraživanja. Alkoholi niske molekulske mase mogu se koristiti za kontrolu molekulske mase nastalog polimera.



Slika 13. Sinteza poli(ϵ -kaprolaktona) polimerizacijom otvaranja prstena [27]

Bitno svojstvo PCL-a je njegova izrazito dobra mješljivost i kompatibilnost s drugim polimerima. PCL se miješa s drugim polimerima kako bi se poboljšala otpornost na pucanje uslijed naprezanja iz okoline, sposobnost bojenja i adhezija. Također, koristi se u kombinaciji s polimerima poput celuloznog propionata, celuloznog acetat butirata, PLA i PLA-*co*-PGA za manipulaciju brzine otpuštanja lijeka iz mikrokapsula.

Brzina razgradnje PCL-a ovisi o nizu čimbenika: molekulskoj masi, stupnju kristalnosti, morfologiji te uvjetima u kojima se polimer nalazi, poput temperature i pH vrijednosti medija. PCL može degradirati u prisutnosti različitih bakterija i gljivica, te u prisutnosti enzima, posebice enzima lipaze. Također, utvrđeno je da se PCL može razgraditi hidrolitičkim mehanizmom u fiziološkim uvjetima, kakvi vladaju u ljudskom tijelu. Homopolimer PCL-a se potpuno razgrađuje u dvije do četiri godine. Amorfni dijelovi PCL-a razgrađuju se prije kristalnih. Osjetljivost alifatskih esterskih veza na hidrolizu autokatalizira degradaciju (hidrolizu) PCL-a, no ona je znatno sporija u odnosu na ostale biorazgradive polimere, poput PLA i PLGA, zbog hidrofobnosti i visokog stupnja kristalnosti PCL-a. Brzina degradacije PCL-a može se mijenjati kombinacijom s drugim biorazgradivim polimerima.

Upravo zbog svoje spore degradacije te visoke permeabilnosti lijeka, PCL se upotrebljava u medicini za koštane implantate i injektabilne koštane zamjene te za isporuku lijeka. PCL ima nisku vlačnu čvrstoću, ali vrlo visko prekidno istezanje, što ga čini vrlo dobrim elastičnim biomaterijalom, koji ima brojne primjene u inženjerstvu tkiva za regeneraciju koštanog, ligamentnog, hrskavičnog, kožnog, živčanog i krvožilnog tkiva.

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



Slika 14. Stent od PCL-a dobiven 3D printanjem, koji služi održavanje prohodnosti dišnih puteva kod novorođenčadi [28]

2.2.3. Pčelinji vosak (BW)

Pčelinji vosak (engl. *beeswax*, BW) je organska tvorevina koja se uglavnom sastoji od estera masnih kiselina i alkohola, parafinskih ugljikovodika (alkana) i slobodnih masnih kiselina, uz razne druge spojeve i nečistoće u tragovima. Približna kemijska formula voska je $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$. Na tržištu se obično pojavljuje kao žuti ili bijeli vosak, a prema boji, kvaliteti i svojstvima može se razlikovati nekoliko tipova. Posebno se cijeni bijeli vosak zbog estetskog izgleda te mehaničkih, toplinskih i drugih svojstava. [29]



Slika 15. Bijeli pčelinji vosak [30]

Pčelinji vosak stvaraju pčele radilice u svom tijelu pomoću voskovnih žlijezda te ga zatim žvakanjem oblikuju i njime grade saće (slika 16). [31] Pčelinji vosak je izvorno

mliječno bijele boje te služi kao građevni materijal za pčelinje nastambe, koje služe i kao skladište hrane i svojevrsne jaslice za ličinke. Obično se razlikuju tri veća roda pčela: pčele medarice, bumbari i pčele bez žalca (*Meliponini*), od kojih svaka obuhvaća više vrsta. Svaka od njih izrađuje drukčije nastambe i stvara vosak drukčijeg sastava, a bitne razlike postoje čak među pripadnicima iste vrste, ovisno o podvrsti, geografskom položaju, izvoru hrane i drugim značajkama. Sastav voska također se bitno razlikuje ovisno o njegovoj starosti, tako da je stariji vosak obično tamnije boje zbog raznih nečistoća i degradacije. [29]



Slika 16. Pčele medarice u košnici [32]

Pčelinji se vosak sastoji od pet glavnih komponenti, čiji omjeri ovise o vrsti pčele, geografskim i klimatskim uvjetima, izvoru hrane, veličini kolonije i sl. Bazu voska (12 – 16 %) čine parafinski lanci s neparnim brojem ugljikovih atoma, uglavnom od 27 do 33. Najzastupljeniji su linearni monoesteri i hidroksimonoesteri malo duljih lanaca (uglavnom od 40 do 48 ugljikovih atoma), koji čine 35 – 45 % ukupne mase voska. Vrlo su bitni i kompleksni esteri hidroksipalmitinske kiseline i diola s drugim masnim kiselinama. Takvih estera ima 15 – 27 %, a udio im je čvrsto vezan uz slobodne masne kiseline (12 – 14 %) i slobodne primarne masne alkohole (oko 1 %). Iako omjeri komponenata variraju, one su osnovne građevne jedinice svakoga voska. Danas je poznato da pčelinji vosak sadržava ukupno 74 glavne i 210 sporednih komponenti, od kojih mnoge još nisu identificirane. [29]

Svojstva pčelinjeg voska ovise o nizu čimbenika: od vrste pčela pa sve do peluda koji prikupljaju. Iz tog razloga ne mogu se definirati točna i univerzalna svojstva voskova. Vosak ima kristalnu strukturu, ali kristalnost počinje opadati nakon 3 – 4 mjeseca, dok istodobno rastu tvrdoća i elastičnost. Vosak je iznimno čvrst materijal i to je svojstvo jedan od bitnih faktora pri određivanju njegove kvalitete. Vrlo je elastičan, čak i pri relativno niskim

temperaturama (oko 32 °C), a između 60 i 70 °C počinje se taliti. S obzirom na to da sadržava uistinu velik broj komponenti, teško je odrediti točno talište, jer se neki od sastojaka voska počinju taliti približno pri 40 °C. Gustoća voska pri 15 °C iznosi oko 958 kg/m³. Općenito, može se govoriti o dvije glavne vrste komercijalnog voska: žutom i bijelom. Žuti (žuto-smeđi) malo je krhkiji i manje kristalan od bijeloga, a postoje i bitne razlike u njihovim mehaničkim, kemijskim, toplinskim i drugim svojstvima. Svi voskovi netopljivi su u vodi, relativno topljivi u alkoholu i vrlo dobro topljivi u kloroformu, eteru i hlapljivim uljima. Međusobno se razlikuju po talištu, kiselosti, stupnju saponifikacije te udjelu estera, a svaka od tih značajki može pomoći pri analizi, određivanju i identifikaciji promatranog voska. [29, 33]



Slika 17. Žuto – smeđi vosak [34]

Pčelinji vosak od davnina ima široku primjenu, a zbog visoke cijene često se krivotvori dodacima mineralnih ili sintetičkih voskova, parafinom i sl. Neke od primjena pčelinjeg voska dane su u tablici 1. Najpoznatija primjena pčelinjeg voska je za izradu svijeća. Svijeće od pčelinjeg voska gore duže, jače i čišće nego svijeće od ostalih materijala. Plamen emitira u suštini isti svjetlosni spektar kao i Sunce, a u procesu gorenja ispušta i negativne ione za koje se smatra da čiste zrak i okrijepljuju tijelo. Pčelinji vosak koristi se i kao dodatak u ljudskoj prehrani, pod oznakom E 901. [33, 35, 36]

Tablica 1. Neke od primjena pčelinjeg voska [33, 37 – 42]

Svijeće i ukrasi



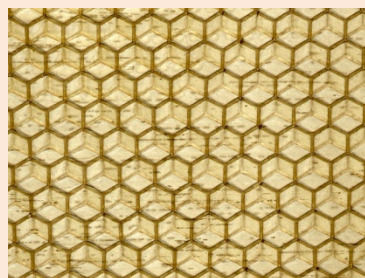
Umjetnost - enkaustika



Kozmetika i ljekovite kreme



Umjetne podloge za izradu saća



Izrada sapuna



Pastele



Sredstvo za poliranje namještaja

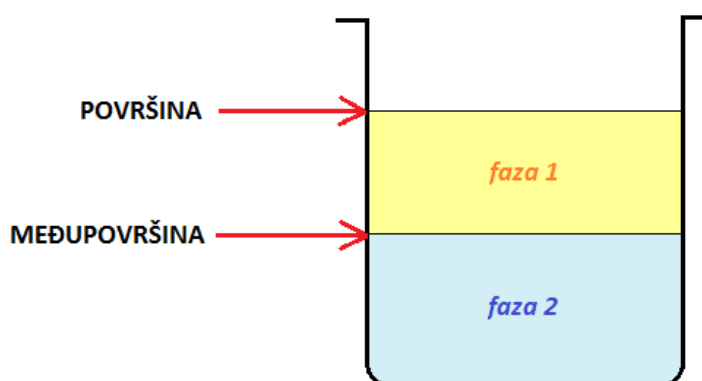


Vodootporne cipele



2.3. POVRŠINSKI FENOMENI

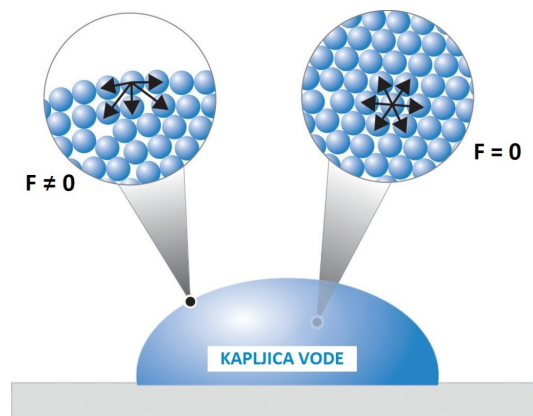
Fenomeni površina, odnosno pojave na granici faza, ključan su dio kemije međupovršina, koja razmatra fenomene i procese heterogenih sustava. Neki od primjera površinskih fenomena su adsorpcija i desorpcija, precipitacija, kristalizacija, flokulacija, koagulacija, adhezija, itd. Površina je područje između kondenzirane faze (krute ili kapljevite faze) i plinovite faze, dok je međupovršina područje između dviju kondenziranih faza, odnosno područje u kojem sustav podliježe prijelazu iz jedne faze u drugu. [43] Razlika između površine i međupovršine zorno je prikazana na slici 18.



Slika 18. Razlika između površine i međupovršine (faze 1 i 2 su dvije različite faze)

2.3.1. Napetost površine i slobodna površinska energija [44]

Napetost površine, γ , predstavlja direktnu mjeru međumolekulskih sila. Na slici 19. dan je prikaz napetosti površine kapljevine. U unutrašnjosti faze atom/molekula je okružena s drugim atomima/molekulama te se nalazi u stanju dinamičke ravnoteže, odnosno rezultanta sila koje djeluju na molekulu u unutrašnjosti kapljevine je nula. Molekule na površini nisu sa svih strana okružene molekulama kapljevine, već na njih djeluju sile usmjerene prema unutrašnjosti kapljevine, te su stoga jače privlačne sile između susjednih molekula na površini. Molekula na površini nije u ravnotežnom stanju i rezultanta sila koje djeluju na nju različita je od nule. Povećanje privlačnih sila na površini predstavlja napetost površine.



Slika 19. Prikaz napetosti površine vode [45]

Budući da, kao što je već rečeno, napetost površine predstavlja direktnu mjeru međumolekulnih sila, što su međumolekulske sile jače, to je napetost površine veća. Višak energije na površini kapljevine ili krutine u korelaciji je s veličinom slobodne energije površine i čvrstoćom prisutnih veza (disperzijske, vodikove, metalne itd.). Energija površine predstavlja rad potreban da se prekinu veze koje su prisutne između molekula na površini i u unutrašnjosti.

Energija površine, točnije slobodna Gibbsova energija površine, G^S , predstavlja višak energije sustava povezan s površinom A (po jedinici površine) i definira se kao:

$$G^S = \frac{G - G^B}{A} \quad (6)$$

gdje je G^S slobodna Gibbsova energija površine, G ukupna slobodna energija sustava, G^B vrijednost slobodne energije koju bi imali svi atomi u unutrašnjosti, i A površina. Promjena ukupne slobodne energije sustava, dG , mijenja se s promjenom slobodne Gibbsove energije površine, G^S , i površine, A , tako da se dG može izjednačiti s $d(G^S A)$, odnosno s napetosti površine, γdA :

$$dG = d(G^S A) = \gamma \cdot dA \quad (7)$$

Iz jednadžbe 7 slijedi da je napetost površine:

$$\gamma = \frac{\partial(G^S A)}{\partial A} \quad (8)$$

odnosno da je ovisnost između slobodne Gibbsove energije površine i napetosti površine:

$$\gamma = G^s + A \left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (9)$$

Napetost površine i slobodna Gibbsova energija površine jednake su samo kada brzina promjene energije površine po jedinici površine jednaka nuli, odnosno:

$$\left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{T,p} = 0 \quad (10)$$

Veličina slobodne energije površine ovisi o jakosti međumolekulskih veza. Fowkes je prvi istaknuo aditivnost više komponenata u slobodnoj energiji površine, tj. pretpostavio je da se ukupna energija površine (γ) sastoji od različitih komponenata energije površine, od kojih svaka potječe od specifičnih međumolekulskih i međuatomskih sila na površini:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^i + \gamma^m + \dots \quad (11)$$

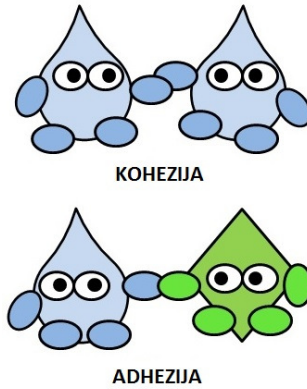
gdje su: d – disperzijske sile (Londonove) sile, p – polarne (Keesomove) sile, h – vodikove veze, i – Debyeve indukcijske sile, m – metalne veze i dr. Broj komponenata energije površine ovisit će o strukturi tvari i interakcijama, s time da su disperzijske sile univerzalne te su zato uvijek uključene kao γ^d .

2.3.2. Parametri adhezije binarnih sustava [43, 44, 46]

Parametari adhezije omogućavaju procjenu interakcija, odnosno adhezije između dviju faza u kontaktu. Parametri adhezije binarnih sustava su termodinamički rad adhezije (W_{12}), slobodna međupovršinska energija (γ_{12}) i koeficijent razlijevanja (S_{12}).

1. Rad adhezije

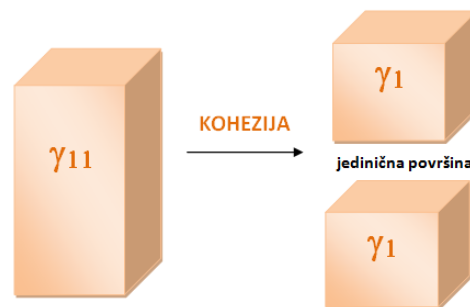
Kohezija je mjera privlačenja istovrsnih molekula, dok je adhezija mjera privlačenja raznovrsnih molekula. Shodno tome, definiraju se rad kohezije i rad adhezije.



Slika 20. Ilustracija kohezije i adhezije [47]

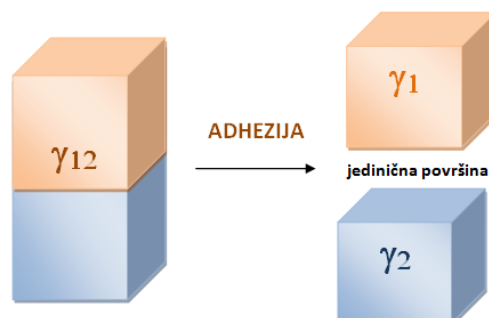
Rad kohezije, W_C , je rad potreban da se prevladaju sile privlačenja između istovrsnih molekula kapljevine ili krutine, pri čemu nastaju dvije nove površine s napetosti površine, γ .

$$W_C = W_{11} = 2\gamma_1 \quad (12)$$



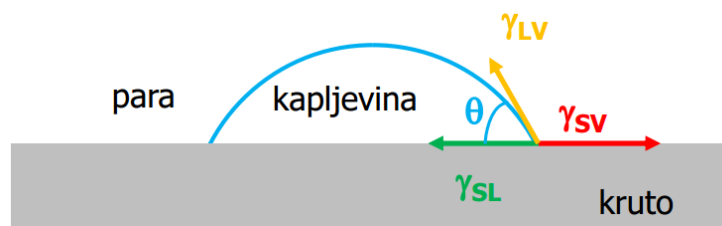
Rad adhezije, W_A , je rad potreban da se prevladaju sile privlačenja između dvije različite molekule u kapljevini ili krutini. Jednak je novostvorenoj napetosti površine ($\gamma_1 + \gamma_2$) umanjenoj za međupovršinsku napetost γ_{12} .

$$W_A = W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (13)$$



Jednadžba 13 naziva se Dupréova jednadžba te iskazuje vezu rada adhezije, W_A , s energijom površine, γ . Rad adhezije koristi se za termodinamičko predviđanje interakcija na međupovršini dviju faza u kontaktu. Što je veći rad adhezije, adhezija je bolja.

Kapljica kapljevine na ravnoj krutoj površini može se razliti preko površine ili preostati kao kapljica i zatvarati određeni kontaktni kut s površinom. Kontaktni kut je kvantitativna mjera vlaženja krutine kapljevino. Teorija kontaktnog kuta zasniva se na fizikalnoj adsorpcijskoj teoriji adhezije, tj. odnosi se na sekundarne veze na međupovršinama koje opisuje.



Slika 21. Kontaktni kut [44]

Slobodna energija međupovršine može se pripisati svakoj međupovršini između krutine (S), kapljevine (L) i njenih para (V), tj. za međupovršine: kruto-kapljevina (γ_{SL}), kruto-para (γ_{SV}) i kapljevina-para (γ_{LV}). Sila (po jediničnoj duljini) djeluje na granici triju faza duž svake međupovršine. S ciljem osiguranja ravnoteže mora postojati horizontalna ravnotežna sila s određenim kontaktnim kutom (θ) na međupovršini kruto-kapljevina, što opisuje Youngova jednadžba:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (14)$$

Ako se Youngova jednadžba koristi za opis sustava u ravnoteži:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (15)$$

i kombinira s Dupréovom jednadžbom za rad adhezije:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (16)$$

dobije se alternativna Young-Dupréova jednadžba, koja pokazuje da postoji odnos između veličine kontaktnog kuta i jakosti adhezije:

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (17)$$

2. Slobodna međupovršinska energija

Slobodna međupovršinska energija, γ_{AB} , između dviju faza A i B u vezi je s energijom površine svake pojedine faze γ_A i γ_B :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \Delta \quad (18)$$

gdje Δ ovisi o tipu veza na međupovršini koje snižavaju energiju međupovršine (disperzijske sile, polarne sile, London-van der Waalsove sile, kiselo bazne sile itd.). Slobodna međupovršinska energija ne može se odrediti eksperimentalno. Stoga su predloženi različiti modeli, pomoću kojih se može odrediti γ_{AB} .

- Owens-Wendt-Rabel-Kaelble model (Model geometrijske sredine)

Osnovna pretpostavka modela je aditivnost komponenata slobodne energije površine, pri čemu se slobodna energija površine sastoji od dvije komponente – disperzne i polarne:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (19)$$

Slobodna energija međupovršine, γ_{SL} jednaka je geometrijskoj sredini slobodnih energija površina pojedinih faza γ_S i γ_L :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (20)$$

U kombinaciji s Youngovom jednadžbom dobije se jednadžba modela:

$$W_{12} = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (21)$$

Ovaj model se primjenjuje za određivanje slobodne energije površine sustava visokih energija.

- Wu-ov model (Model harmonijske sredine)

Osnovna pretpostavka modela je aditivnost komponenata slobodne energije površine, pri čemu se slobodna energija površine sastoji od disperzne i polarne komponente:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (22)$$

Slobodna energija međupovršine, γ_{SL} , jednaka je harmonijskoj sredini slobodnih energija površina pojedinih faza γ_S i γ_L :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (23)$$

U kombinaciji s Youngovom jednadžbom dobije se jednadžba modela:

$$W_{12} = \gamma_L (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (24)$$

Ovaj model se primjenjuje za određivanje slobodne energije površine sustava niskih energija.

- Van Oss-Chaudhury-Good model (Kiselo-bazni model)

Osnovna pretpostavka modela je da je ukupna energija međupovršine jednaka sumi Lifshitz-van der Waals-ovih (LW) sila, koje uključuju Keesomove i Debyeve sile, i doprinosu kiselo/baznih sila AB, koje su kratkog djelovanja te su posljedica kiselo-baznih interakcija:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (25)$$

Doprinos kiselo-baznih interakcija (AB) može se prikazati kao produkt elektron akceptorske (γ^+) i elektron donorske (γ^-) komponente:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (26)$$

Slobodna energija međupovršine između krutine i kapljevine definirana je slijedećom jednadžbom:

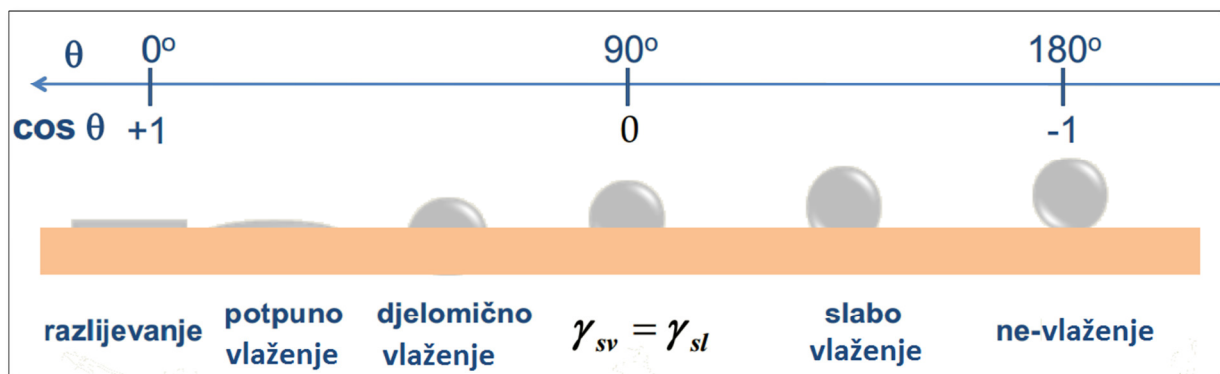
$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad (27)$$

U kombinaciji s Youngovom jednadžbom dobije se jednadžba modela:

$$W_{12} = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \quad (28)$$

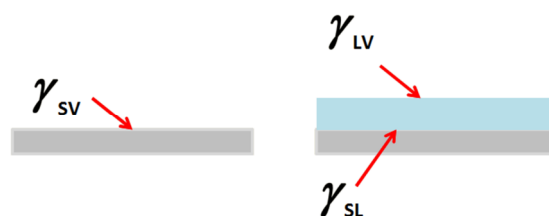
3. Koeficijent razlijevanja

Vlaženje krutine kapljevnom posljedica je djelovanja međumolekulskih sila te ono određuje afinitet između dviju faza u kontaktu. Mali kontaktni kut ukazuje na međusobnu privlačnost koja snizuje slobodnu energiju međupovršine, a veliki kontaktni kut upućuje na slabu privlačnost koja rezultira višom slobodnom energijom međupovršine.



Slika 22. Odnos između kontaktnog kuta i vlaženja [46]

Koeficijent razlijevanja, S , je parametar koji predstavlja mjeru vlaženja. Koeficijent razlijevanja jednak je razlici slobodne energije između prazne krutine, direktno u kontaktu s parama, i krutine prekrivene ravnim, tankim slojem kapljevine:



$$S = W_A - W_C = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (29)$$

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



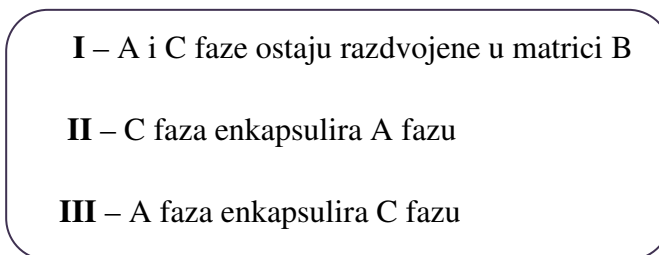
Slika 23. Koeficijent razlijevanja [46]

2.3.3. Parametri adhezije ternarnih sustava [48 -49]

U ternarnim mješavinama mogu se očekivati tri fazne strukture, odnosno smještanja dispergiranih faza u matrici (slika 24). Ako je B matrica, a A i C dispergirane faze, tada one mogu ostati razdvojene u matrici B, C faza može enkapsulirati A fazu i A faza može enkapsulirati C fazu.



Slika 24. Shematski dijagram tri moguće fazne strukture ternarne mješavine:



Parametar koji govori o jakosti adhezije u ternarnim sustavima je koeficijent razlijevanja, S_{13} , a predstavlja mjeru tendencije prvog polimera, A(1), da enkapsulira drugi polimer, C(3), koji je dispergirani u matrici trećeg polimera, B(2).

$$S_{13} = \gamma_{32} - \gamma_{12} - \gamma_{13} \quad (30)$$

$$S_{31} = \gamma_{12} - \gamma_{32} - \gamma_{13} \quad (31)$$

U jednadžbama (30) i (31) γ_j predstavlja međupovršinsku napetost između različitih polimernih parova. Enkapsulacija polimerom A započinje ako je koeficijent razlijevanja, S_{13} , pozitivan, a njegovim povećanjem, povećava se i enkapsulacija.

Parametri S_{13} i S_{31} nazivaju se Harkinovi koeficijenti razlijevanja, te oni daju bolji uvid u morfologiju mješavine. U ovom radu se proučava kompatibilizacija nemješljivih mješavina polimera, stoga ako pretpostavimo slučaj u kojem je matrica B(2) prvi polimer, te dispergirane faze drugi polimer A(1) i kompatibilizator C(3), razlikuju se tri slučaja. Ako je vrijednost S_{13} pozitivna, kompatibilizator C se smješta u dispergiranom polimeru A, tj.

polimer enkapsulira kompatibilizator. Ako je vrijednost negativna, kompatibilizator C smješta se u kontinuiranu fazu B, što znači da su kompatibilizator C i dispergirani polimer A razdvojene faze u matrici B. Najpovoljniji slučaj je kada je vrijednost S_{13} približna nuli jer se tada kompatibilizator smješta na međupovršini. Time se snižava energija međupovršine polimera 1 i 2, što rezultira finijom morfologijom mješavine, odnosno tada je djelovanje kompatibilizatora uspješno.

2.4. MEHANIČKA SVOJSTVA

Mehanička svojstva označuju ponašanje materijala pod utjecajem nekog oblika mehaničkog naprezanja. Ta naprezanja u polimernim materijalima ovise ponajprije o kemijskoj prirodi, zatim o strukturi njihovih makromolekula, kao što su molekulska masa i njena raspodjela, stupanj kristalnosti ili umreženosti, a značajno utječu i dodaci, osobito vrsta i količina omekšivala u plastomerima i punila u gumenim materijalima. Mehanička svojstva polimernih materijala određuju se brojnim statičkim i dinamičkim metodama djelovanjem relativno većih ili manjih sila deformacije. Do pucanja materijala djelovanjem i malih sila dolazi ako one djeluju dulje vrijeme pri povišenim temperaturama ili u cikličkim vremenskim razmacima, posebice u prisutnosti određenih organskih tekućina. Međutim, najkorisnija i najčešće primjenjivana metoda određivanja mehaničkih svojstava polimernih materijala je utvrđivanje ponašanja u uvjetima naprezanje-deformacija. Zbog makromolekulne prirode polimernih materijala, to se svojstvo mijenja i s vremenom, pa se ispitivanja provode i pri ponašanju naprezanje-deformacija-vrijeme. [7]

2.4.1. Rastezno ispitivanje

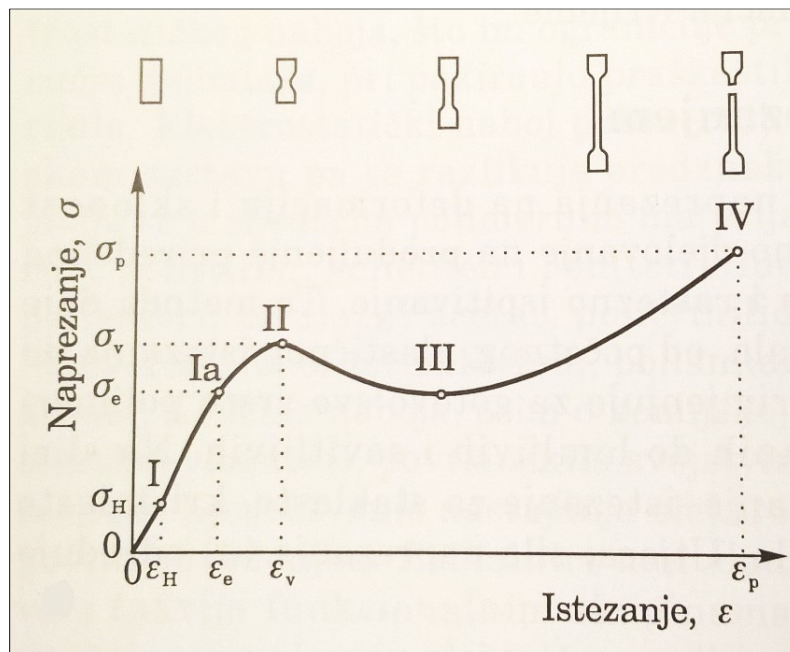
Najvažnija metoda utjecaja sile naprezanja na deformaciju i sklonost materijala prema lomu je njezino djelovanje na produljenje priređenog ispitinog tijela, epruvete, nazvana i rastezno ispitivanje. Ta metoda daje uvid u cjelovito ponašanje materijala, od početnog elastičnog istezanja do konačnog pucanja. Uspješno se primjenjuje na gotovo sve vrste polimernih materijala, od tvrdih i mekih do lomljivih i savitljivih. Na slici 25. prikazan je primjer krivulje naprezanje-istezanje te njena karakteristična područja, koja ovise o vrsti materijala, a navedeni primjer se odnosi na tvrd i žilav materijal, poput LDPE. Naprezanje, σ , je definirano silom, F , koja djeluje na jedinicu poprečnog presjeka epruvete, A_0 , a izražava se u jedinicama za tlak N/mm^2 , odnosno MPa:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (32)$$

Utjecaj sile naprezanja (σ) određuje se na ukupno produljenje (ε):

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (32)$$

gdje je l_0 početna, a l konačna duljina epruvete. Istezanje je bezdimenzijska veličina te se može izraziti u %.



Slika 25. Krivulja naprezanje-istezanje [7]

Područje označeno s 0-I je područje proporcionalnosti u kojem je naprezanje proporcionalno s deformacijom i pokorava se Hooke-ovom zakonu, koji glasi:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (33)$$

gdje je E konstanta proporcionalnosti, poznata kao Youngov modul ili modul elastičnosti. Granica proporcionalnosti postiže se kad uzorak nakon prestanka djelovanja sile pokazuje samo do 0,1 % zaostale duljine. Točka II je maksimum krivulje, nakon čega primjenom i male sile dolazi do velikog istezanja, pa se područje II-III naziva područje „hladnog tečenja“. U tom području dolazi do orijentacije makromolekula u smjeru djelovanja sile uz povećanje čvrstoće okomito na to djelovanje. U području III-IV, zbog promjena konformacija makromolekula i njihove orijentacije, povećava se naprezanje do točke pucanja (IV).

Ispitivanje rastezanjem, prikazanim po jedinici površine presjeka epruvete, dobivaju se sljedeća naprezanja: granica proporcionalnosti (σ_H), granica elastičnosti (σ_e), rastezna (vlačna) čvrstoća ili granica razvlačenja (σ_v ili σ_y) i prekidna čvrstoća (σ_p ili σ_b), dok se u odnosu na početnu duljinu epruvete dobiva prekidno, tj. ukupno istežanje (ε_p ili ε_b). Površina ispod krivulje predstavlja rad potreban da dođe do kidanja materijala. Rad je mjera žilavosti materijala, a određuje se integracijom prema izrazu:

$$W \propto \int F(L)dL \quad (34)$$

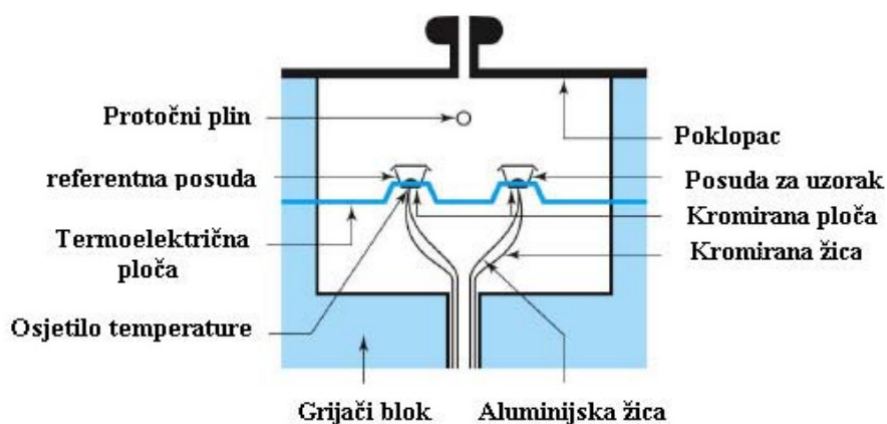
Izgled krivulje naprezanje-istežanje i karakteristična područja ovise o vrsti materijala, temperaturi i brzini deformacije, stoga je važno da se mjerenja provode pri definiranim uvjetima, odnosno konstantnoj brzini i temperaturi. [7]

2.5. TOPLINSKE METODE KARAKTERIZACIJE

2.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) [50 – 51]

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska metoda kojom se kontinuirano prati promjena toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala, u funkciji temperature ili vremena, tijekom programiranog zagrijavanja/hlađenja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Mjerenja daju kvalitativnu i kvantitativnu informaciju o fizikalnim i kemijskim procesima koji uključuju endotermne ili egzotermne efekte, ili pak promjene toplinskog kapaciteta. Primjeri istraživanja su: taljenje, staklasti prijelaz, kristalizacija, oksidacijska stabilnost, kinetika, čistoća, specifični toplinski kapacitet.

DSC je jedna od glavnih metoda toplinskog ispitivanja polimernih materijala, relativno je brza te je za analizu potrebna mala količina ispitivanog materijala, svega nekoliko miligrama. DSC metoda zasniva se na mjerenju razlike temperatura između prazne posudice i posudice s uzorkom u odabranom temperaturnom režimu. Količina topline, odnosno energije koju je potrebno dovesti ili odvesti uzorku da bi se održala konstantna razlika temperatura između prazne posudice i posudice s uzorkom registrira se kao pik na DSC krivulji, a ta je vrijednost jednaka brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku. Toplinska analiza materijala može se provesti u temperaturnom području od -150 °C do 725 °C u atmosferi dušika ili kisika.



Slika 26. Shematski prikaz DSC ćelije [51]

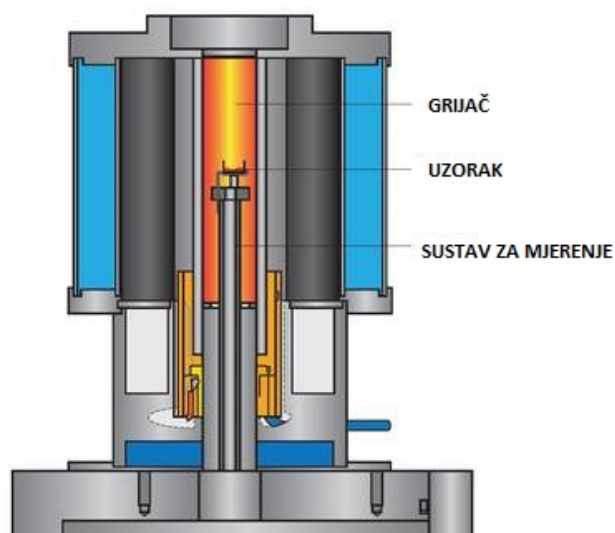
2.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) [52]

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. S obzirom na način rada termogravimetrijska analiza se dijeli na:

- Neizotermna (dinamička) termogravimetrija – uzorak se zagrijava određenom brzinom grijanja te se prate promjene u uzorku u ovisnosti o temperaturi
- Izotermna termogravimetrija – uzorak se izlaže konstantnoj temperaturi te se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu

Mjerenja se mogu provoditi u inertoj atmosferi dušika, čime se sprječava oksidacija i neželjene reakcije, ili u struji zraka, čime se oponašaju procesi u prirodnom okruženju. TGA se primjenjuje za karakterizaciju i identifikaciju materijala te za određivanje toplinske i oksidacijske stabilnosti materijala, mehanizma i kinetike razgradnje, sastava uzorka, međuprodukata i produkata razgradnje, i udjela dodataka (aditiva) u materijalu.

Moderni termogravimetrijski analizator sastoji se od grijaćeg prostora (pećnice) unutar kojeg je smješten nosač uzorka (mikrovaga), te optičkog senzora i pretvarača. Promjena mase uzorka uzrokuje pomak nosača uzorka koji se bilježi putem optičkog senzora, te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi ili vremenu. Temperaturno područje rada uređaja je najčešće od sobne temperature do 1600 °C, što omogućuje praćenje toplinske razgradnje svih organskih i većine anorganskih materijala.



Slika 27. Shematski prikaz osnovnog dijela TGA uređaja s vertikalnim nosačem [53]

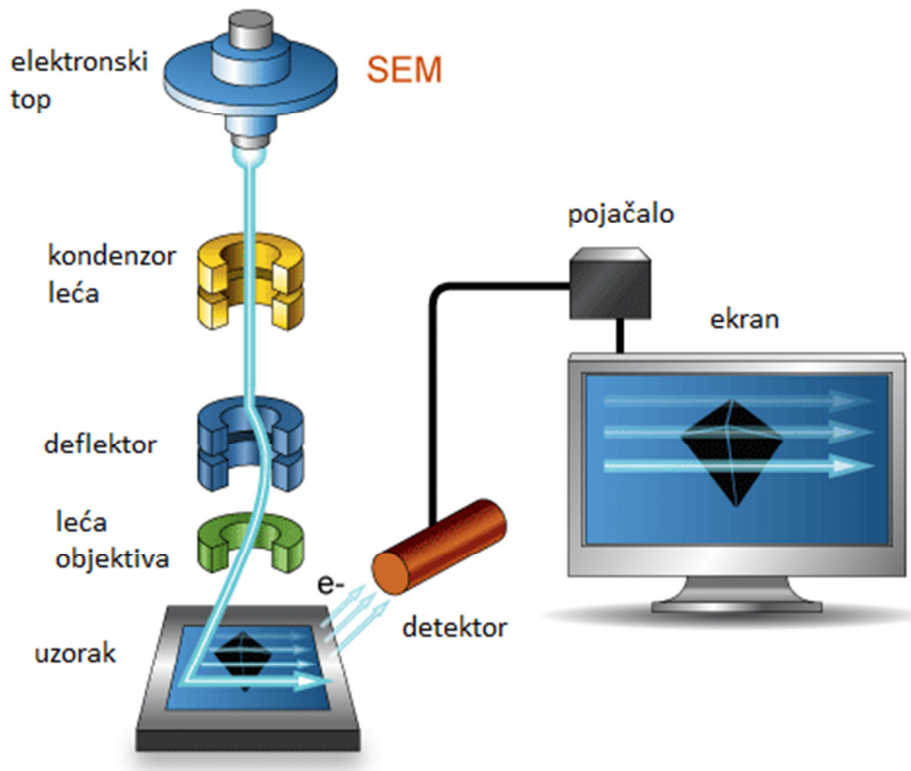
2.6. MORFOLOGIJA POLIMERNIH MJEŠAVINA

2.6.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je metoda identifikacije površine materijala na bazi ultra-visokog vakuuma (UHV), kojom se dobiva slika uzorka, povećana i do 100 000 puta, prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini vodljivog uzorka. Pretražna elektronska mikroskopija omogućava promatranje suhih uzoraka pod visokim povećanjem te razlučivanje detalja koje je nemoguće postići konvencionalnom optičkom mikroskopijom, uz razmjerno jednostavnu pripravu uzorka. S obzirom da se analiza materijala vrši pod elektronskim snopom, ispitivani materijal mora biti vodljiv, kako ne bi došlo do nakupljanja naboja ili zagrijavanja uzorka. Budući da većina materijala slabo provodi ili ne provodi struju, uzorak je potrebno prethodno naporiti, tj. prekriti tankim slojem (15-25 nm) vodljivog materijala. Pretražnom elektronskom mikroskopijom može se odrediti morfologija uzorka, veličina čestica i pora, a preko rendgenske spektroskopije (EDS) i elementarni sastav promatranog uzorka. [54]

Osnove rada pretražnog elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja (pretraživanja) površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je tzv. elektronski top, koji je građen od skupa elektroda (katoda i anoda) koje stvaraju uzak snop elektrona podjednake brzine. Razlika potencijala između katode i anode vrlo je velika i obično iznosi između 20 000 i 100 000 V. Elektroni se izbijaju iz katode udarcima pozitivnih iona ili

žarenjem, pri čemu se obično koristi užarena volframova nit. Pozitivno nabijena elektroda, anoda, privlači elektrone i propušta ih kroz središnji otvor. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeruju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka. Svi dijelovi mikroskopa kroz koje prolazi snop elektrona nalaze se u vrlo visokom vakuumu, jer bi čestice zraka mogle zaustaviti ili usporiti kretanje elektrona.



Slika 28. Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa [57]

Prilikom sudara s atomima od kojih je sastavljen uzorak, elektron iz elektronskog snopa mikroskopa se može odbiti natrag. Takvi odbijeni elektroni nazivaju se povratno raspršeni elektroni (engl. *backscattered electrons*, BSE) i detektiraju se pomoću BSE detektora povratnog raspršenja. BSE pokazuje uzorak u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim masama atoma u uzorku. BSE detektor koristi se za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzorka, a ujedno smanjuje efekte izazvane nakupljanjem elektrona na površini uzorka, pa se mogu snimati i uzorci koji nisu vodljivi. Drugi važan efekt, koji se događa u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka, je izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma iz uzorka. Navedeni izbijeni elektroni nazivaju se sekundarni elektroni (engl. *secondary electrons*, SE). SE detektor prikazuje površinu uzorka u visokoj rezoluciji, pa je posebno pogodan za proučavanje morfologije uzorka. Prilikom izbijanja elektrona iz elektronskog omotača ostaje prazno mjesto, koje se može popuniti elektronom iz elektronske

ljuske više energije. Prilikom tog skoka elektrona emitira se jedan kvant energije ili X-zraka. Energija ovako nastalog zračenja karakteristična je za svaki kemijski element. Ovu vrstu zračenja detektira EDS detektor (engl. *Energy-Dispersive Spectrometer*). On služi za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju X-zraka koje emitira uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa. [55-56]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Za pripremu dvo i trokomponentnih mješavina korišteni su sljedeći materijali:

1. Polilaktid (PLA)

U radu je korišten polilaktid komercijalnog naziva Polylactide resin, 3251D, NatureWorks, USA. U tablici 2. dana su tipična fizikalna svojstva PLA polimera.

Tablica 2. Fizikalna svojstva PLA polimera, Polylactide resin, 3251D

Fizikalna svojstva PLA polimera			
gustoća (ρ , g cm ⁻³)	talište (T_m , °C)	staklište (T_g , °C)	MFR, g/10 min (160 °C, 5 kg)
1,24	150 - 160	55 - 60	80

2. Polikaprolakton (PCL)

U radu je korišten polikaprolakton komercijalnog naziva Polycaprolactone, Capa 6800, Perstorp, UK. U tablici 3. dana su tipična fizikalna svojstva PCL polimera.

Tablica 3. Fizikalna svojstva PCL polimera, Polycaprolactone, Capa 6800

Fizikalna svojstva PCL polimera			
gustoća (ρ , g cm ⁻³)	talište (T_m , °C)	staklište (T_g , °C)	MFR, g/10 min (160 °C, 5 kg)
1,145	58 - 60	- 60	35

3. Pčelinji vosak (BW)

U radu je kao kompatibilizator PCL/PLA mješavina korišten domaći nerafinirani pčelinji vosak, tališta 62 °C. Pčelinji vosak odabran je kao prirodna komponenta specifičnih svojstava, koja osim plastificirajućeg djelovanja posjeduje i dezinficirajuća svojstva.

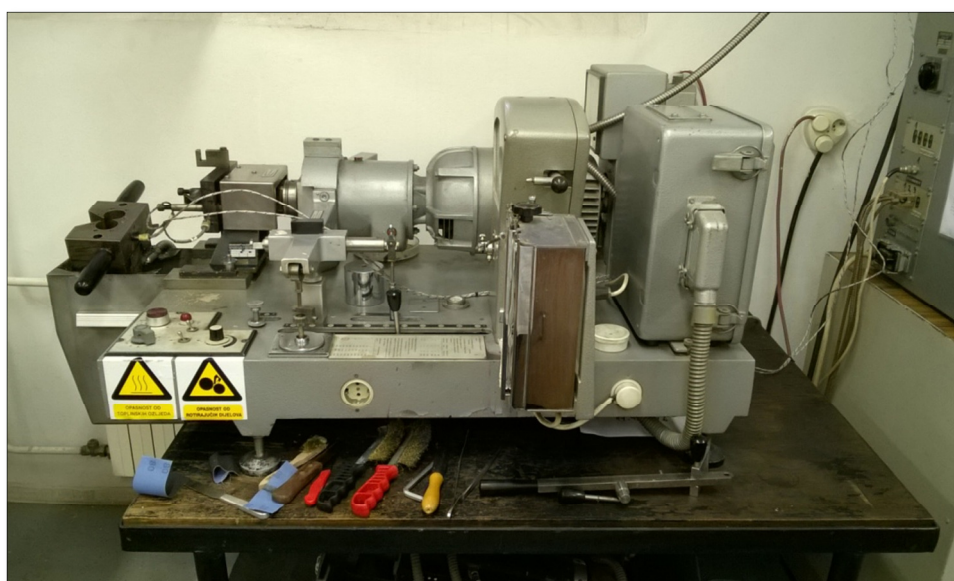
Na slici 29. Prikazani su polilaktid, polikaprolakton i pčelinji vosak korišteni u radu.



Slika 29. PCL i PLA polimer te pčelinji vosak korišteni u radu

3.2. PRIPRAVA PCL/PLA I PCL/BW/PLA MJEŠAVINA

Dvokomponentne mješavine PCL/PLA i trokomponentne mješavine PCL/BW/PLA pripremljene su u talini na Brabender gnjetilici (slika 30.) zamiješavanjem odgovarajućih masa PCL i PLA polimera te pčelinjeg voska. Sastavi pripremljenih mješavina dani su u tablicama 4 i 5. Zamiješavanje je provedeno na temperaturi od 190 °C pri brzini okretaja pužnih vijaka od 60 rpm u vremenu od 5 minuta. Dobivena talina usitnjena je rezanjem na teflonskoj podlozi.



Slika 30. Brabender gnjetilica

Tablica 4. Sastav PCL/PLA dvokomponentnih mješavina

	MJEŠAVINA	<i>m</i> (PCL), g	<i>m</i> (PLA), g
1.	PCL/PLA 100/0	40	0
2.	PCL/PLA 70/30	28	12
3.	PCL/PLA 50/50	20	20
4.	PCL/PLA 30/70	12	28
5.	PCL/PLA 0/100	0	40

Tablica 5. Sastav PCL/BW/PLA trokomponentnih mješavina

	MJEŠAVINA	<i>m</i> (PCL), g	<i>m</i> (PLA), g	<i>m</i> (BW), g
1.	PCL/BW/PLA 100/5/0	38,0	0	2
2.	PCL/BW/PLA 70/5/30	26,6	11,4	2
3.	PCL/BW/PLA 50/5/50	19,0	19,0	2
4.	PCL/BW/PLA 30/5/70	11,4	26,6	2
5.	PCL/BW/PLA 0/5/100	0	38,0	2

Pločice za ispitivanja pripremljene su prešanjem na hidrauličkoj preši Fontune (slika 31.) u kalupu dimenzija 10 x 10 cm, pri temperaturi zagrijavanja od 200 °C i temperaturi hlađenja od 50 °C za dvokomponentne te 30 °C za trokomponentne mješavine.

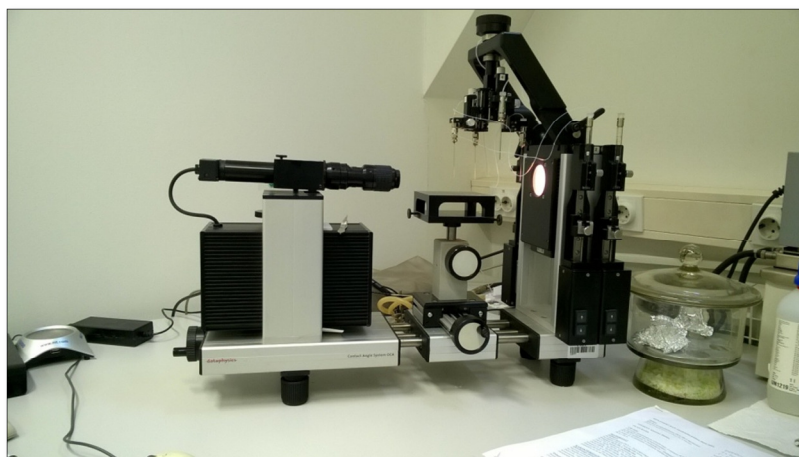


Slika 31. Hidraulička preša

3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

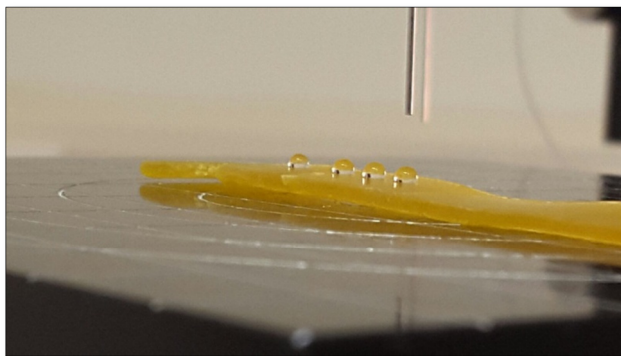
3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije

Određivanje slobodne površinske energije čistih komponenata PCL, PLA i BW te dvokomponentnih i trokomponentnih mješavina provedeno je metodom kontaktnog kuta na goniometru DataPhysics OCA 20 Instrument, GmbH pri temperaturi od 23 °C i relativnoj vlažnosti od 60 % (slika 32).



Slika 32. Goniometar, DataPhysics OCA 20 Instrument

Uzorci su prije mjerenja očišćeni 2-propanolom, kako bi se uklonile nečistoće s površine. Mjerenje je provedeno s dvije testne kapljevine poznatih vrijednosti površinskih energija – vodom i dijodometanom. Volumen testne kapljevine od 2 μL injektiran je na površinu uzorka. Goniometar preko video sustava projicira sliku kapljice na zaslon računala, te određuje poziciju kapljice s točnošću od ± 1 mm. Kapljevina s površinom uzorka zatvara određeni kontaktni kut od 0 do 180 °C ovisno o interakcijama na međupovršini. Izmjerena vrijednost kontaktnog kuta i vrijednosti površinske energije testnih kapljevina uvrštene su u Owens-Wendt-ov i Wu-ov model, pomoću kojih su zatim izračunate slobodne površinske energije uzoraka. Kontaktni kut određen je metodom položene kapi (Sessile drop). Kap kapljevine, kada dođe u kontakt s čvrstom ravnom površinom, formira određeni oblik te se kontaktni kut tada mjeri između osnovne ravnine (dodirne površine kapljevine i krute tvari) i tangente kapljice na granici triju faza (čvrste, kapljevite i plinovite faze). Na slici 33. prikazane su kapljice vode na površini uzorka pčelinjeg voska.



Slika 33. Kapljice vode na površini uzorka BW

3.3.2. Određivanje mehaničkih svojstava

Određivanje mehaničkih svojstava dvokomponentnih i trokomponentnih mješavina te čistih komponenata provedeno je na univerzalnoj mehaničkoj kidalici Zwick 1445 (slika 34). Mjerenja su provedena pri brzini rastezanja uzoraka od 50 mm/min, razmaku čeljusti kidalice od 50 mm i temperaturi od 23 °C. Epruvete za mjerenja pripremljene su rezanjem prethodno pripremljenih pločica.



Slika 34. Mehanička kidalica Zwick 1445

3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva čistih komponenata te dvokomponentnih i trokomponentnih mješavina istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), na uređaju Mettler Toledo DSC 823e. Uzorci su pripremljeni vaganjem u posebne aluminijske posudice, koje su potom prešanjem zatvorene hermetičkim poklopcem (slika 35). Masa uzoraka iznosila je oko 10 mg. Ispitivanja su provedena u inertnoj struji dušika protoka $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ uz hlađenje hladnjakom (Intracooler), u dva ciklusa zagrijavanje – hlađenje u temperaturnom području od -85 do 190°C pri brzini zagrijavanja od $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Prvi ciklus zagrijavanja proveden je kako bi se zaboravila povijest pripreve uzorka.



Slika 35. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823e, prostor za posudicu s uzorkom i referentna posudica, te preša za pripremanje uzoraka

3.3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinske stabilnost čistih komponenata te dvokomponentnih i trokomponentnih mješavina istražena je primjenom termogravimetrijske analize na TA Instruments Q500 (slika 36.). Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 do 600°C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min, u inertnoj atmosferi dušika. Masa uzoraka iznosila je oko 10 mg.



Slika 36. Termogravimetar TA Instruments Q500 i platinska posudica za uzorak [58]

3.3.5. Određivanje morfologije polimernih mješavina

Morfologija i mehanizam popuštanja uzoraka praćeni su na pretražnom elektronskom mikroskopu visoke rezolucije tipa Tesca Vega serija 3, Bruker, Češka, prikazanom na slici 37. Prije početka snimanja, uzorci su neparavani zlatom u komori za neparavanje, kako bi se osigurala vodljivost potrebna kod ove analize. Snimljena je površina i mjesto kidanja uzoraka dvokomponentnih i trokomponentnih mješavina u visokom vakuumu (10^{-5} Pa) pri naponu od 20 kV i različitim povećanjima. Uzorci prije procesa neparivanja prikazani su na slici 38.

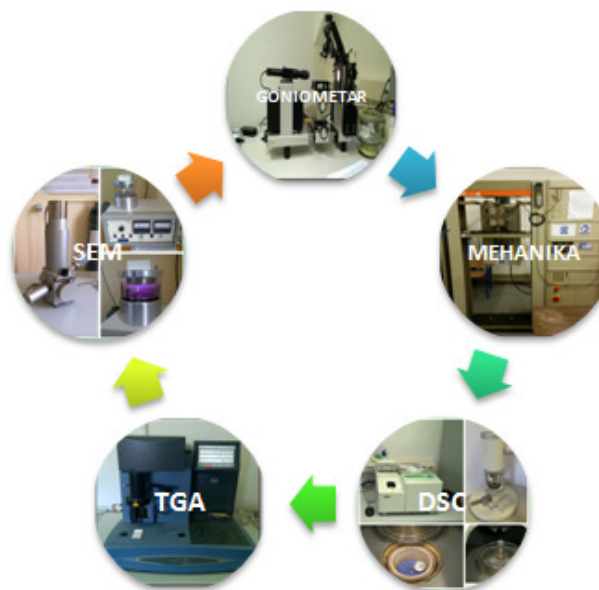
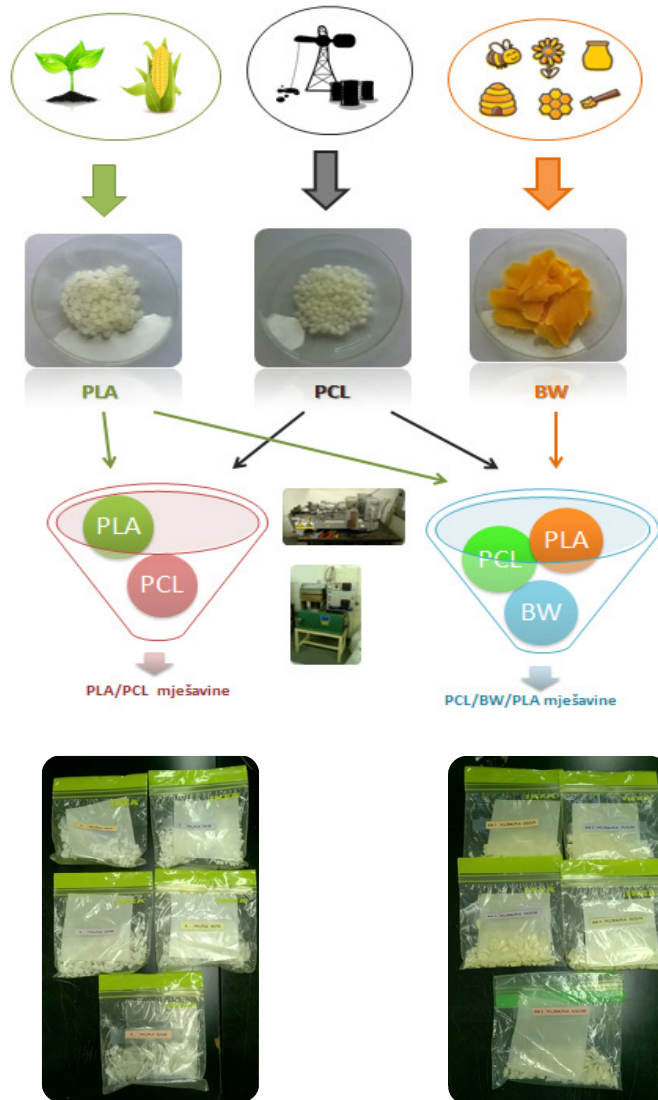


Slika 37. Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega serija 3, Bruker (lijevo), uređaj za neparivanje vodljivog sloja zlata (desno gore) i komora za neparivanje tijekom procesa neparivanja (desno dolje)



Slika 38. Uzorci na nosačima s ljepljivom trakom prije procesa neparivanja

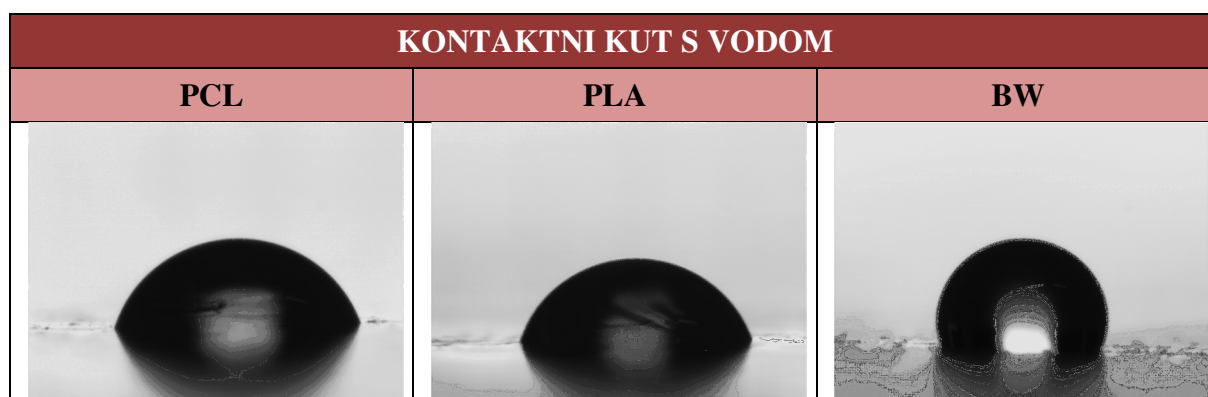
3.4. TIJEK EKSPERIMENTALNOG RADA



4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA I PARAMETRI ADHEZIJE

Kako bi se odredile površinske karakteristike pripremljenih dvo i trokomponentnih mješavina, provedena su mjerenja kontaktnog kuta ishodnih PCL, PLA i BW polimera te PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina s dvije testne kapljevine, vodom i dijodometanom. Na slici 39. prikazane su kapljice vode na površini uzoraka PCL, PLA i BW.



Slika 39. Kapljice vode na površini uzoraka PCL, PLA i BW

U tablicama 6. i 7. dane su izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta ishodnih komponenata te PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina. Na slici 40. prikazane su usporedne vrijednosti kontaktnog kuta s vodom PCL/PLA mješavina bez i s dodatkom BW.

Tablica 6. Vrijednosti kontaktnih kutova s vodom i dijodometanom PCL, PLA i BW i PCL/PLA mješavina

UZORAK	KONTAKTNI KUT (θ), °	
	voda	dijodometan
PCL/PLA 100/0	78,4 ± 0,9	43,1 ± 0,4
PCL/PLA 70/30	68,7 ± 0,7	42,7 ± 0,6
PCL/PLA 50/50	62,3 ± 0,9	46,8 ± 0,6
PCL/PLA 30/70	65,7 ± 0,3	47,7 ± 0,7
PCL/PLA 0/100	70,3 ± 0,5	43,2 ± 0,5
BW	105,0 ± 1,0	52,8 ± 1,0

Tablica 7. Vrijednosti kontaktnih kutova s vodom i dijodometanom PCL/BW/PLA mješavina

UZORAK	KONTAKTNI KUT (θ), °	
	voda	dijodometan
PCL/BW/PLA 100/5/0	105,2 ± 0,5	44,9 ± 0,4
PCL/BW/PLA 70/5/30	98,6 ± 0,2	67,7 ± 0,3
PCL/BW/PLA 50/5/50	84,4 ± 0,3	38,6 ± 0,5
PCL/BW/PLA 30/5/70	84,1 ± 0,3	56,5 ± 0,4
PCL/BW/PLA 0/5/100	79,2 ± 0,7	48,2 ± 0,6

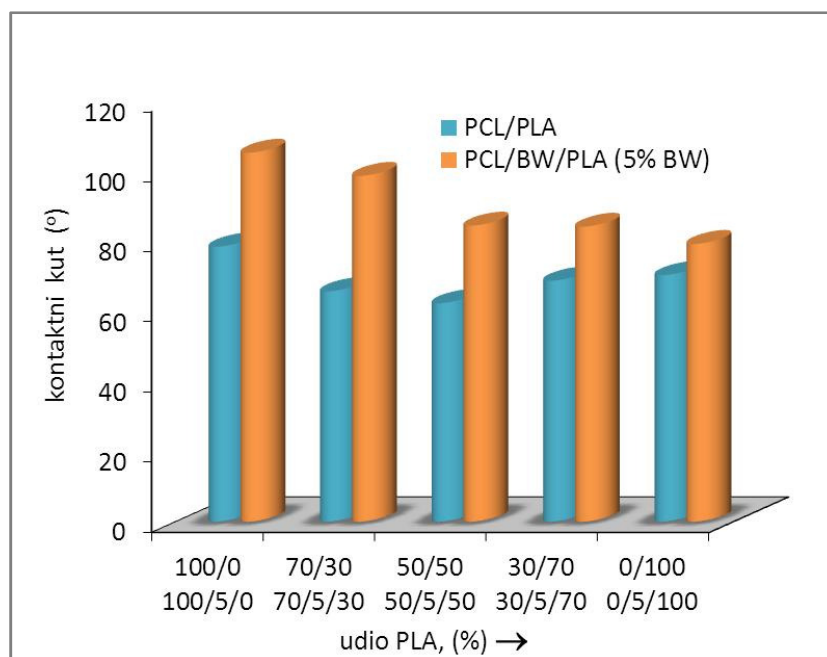
Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova ukazuju na interakcije s pojedinom kapljevnom, tj. govore u kojoj mjeri kapljevne vlaže krutu površinu. Kontaktni kut s vodom predstavlja mjeru hidrofilnosti odnosno hidrofobnosti površine.

Viša vrijednost kontaktnog kuta s vodom ($78,0^\circ$) na PCL-u ukazuje na slabo vlaženje i njegovu hidrofobnu prirodu, dok nešto niža vrijednost kontaktnog kuta s vodom na PLA polimeru ($70,3^\circ$) ukazuje na nešto hidrofilniju prirodu PLA polimera u odnosu na PCL, tablica 6, slika 39. Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom ($105,0^\circ$) za pčelinji vosak, tablica 6., slika 39. ukazuje na slabo vlaženje površine vodom i visoku hidrofobnost površine.

Vrijednost kontaktnog kuta s vodom PCL/PLA mješavina snižava se s porastom udjela PLA (tablica 6.). Zanimljivo je primjetiti da su vrijednosti kontaktnog kuta s vodom za dvokomponentne mješavine niže od oba ishodna polimera, PCL i PLA. Dobiveni rezultat ukazuje na porast hidrofilnosti površine s porastom količine PLA.

Dodatkom 5 % pčelinjeg voska, BW u mješavinu PCL/PLA značajno se mijenjaju svojstva površine. Vidljivo je da dodatak hidrofobne BW komponente doprinosi porastu hidrofobnosti PCL i PLA polimera, što se očituje u porastu vrijednosti kontaktnog kuta s vodom, tablica 7., slika 40. Također, dodatak BW doprinosi porastu kontaktnog kuta s vodom u PCL/PLA mješavinama različitog sastava, odnosno porastu hidrofobnosti površine u odnosu na PCL/PLA mješavine bez voska, tablica 6. i 7., slika 40.

Dobiveni rezultati ukazuju na preferirano smještanje BW faze na površini PCL/BW/PLA mješavina.



Slika 40. Usporedne vrijednosti kontaktnog kuta s vodom PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina

Slobodna površinska energija ishodnih komponenata i PCL/PLA te PCL/BW/PLA mješavina proračunata je prema Owens-Wendt-ovom i Wu-ovom modelu (jednadžba 20. i 23.) na osnovi izmjerenih vrijednosti kontaktnog kuta, tablica 6. i vrijednosti slobodnih površinskih energija testnih kapljevina, tablica 8. Vrijednosti slobodnih površinskih energija testnih kapljevina (γ^d – disperzijska komponenta, γ^p - polarna komponenta, γ – ukupna slobodna površinska energija kapljevine) prikazane su u tablici 8., a slobodnih površinskih energija čistih komponenata, te PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina u tablicama 9. i 10.

Tablica 8. Vrijednosti slobodnih površinskih energija testnih kapljevina (γ^d – disperzijska komponenta, γ^p - polarna komponenta, γ – ukupna slobodna površinska energija kapljevine)

TESTNE KAPLJEVINE	γ^d , mJm ⁻²	γ^p , mJm ⁻²	γ , mJm ⁻²
Voda	21,80 ± 0,7	51,00	72,80 ± 0,05
Dijodometan	50,80	0,00	50,80

Tablica 9. Vrijednosti slobodnih površinskih energija čistih komponenata i PCL/PLA mješavina (γ_s^d – disperzijska komponenta, γ_s^p – polarna komponenta, γ_s – ukupna slobodna površinska energija krutine)

UZORAK	Owens – Wendt-ov model / mJm ⁻²			Wu-ov model / mJm ⁻²		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
PCL/PLA 100/0	38,03	4,35	42,38	38,73	9,34	48,08
PCL/PLA 70/30	38,22	8,46	46,68	38,90	13,78	52,68
PCL/PLA 50/50	36,02	12,56	48,58	36,94	17,37	54,31
PCL/PLA 30/70	35,54	10,86	46,40	36,52	15,75	52,26
PCL/PLA 0/100	37,98	7,74	45,72	38,69	13,03	51,72
BW	32,71	0,00	32,72	32,59	0,44	33,03

Dobivene vrijednosti slobodne površinske energije ukazuju na značajne razlike između pojedinih polimera, tablica 9. Niža vrijednost polarne komponente PCL-a ukazuje na nisku polarnost površine ovog polimera. PLA polimer ima nešto višu vrijednost polarne komponente što ukazuje na značajniji doprinos polarnih sila na površini PLA u odnosu na PCL.

Tablica 10. Vrijednosti slobodnih površinskih energija PCL/BW/PLA mješavina (γ_s^d – disperzijska komponenta, γ_s^p – polarna komponenta, γ_s – ukupna slobodna površinska energija krutine)

UZORAK	Owens – Wendt-ov model			Wu-ov model		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
PCL/BW/PLA 100/5/0	37,04	0,05	37,09	37,85	0,00	37,85
PCL/BW/PLA 70/5/30	24,14	1,26	25,40	26,72	3,73	30,45
PCL/BW/PLA 50/5/50	40,32	2,07	42,40	40,81	6,49	47,30
PCL/BW/PLA 30/5/70	30,60	4,02	34,63	32,22	8,22	40,43
PCL/BW/PLA 0/5/100	35,26	4,73	39,99	36,27	9,50	45,77

Vrijednost polarne komponente (0°) BW voska ukazuje na njegovu nepolarnu prirodu, koja je posljedica kemijske strukture koja se preferirano sastoji od nepolarnih $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ skupina različitih duljina lanaca.

Vrijednosti slobodne površinske energije ishodnog PCL polimera i PCL/PLA mješavina tablica 9. ukazuju na porast vrijednosti polarne komponente s porastom udjela PLA polimera, što doprinosi porastu ukupne površinske energije PCL/PLA mješavina.

Dodatkom BW voska snižava se vrijednost polarne komponente slobodne površinske energije, PCL i PLA polimera u odnosu na ishodne polimere, tablica 10. Dodatak 5% voska BW u PCL/PLA mješavine različitog sastava doprinosi porastu polarne komponente s porastom količine PLA polimera, tablica 10. Vrijednosti ukupne površinske energije PCL/BW/PLA mješavina niže su od vrijednosti PCL/PLA mješavina, što ukazuje na preferirano smještanje BW voska na površini i potvrđuje značajan utjecaj BW komponente na površinska svojstva PCL i PLA polimera i njihovih mješavina.

Parametri adhezije binarnih sustava

Jedan od bitnih parametara koji utječu na konačna svojstva mješavina je adhezija, odnosno jakost interakcija na međupovršini faza u kontaktu. Interakcije odnosno adhezija između faza polimerne mješavine procijenjena je na osnovi proračunatih vrijednosti parametara adhezije pojedinih parova komponenata: termodinamički rad adhezije (W_{12}), slobodna međupovršinska energija (γ_{12}) i koeficijent razlijevanja (S_{12}).

Parametri adhezije binarnih sustava izračunati su iz vrijednosti površinskih energija PCL, PLA i BW dobivenih prema Owens Wendt i Wu-ovom modelu, tablica 9. Slobodna međupovršinska energija (γ_{12}) proračunata je prema jednadžbama (20) i (23), termodinamički rad adhezije (W_{12}) prema jednadžbi (13) i koeficijent razlijevanja (S_{12}) prema jednadžbi (29). Rezultati su prikazani u tablici 11.

Tablica 11. Parametri adhezije dvokomponentnih sustava izračunati iz vrijednosti slobodnih površinskih energija čistih komponenata dobivenih Owens-Wendt-ovim i Wu-ovim modelom

SUSTAV	Owens – Wendt-ov model / mJm^{-2}			Wu-ov model		
	γ_{12}	W_{12}	S_{12}	γ_{12}	W_{12}	S_{12}
PLA/PCL	0,49	87,61	2,85	0,95	87,15	2,39
PCL/BW	4,56	70,54	5,10	4,76	70,34	4,90
PLA/BW	7,95	70,49	5,05	8,14	70,30	4,86

Kao uvjeti optimalne adhezije navode se maksimalan termodinamički rad adhezije ($W_{12}=\max$), pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja ($S_{12} \geq 0$) i minimalna vrijednost slobodne međupovršinske energije (γ_{12}).

Iz rezultata prikazanih u tablici 11. vidljivo je da uvjete visokog termodinamičkog rada adhezije i koeficijenta razlijevanja, uz nisku međupovršinsku energiju najbolje zadovoljavaju sustavi PCL/PLA što ukazuje na prisutnost značajnih interakcija istraživanih polimernih komponenata. U odnosu na ostale parove komponenata sustavi PCL/BW i PLA/BW imaju više vrijednosti slobodne međupovršinske energije i nešto nižu vrijednost termodinamičkog rada adhezije. Međutim, više vrijednosti koeficijenta razlijevanja, S_{12} , parova PCL/BW i PLA/BW, tablica 11. ukazuju na značajnije interakcije između BW i PCL, odnosno PLA polimera.

Može se uočiti kako je vrijednost slobodne međupovršinske energije najniža za sustav PCL/PLA, što ukazuje na značajne interakcije na međupovršini PCL/PLA. Vrijednost γ_{12} niža je za sustav PCL/BW u odnosu na sustav PLA/BW, što ukazuje na jače interakcije BW s PCL fazom.

Vrijednost W_{12} najviša je za sustav PCL/PLA, dok su vrijednosti rada adhezije za sustave PLA/BW i PCL/BW slične. Vrijednosti koeficijenta razlijevanja pozitivne su za sva tri sustava, što ukazuje na dobro vlaženje PLA faze PCL fazom, te PLA i PCL faze BW fazom.

Parametri adhezije ternarnih sustava

Harkinovi koeficijenti razlijevanja daju bolji uvid u morfologiju mješavine. Razlikuju se tri slučaja. Ako je vrijednost S_{13} pozitivna kompatibilizator se smješta u dispergiranom polimeru, tj. kompatibilizator enkapsulira dispergirani polimer. Ako je vrijednost negativna, kompatibilizator se smješta u kontinuiranu fazu što znači da su kompatibilizator i dispergirani polimer razdvojene faze u matrici. Najpovoljniji slučaj je kad je vrijednost S_{13} približna nuli, tada se kompatibilizator smješta na međupovršini.

Kako bi se procijenila jakost adhezije i morfologija ternarnih mješavina, proveden je izračun Harkinovih koeficijenata razlijevanja, S_{13} i S_{31} , prema jednadžbama (30) i (31). [48, 49] Rezultati su dani u tablici 12.

Tablica 12. Parametri adhezije trokomponentnih sustava izračunati iz vrijednosti slobodnih površinskih energija čistih komponenata dobivenih Owens-Wendt i Wu-ovim modelom

SUSTAV	Owens – Wendt-ov model		Wu-ov model	
	S_{13} , mJm ⁻²	S_{31} , mJm ⁻²	S_{13} , mJm ⁻²	S_{31} , mJm ⁻²
PLA/PCL/BW (PCL matrica)	-3,87	-12,02	-4,33	-11,95
PLA/PCL/BW (PLA matrica)	2,90	-12,02	2,43	-11,95

U prvom promatranom slučaju PCL je matrica, a BW i PLA dispergirane faze. Vrijednost S_{13} je negativna, što znači da su BW i PLA razdvojene faze u PCL matrici.

U drugom slučaju, kada je PLA matrica, a PCL i BW dispergirane faze, S_{13} je pozitivan, što znači da se BW smješta u dispergiranom polimeru, tj. PCL enkapsulira BW. Steinmann i suradnici [49] koristili su analognu analizu površinskih energija da bi predvidjeli gdje će se male sferične polimerne čestice smjestiti u nemješljivoj polimernoj mješavini 1 i 2.

4.2. ANALIZA MEHANIČKIH SVOJSTAVA

Mehanička svojstva čistih komponenata te dvo i trokomponentnih mješavina određena su na mehaničkoj kidalici rasteznim ispitivanjem. Iz dobivenih krivulja naprezanje – istežanje određene su karakteristične veličine: granica razvlačenja (σ_y), prekidna čvrstoća (vlačna čvrstoća) (σ_b), prekidno istežanje (ϵ_b), modul elastičnosti (E) te rad (W) potreban da dođe do kidanja epruvete. Rezultati su dani u tablicama 13. i 14.

Tablica 13. Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem PCL, PLA i BW polimera i PCL/PLA mješavina

UZORAK	σ_y (MPa)	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	W (Nm)
PCL/PLA 100/0	15,78 ± 0,40	332,08 ± 44,88	22,72 ± 1,91	805,15 ± 59,26	48,99 ± 6,86
PCL/PLA 70/30	17,46 ± 0,53	460,60 ± 13,95	17,43 ± 0,50	15,51 ± 0,60	2,56 ± 0,50
PCL/PLA 50/50	0	1072,92 ± 53,70	27,19 ± 0,84	4,60 ± 0,41	0,37 ± 0,06
PCL/PLA 30/70	0	1391,69 ± 7,90	38,57 ± 0,77	4,09 ± 0,20	0,44 ± 0,09
PCL/PLA 0/100	0	1848,83 ± 26,84	56,33 ± 3,49	3,37 ± 0,21	0,39 ± 0,05
BW	0	12,80 ± 7,20	0,31 ± 0,02	2,69 ± 1,15	0,007 ± 0,004

Tablica 14. Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem PCL, PLA i BW polimera i PCL/BW/PLA mješavina

UZORAK	σ_y (MPa)	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	W (Nm)
PCL/BW/PLA 100/5/0	13,53 ± 0,40	315,38 ± 46,22	21,43 ± 1,24	794,68 ± 54,08	43,28 ± 3,15
PCL/BW/PLA 70/5/30	15,89 ± 0,30	486,60 ± 19,72	15,84 ± 0,30	14,80 ± 0,49	2,77 ± 1,59
PCL/BW/PLA 50/5/50	23,92 ± 0,35	846,17 ± 75,82	23,82 ± 0,34	6,74 ± 0,64	0,62 ± 0,14
PCL/BW/PLA 30/5/70	0	1110,83 ± 22,04	30,68 ± 0,52	4,33 ± 0,16	0,39 ± 0,03
PCL/BW/PLA 0/5/100	0	1397,03 ± 41,78	43,74 ± 0,73	3,63 ± 0,07	0,40 ± 0,05

PCL i PLA su po strukturi semikristalasti polimeri, no iz rezultata se može vidjeti kako imaju bitno različita mehanička svojstva. PCL ima nisku vrijednost prekidne čvrstoće, ali visoku vrijednost prekidnog istezanja, što znači da je to slab, ali rastezljiv materijal. Visoka vrijednost rada potrebnog da dođe do kidanja epruvete ukazuje na njegovu žilavost, dok niska vrijednost modula elastičnosti znači da je PCL mekan materijal. Također, PCL ima jasno izraženu granicu razvlačenja (područje u kojem materijal prelazi iz područja elastične u područje plastične deformacije).

S druge strane, PLA ne posjeduje granicu razvlačenja, tj. ovisnost naprezanja o deformaciji je linearna u cijelom području ispitivanja, što znači da se tijekom cijelog ispitivanja materijal nalazi u Hookeovom području (području elastične deformacije). PLA ima visoku vrijednost prekidne čvrstoće, ali nisku vrijednost prekidnog istezanja, što znači da je čvrst i krt materijal. Izrazito niska vrijednost rada ukazuje na nisku žilavost PLA, a visoka vrijednost modula elastičnosti ukazuje na njegovu krutost.

BW ima nisku vrijednost prekidne čvrstoće i nisku vrijednost prekidnog istezanja što ukazuje na to da je to slab i krt materijal. Izrazito niska vrijednost rada potrebnog da dođe do kidanja epruvete ukazuje na to da pčelinji vosak nije žilav materijal, a niska vrijednost modula elastičnosti označava da je BW mekan materijal. Vrijednosti granice razvlačenja, prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja, rada te modula elastičnosti BW-a znatno su niže u odnosu na vrijednosti PCL i PLA polimera te dvo i trokomponentne mješavine, tablica 13. i 14.

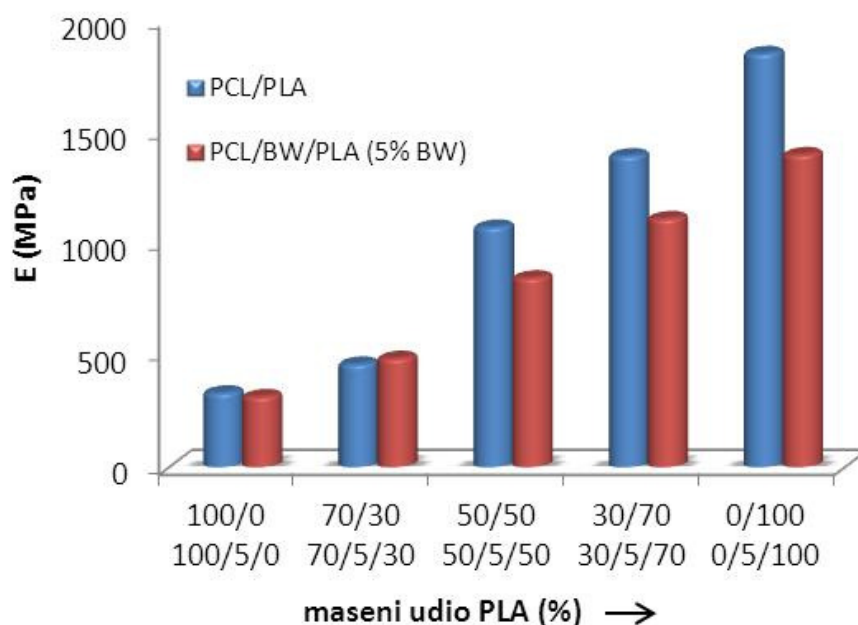
Iz rezultata za dvokomponentne mješavine PCL/PLA danih u tablici 13. može se uočiti kako povećanjem udjela PLA u mješavinama raste vrijednost modula elastičnosti i prekidne čvrstoće dok se prekidno istezanje i rad smanjuju. Posebnost je mješavina PCL/PLA 70/30, koja jedina, uz čisti PCL, ima jasno izraženu granicu razvlačenja te ima nižu vrijednost

prekidne čvrstoće od čistog PCL-a. Izuzev PCL/PLA mješavine sastava 70/30 ostale dvokomponentne mješavine nemaju izraženu granicu razvlačenja.

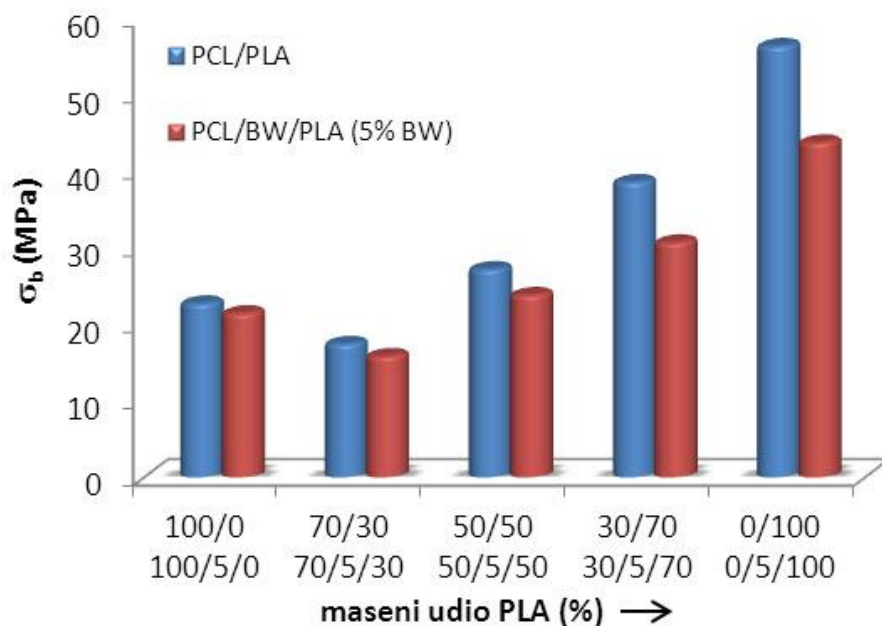
Dodatkom 5 % BW, tablica 14., svojstva PCL-a ne mijenjaju se značajno, dok se kod PLA uočava značajno sniženje modula elastičnosti i prekidne čvrstoće, što ukazuje na plastificirajući učinak BW komponente na krti PLA polimer.

Trokomponentne, PCL/BW/PLA mješavine s 5 % BW, tablica 14., imaju niže vrijednosti prekidne čvrstoće u odnosu na mješavine bez BW, tablica 13. Vrijednosti prekidnog istežanja i rada ne mijenjaju se značajno dodatkom BW u trokomponentne mješavine. Mješavina PCL/PLA 70/30 s dodatkom 5 % BW ima veću vrijednost modula elastičnosti u odnosu na istu mješavinu bez dodatka BW, dok mješavine PCL/PLA 50/50 i 30/70 uz dodatak 5 % BW imaju znatno niže vrijednosti modula elastičnosti u odnosu na iste mješavine bez BW. Također, dodatkom BW pojavljuje se granica razvlačenja i kod mješavine PCL/PLA 50/50. Dobiveni rezultati ukazuju na značajan utjecaj BW voska kod mješavina s većim udjelom PLA polimera.

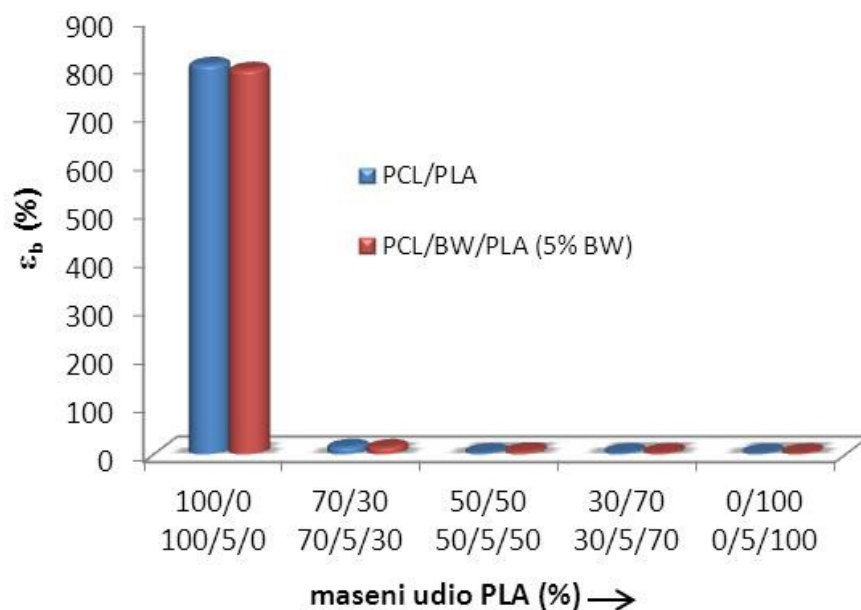
Kako bi se dobio bolji uvid u promjene mehaničkih svojstava PCL/PLA mješavina bez i uz dodatak BW kao kompatibilizatora, rastezni modul E , prekidna čvrstoća σ i prekidno istežanje ε prikazani su u ovisnosti o sastavu mješavina na slikama 41. - 43.



Slika 41. Modul elastičnosti PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina u ovisnosti o udjelu PLA



Slika 42. Prekidna čvrstoća PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina u ovisnosti o udjelu PLA



Slika 43. Prekidno istezanje PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina u ovisnosti o udjelu PLA

Iz ovisnosti modula o sastavu PCL/PLA mješavina vidljiv je porast modula s porastom količine PLA kao krućeg materijala, slika 41. Dodatkom BW voska s porastom udjela PLA snižava se modul elastičnosti u odnosu na PCL/PLA mješavine bez voska. Kod PCL/PLA mješavina s većim udjelom PCL polimera ne dolazi do značajne promjene modula elastičnosti.

Vrijednost prekidne čvrstoće PCL polimera i PCL/PLA mješavine u kojoj je PCL matrica a PLA dispergirana faza (70/30) ne mijenja se značajno dodatkom BW

kompatibilizatora. Dodatkom BW voska s porastom udjela PLA (područje sastava u kojem je PLA matrica a PCL dispergirana faza) snižava se vrijednost prekidne čvrstoće u odnosu na PCL/PLA mješavine bez voska. Dobiveni rezultat ukazuje na značajnije interakcije BW s PLA polimerom.

Vrijednosti prekidnog istezanja snižavaju se u čitavom području sastava PCL/PLA mješavina. Dodatak BW voska rezultira dodatnim sniženjem prekidnog istezanja.

Dobivene razlike mehaničkih svojstava mogu se pripisati promjenama stukture dodatkom BW voska. Grafički prikazi potkrepljuju dosad navedena zapažanja te zorno prikazuju kako dodatak BW značajnije utječe na mehanička svojstva PLA u odnosu na PCL polimer.

4.3. ANALIZA TOPLINSKIH SVOJSTAVA

U nastavku rada istražena su toplinska svojstva PCL, PLA i BW ishodnih polimera i PCL/PLA, PCL/BW/PLA mješavina primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize u neizoternim uvjetima.

4.3.1. Rezultati DSC analize

Na slikama 44. i 45. prikazani su DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja za PCL, PLA i BW polimera a na slikama 46. – 49. DSC termogrami PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina. Iz termograma 2. ciklusa zagrijavanja određeni su staklište (T_g), talište (T_m) i entalpija taljenja (ΔH_m) te temperatura hladne kristalizacije (T_{cc}) i entalpija hladne kristalizacije (ΔH_{cc}). Iz termograma ciklusa hlađenja određeni su temperatura kristalizacije (T_c) i entalpija kristalizacije (ΔH_c). Dobivene vrijednosti dane su u tablicama 15. i 16.

Na temelju dobivenih vrijednosti entalpije taljenja izračunata je vrijednost sadržaja kristalne komponente PCL-a, odnosno udio kristalnosti, $\chi_{c(PCL)}$, prema sljedećem izrazu:

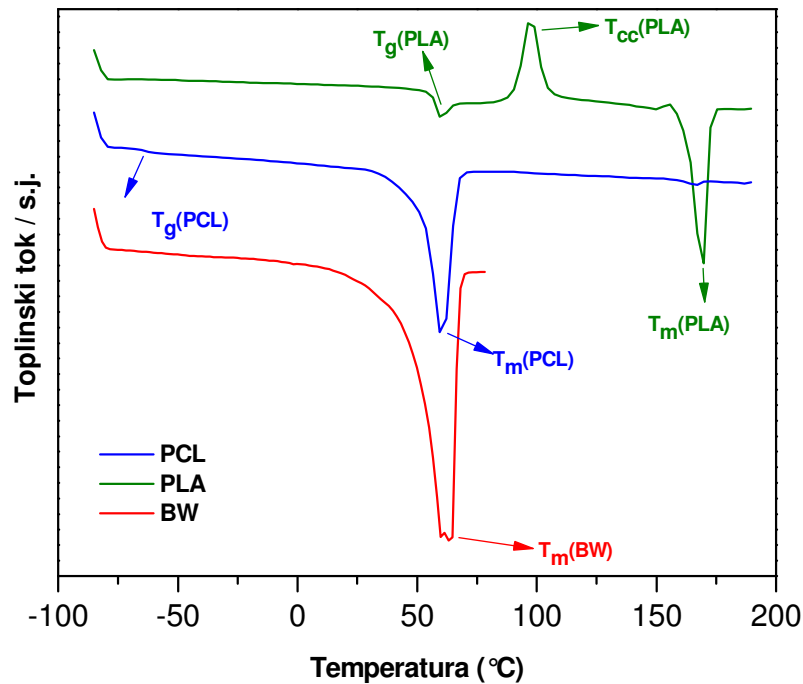
$$\chi_{c(PCL)} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot w} \cdot 100 \quad (35)$$

gdje je w maseni udio PCL polimera, ΔH_m vrijednost entalpije taljenja kristalne faze, a ΔH_m^0 ekstrapolirana vrijednost entalpije koja odgovara 100 % kristalnom uzorku te za PCL iznosi 139,3 J/g. [23]

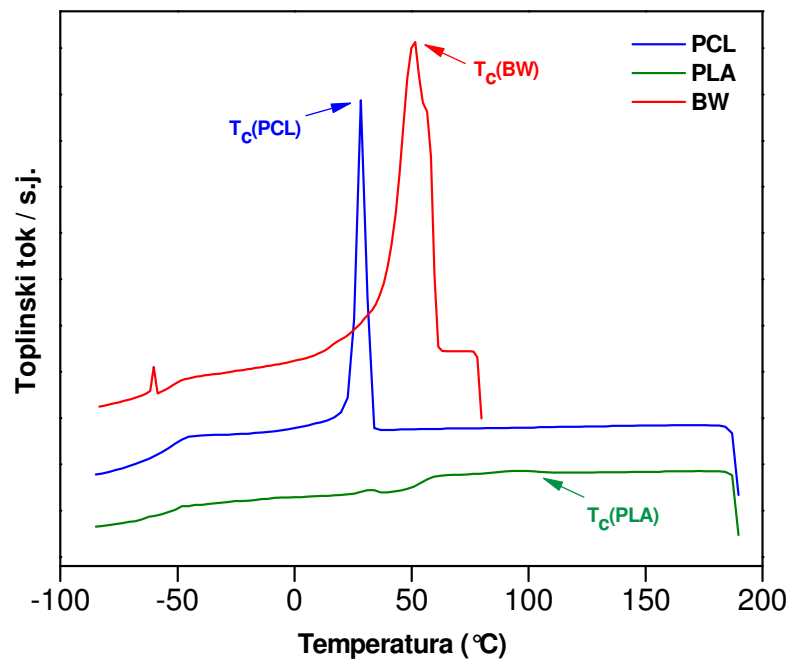
Udio kristalnosti PLA proračunat je iz entalpija taljenja i hladne kristalizacije prema sljedećoj jednadžbi:

$$\chi_{c(PLA)} = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_m^0 \cdot w} \cdot 100 \quad (36)$$

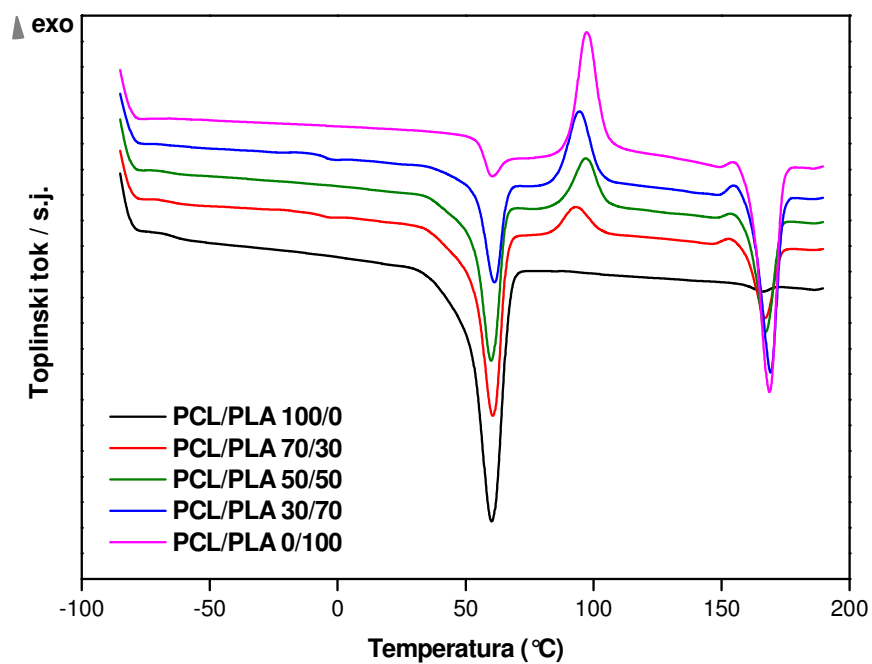
gdje je w maseni udio PLA polimera, ΔH_m i ΔH_{cc} entalpije taljenja i hladne kristalizacije PLA, a ΔH_m^0 entalpija taljenja 100 % kristalnog PLA koja iznosi 106 J/g. [60]



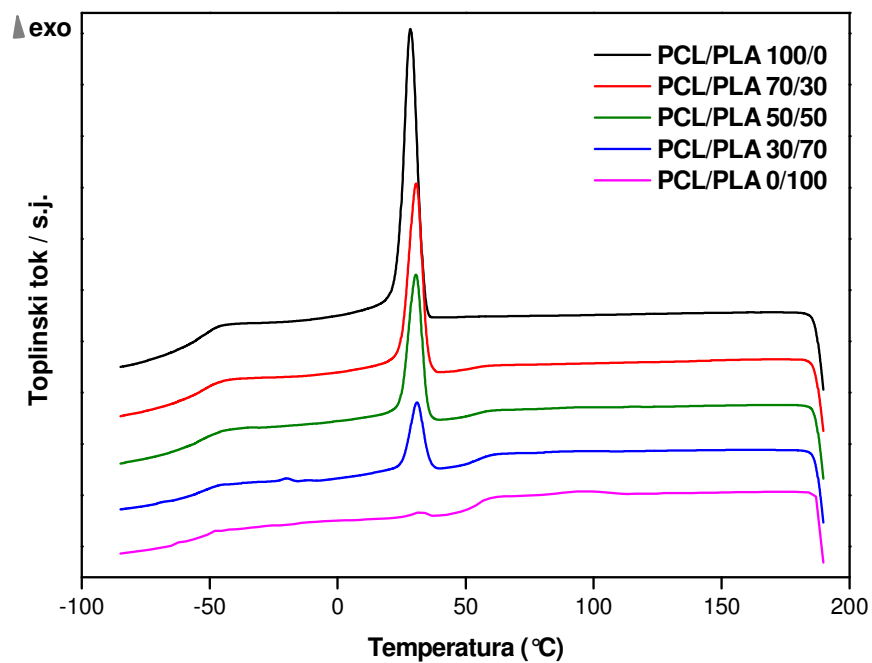
Slika 44. Usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja čistih komponenata



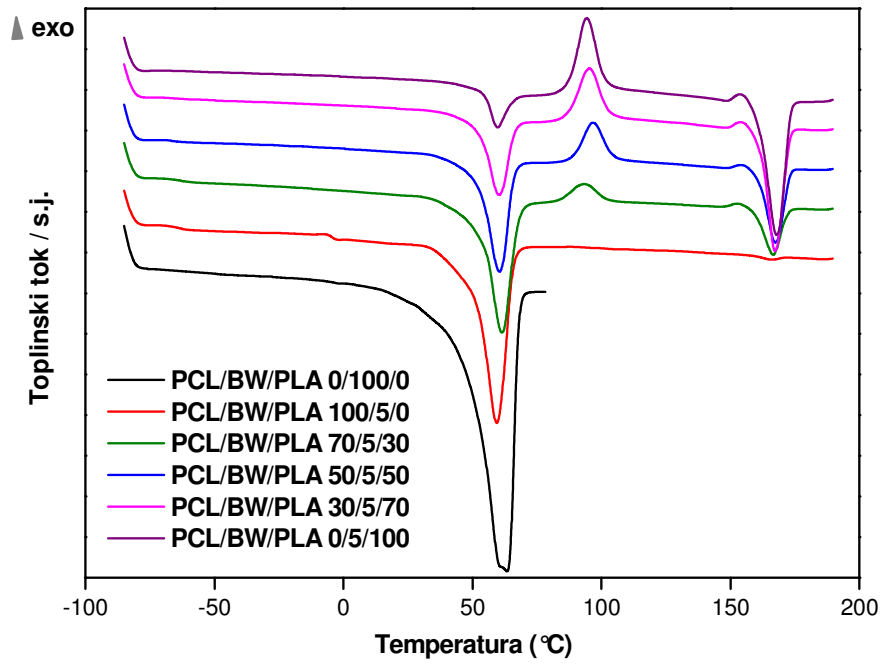
Slika 45. Usporedni DSC termogrami ciklusa hlađenja čistih komponenata



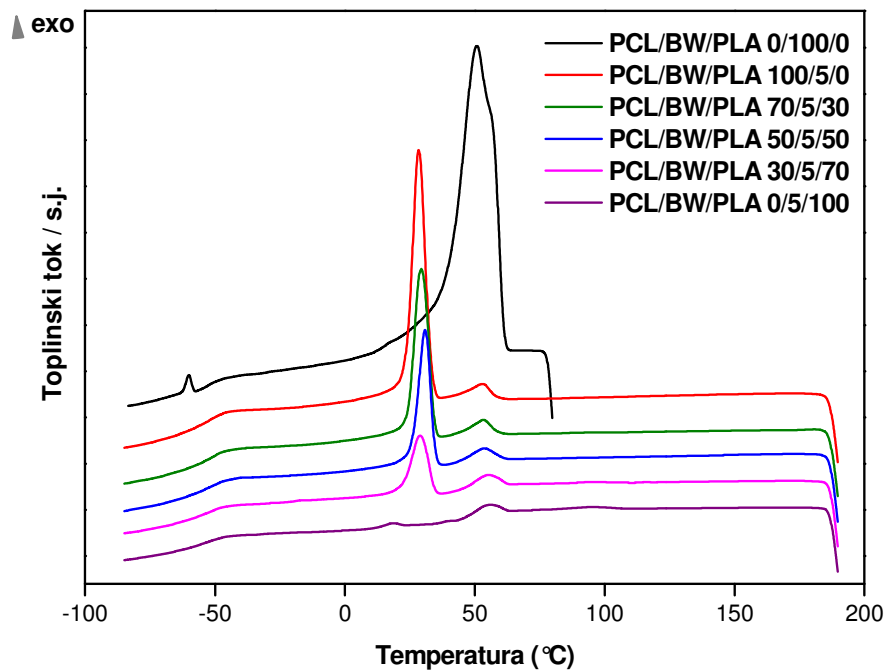
Slika 46. Usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PCL/PLA mješavina



Slika 47. Usporedni DSC termogrami ciklusa hlađenja PCL/PLA mješavina



Slika 48. Usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PCL/BW/PLA mješavina



Slika 49. DSC termogrami ciklusa hlađenja PCL/BW/PLA mješavina

Tablica 15. Rezultati DSC mjerenja 2. ciklusa zagrijavanja PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina bez i s BW komponentom

UZORAK	PCL			PLA					BW	
	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J g ⁻¹)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J g ⁻¹)
PCL/PLA 100/0	-64,75	55,37	63,55	/	/	/	/	/	/	/
PCL/PLA 70/30	-64,67	55,72*	39,77*	*	95,36	8,01	167,32	15,00	/	/
PCL/PLA 50/50	-66,56	55,71*	26,15*	*	99,35	14,25	167,47	20,30	/	/
PCL/PLA 30/70	-64,75	56,38*	11,65*	*	99,35	19,29	168,31	29,82	/	/
PCL/PLA 0/100	/	/	/	54,04	98,52	30,00	167,65	46,01	/	/
PCL/BW/PLA 100/5/0	-65,18	55,38*	69,89*	/	/	/	/	/	/*	/*
PCL/BW/PLA 70/5/30	-64,28	55,38*	41,68*	*	96,01	8,49	166,97	14,61	/*	/*
PCL/BW/PLA 50/5/50	-65,38	55,55*	26,99*	*	102,35	16,05	168,15	20,24	/*	/*
PCL/BW/PLA 30/5/70	-65,57	55,38*	15,91*	*	98,85	21,62	167,32	30,28	/*	/*
PCL/BW/PLA 0/5/100	/	/	/	#	98,03	29,37	167,15	38,41	60,22 [#]	6,92 [#]
PCL/BW/PLA 0/100/0	/	/	/	/	/	/	/	/	62,19	162,99

* - talište PCL-a se preklapa sa staklištem PLA

/* - talište PCL-a i BW u istom području temperatura

- talište BW-a se preklapa sa staklištem PLA

Na krivulji ciklusa zagrijavanja semikristalastog PCL polimera, slika 44. vidljiva su dva prijelaza. Prvi prijelaz odgovara amorfnoj fazi PCL-a, odnosno staklištu pri -64,75 °C, dok se drugi prijelaz nalazi u području od 10 do 70 °C te odgovara taljenju kristalne faze PCL-a. Minimum endoterma taljenja nalazi se pri 55,37 °C te odgovara talištu PCL-a. Na krivulji hlađenja, slika 45. javlja se jedan egzotermni pik, koji odgovara kristalizaciji PCL-a, s maksimumom pri 28,72 °C, koji odgovara kristalištu PCL-a.

Kod semikristalastog PLA polimera na krivulji zagrijavanja vidljiva su tri prijelaza, slika 44. Prvi prijelaz pri 54,04 °C karakterističan je za amorfnu fazu PLA te odgovara prijelazu iz staklastog u viskoelastično stanje. Drugi, egzotermni prijelaz s maksimumom pri 98,52 °C odgovara hladnoj kristalizaciji PLA. Treći, endotermni prijelaz s minimumom pri 167,65 °C odgovara taljenju kristalne faze PLA polimera. Na krivulji hlađenja, slika 45. vidljiv je jedan široki egzotermni prijelaz s maksimumom, tj. kristalištem PLA pri 94,53°C.

Tablica 16. Rezultati DSC mjerenja ciklusa hlađenja PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina bez i s BW komponentom

UZORAK	PCL		PLA		BW	
	T _c (°C)	ΔH _c (J g ⁻¹)	T _c (°C)	ΔH _c (J g ⁻¹)	T _c (°C)	ΔH _c (J g ⁻¹)
PCL/PLA 100/0	28,72	62,24	/	/	/	/
PCL/PLA 70/30	30,73	41,26	/	/	/	/
PCL/PLA 50/50	30,39	30,84	95,35	0,66	/	/
PCL/PLA 30/70	31,23	15,07	94,19	0,54	/	/
PCL/PLA 0/100	/	/	94,53	1,41	/	/
PCL/BW/PLA 100/5/0	29,06	56,01	/	/	53,71	4,75
PCL/BW/PLA 70/5/30	29,73	39,65	95,35	0,12	54,38	5,08
PCL/BW/PLA 50/5/50	30,90	26,10	95,30	0,10	53,72	5,02
PCL/BW/PLA 30/5/70	29,56	16,06	95,69	0,48	54,22	4,24
PCL/BW/PLA 0/5/100	/	/	94,03	1,23	57,55	3,95
PCL/BW/PLA 0/100/0	/	/	/	/	51,04	168,97

Na DSC termogramu voska BW tijekom zagrijavanja, slika 44. vidljiv je jedan endoterm taljenja koji se javlja u širem području temperatura s maksimumom kod 62,19 °C, koji odgovara talištu kristalne faze voska, tablica 15. Na krivulji hlađenja, slika 45. vidljiv je jedan egzotermni prijelaz s maksimumom, tj. kristalištem BW-a pri 51,04 °C.

Zamiješavanjem PCL i PLA polimera i PCL, PLA i BW polimera dobivene su mješavine čija svojstva ovise o svojstvima svake komponente. Na krivulji zagrijavanja PCL/PLA mješavina uočavaju se četiri prijelaza. Prvi prijelaz odgovara staklištu PCL-a. Drugi, endotermni prijelaz kod ~50°C koji odgovara taljenju PCL-a preklapa se sa staklastim prijelazom PLA polimera. S obzirom na navedeno nije bilo moguće očitati staklište PLA u mješavinama, već je uz napomenu označenu sa (*) vrijednost ovog prijelaza uzeta kao talište PCL polimera, tablica 15. Treći, egzotermni prijelaz koji se javlja u području temperatura 75 – 120°C odgovara hladnoj kristalizaciji PLA, tablica 15. što ukazuje na kristalizaciju PLA tijekom zagrijavanja. Nastali kristaliti tijekom hladne kristalizacije tale se u području

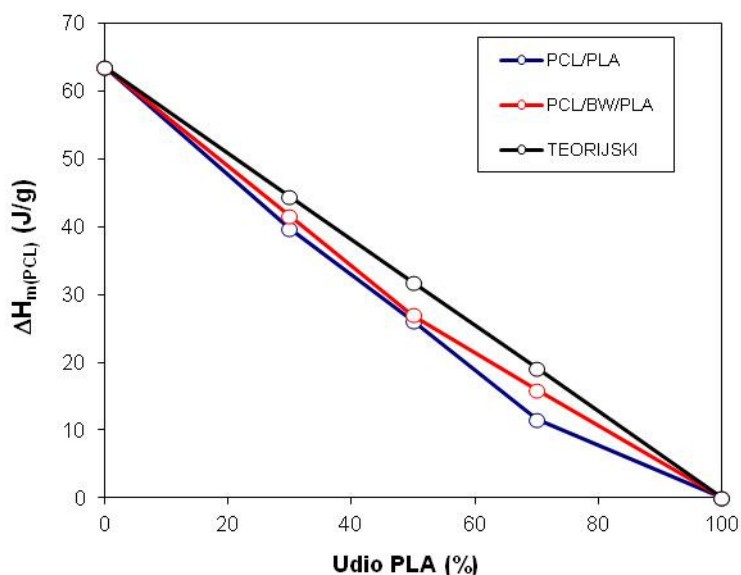
temperatura 150 do 160°C što je vidljivo kao ednotermni prijelaz koji odgovara taljenju PLA, tablica 15.

Kod PCL/BW/PLA mješavina kojima je dodan BW vosak također su vidljiva četiri prijelaza: (I) koji odgovara staklištu PCL-a, (II) koji odgovara talištu PCL-a preklapa se s talištem BW voska i staklištem PLA. S obzirom na navedeno nije bilo moguće očitati staklište PLA niti talište BW voska već je uz napomenu označenu s (* i /*) vrijednost ovog prijelaza uzeta kao talište PCL polimera, tablica 15.

Na krivuljama hlađenja PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina ovisno o sastavu javljaju se dva odnosno tri razdvojena egzoterma koji odgovaraju temperaturi kristalizacije PLA, BW i PCL polimera. Vrijednosti temperatura kristalizacije i entalpije kristalizacije PLA, BW i PCL polimera očitane su iz termograma, slika 45., 47. i 49. a prikazane su u tablici 16.

Iz dobivenih rezultata je vidljivo da se staklište PCL ne mijenja značajno porastom udjela PLA polimera. Izvjesno sniženje staklišta PCL-a u mješavini sastava 50/50 PCL/PLA ukazuje na nemješljivost ova dva polimera, tablica 15.

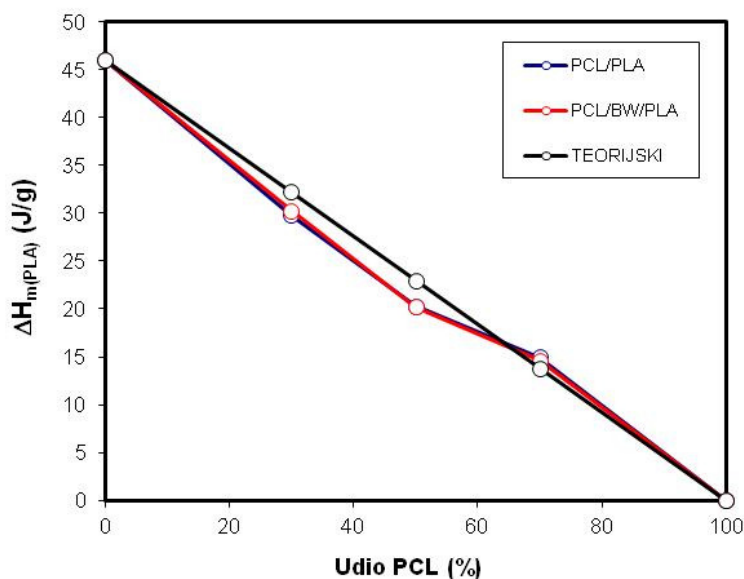
Utjecaj dodataka na kristalnost PCL polimera može se pratiti usporedbom teorijskih i eksperimentalnih podataka entalpije taljenja PCL-a u ovisnosti o udjelu PLA polimera, slika 50. Iz podataka prikazanih u tablici 15. vidljivo je da nema značajne promjene tališta PCL-a u PCL/PLA mješavinama bez i uz dodatak BW voska. Izuzetak je PCL/PLA mješavina s većim udjelom PLA polimera kod koje se talište PCL-a pomiče prema višoj temperaturi (sastav PCL/PLA 30/70), tablica 15.



Slika 50. Teorijski i eksperimentalno određena entalpija taljenja PCL-a u ciklusu zagrijavanja PCL/PLA mješavina bez i uz dodatak BW u ovisnosti o udjelu PLA

Vidljivo je da se vrijednosti entalpije nalaze ispod teorijske krivulje što ukazuje da PLA i BW vosak ometaju kristalizaciju PCL-a u čitavom području sastava mješavina, slika 50. Newman i suradnici [61] dobili su slične rezultate, i utvrđuju da inače brza kristalizacija PCL-a postaje sporija s porastom količine PLA.

Utjecaj dodatka na kristalnost PLA polimera može se pratiti usporedbom teorijskih i eksperimentalnih podataka entalpije taljenja PLA-a u ovisnosti o udjelu PCL polimera, slika 51.



Slika 51. Teorijski i eksperimentalno određena entalpija taljenja PLA u ciklusu zagrijavanja PCL/PLA mješavina bez i uz dodatak BW u ovisnosti o udjelu PCL-a

Vidljivo je da se vrijednosti entalpije PLA u PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavinama pri manjem udjelu PLA (do 50%) nalaze ispod teorijske krivulje što ukazuje da PCL ometa kristalizaciju PLA, slika 51. Pri većem udjelu PCL-a (70%) entalpija PLA se nalazi iznad teorijske krivulje što ukazuje da veći udio PCL-a potiče kristalizaciju PLA, slika 50. Dodatkom BW u PCL/PLA mješavine vrijednosti entalpije taljenja PLA ne mijenjaju se u odnosu na entalpije PLA u mješavinama bez voska.

U tablici 17. prikazane su vrijednosti stupnja kristalnosti χ_c PCL-a i PLA proračunate prema jednadžbi (35) i (36) dobivene iz DSC termograma PCL, PLA i PCL/PLA mješavina bez i uz dodatak BW kompatibilizatora.

Tablica 17. Vrijednosti stupnja kristalnosti PCL i PLA u PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavinama

UZORAK	$\chi_{c(PCL)}$ (%)	$\chi_{c(PLA)}$ (%)
	PCL/PLA	
PCL/PLA 100/0	45,62	-
PCL/PLA 70/30	40,79	21,98
PCL/PLA 50/50	37,54	11,42
PCL/PLA 30/70	27,88	14,19
PCL/PLA 0/100	-	15,10
PCL/BW/PLA		
PCL/BW/PLA 100/5/0	52,81	/
PCL/BW/PLA 70/5/30	44,33	20,21
PCL/BW/PLA 50/5/50	40,79	8,30
PCL/BW/PLA 30/5/70	41,53	12,25
PCL/BW/PLA 0/5/100	/	8,98

Iz vrijednosti stupnja kristalizacije PCL-a ($\chi_{c(PCL)}$), tablica 17. vidljivo je da dodatak PLA polimera značajnije utječe na sniženje stupnja kristalnosti PCL-a u PCL/PLA mješavinama, odnosno da PLA ometa kristalizaciju PCL-a. Dodatak 5% BW voska u PCL/PLA mješavine ne rezultira značajnim sniženjem stupnja kristalnosti PCL-a, što može upućivati i na preferirane interakcije s PLA fazom.

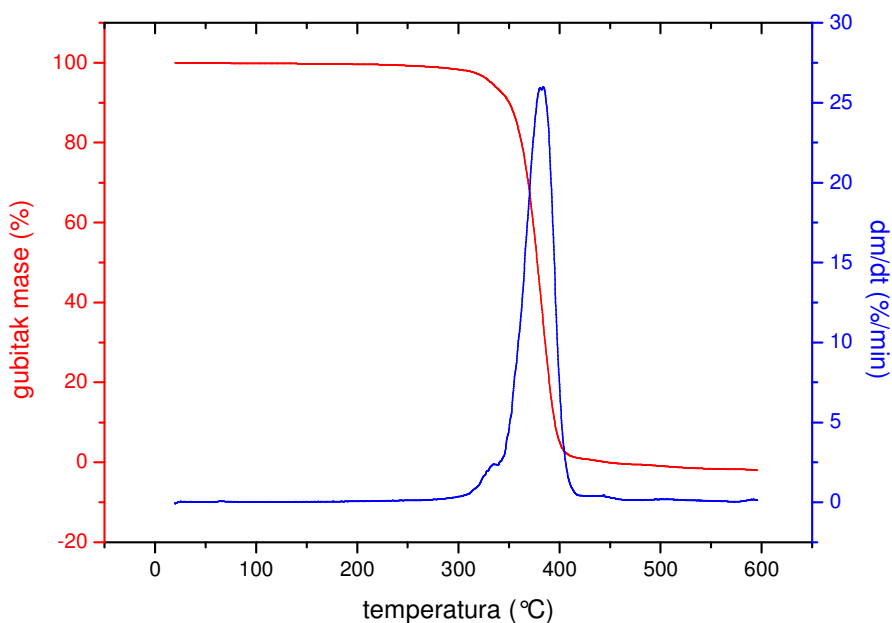
Stupanj kristalnosti PLA ($\chi_{c(PLA)}$) u PCL/PLA mješavinama, tablica 17., snižava se dodatkom manjeg udjela PCL polimera što upućuje na to da PLA ometa kristalizaciju PCL-a. Veći udio PCL-a u PCL/PLA mješavini (sastav 70/30) doprinosi porastu stupnja kristalnosti PLA, odnosno potiče kristalizaciju PLA zbog nukleacijskog učinka sekundarne faze. Ta zapažanja su u dobrom slaganju s rezultatima Sakaia i suradnika [62] koji su opisali nukleaciju PLA u prisutnosti PCL-a.

Dodatkom BW voska u PCL/PLA mješavinu ne mijenja se stupanj kristalnosti pri većem udjelu PCL polimera, dok pri manjem udjelu PCL polimera BW značajno smanjuje stupanj kristalnosti PLA. Očito, BW vosak ometa kristalizaciju PLA, što može upućivati na značajnije interakcije između PLA i BW.

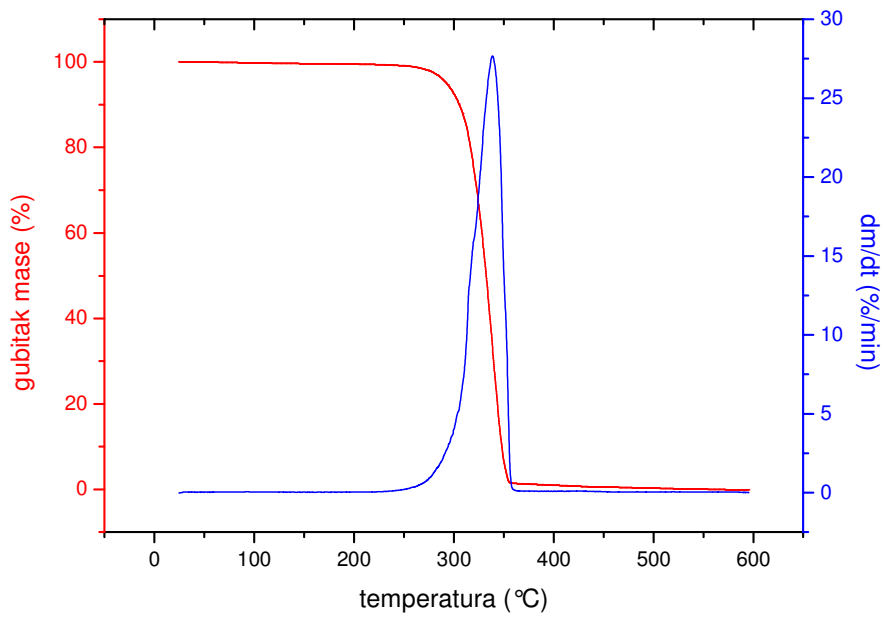
4.3.2. Rezultati TGA analize

Termogravimetrijska analiza provedena je kako bi se utvrdila toplinska stabilnost PCL, PLA i BW polimera i PCL/PLA te PCL/BW/PLA polimernih mješavina.

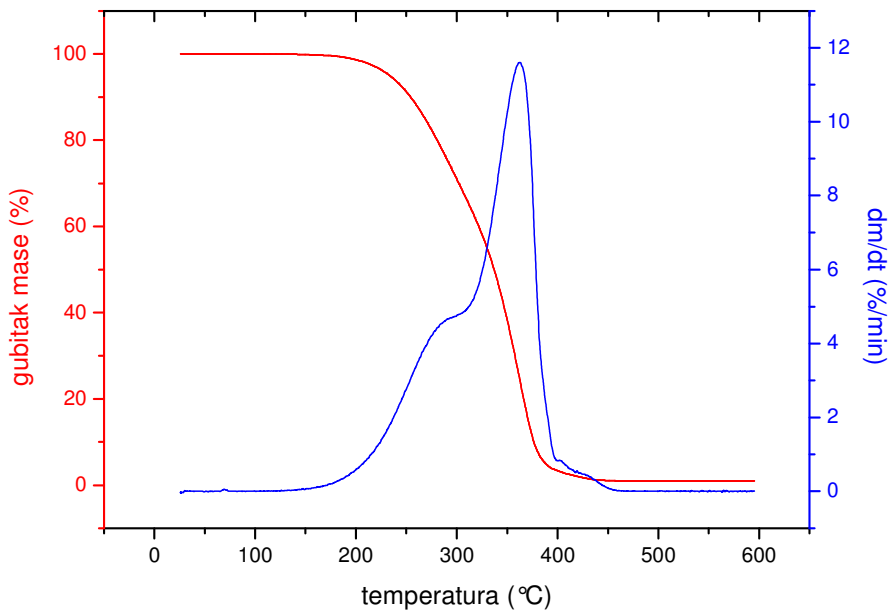
Dobivene TG i DTG krivulje prikazane su na slikama 52. – 58., dok su u tablicama 18. - 20. dane vrijednosti temperature početka (T_{onset}) i kraja (T_{end}) razgradnje, temperature pri gubitku mase od 5 i 50 %, temperatura maksimalne brzine razgradnje (T_{max}), te ostatak nakon razgradnje.



Slika 52. TG i DTG krivulja PCL polimera



Slika 53. TG i DTG krivulja PLA polimera



Slika 54. TG i DTG krivulja BW voska

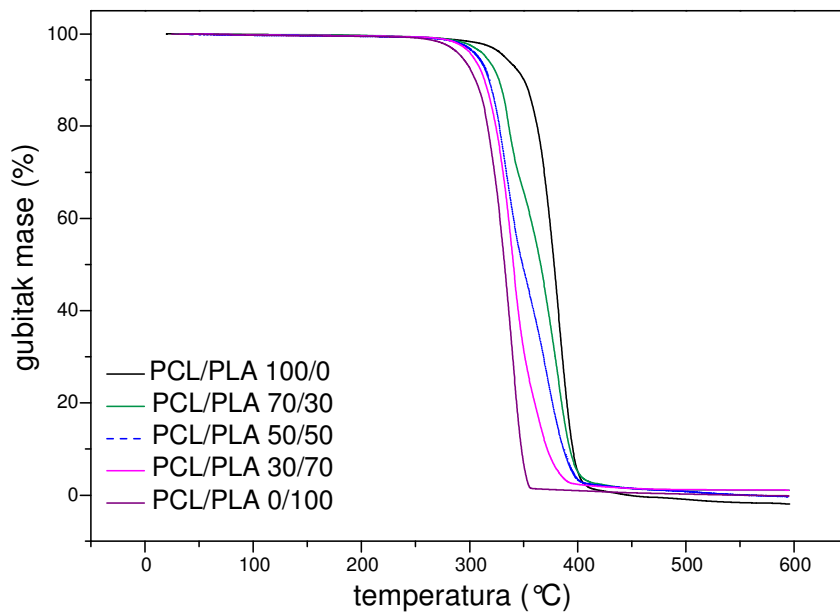
Tablica 18. Vrijednosti temperature početka razgradnje (T_{onset}), temperature kraja razgradnje (T_{end}), temperature kod 5 i 50% gubitka mase, ostatak i temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) PCL, PLA i BW polimera

UZORAK	TG						DTG	
	$T_{\text{onset (I)}}$ / °C	$T_{\text{onset (II)}}$ / °C	T_{end} / °C	T kod 5 % gubitka mase / °C	T kod 50 % gubitka / °C	Ostatak / %	$T_{\text{max (I)}}$ / °C	$T_{\text{max(II)}}$ / °C
PCL	318,22	355,46	398,44	332,70	378,15	0	332,74	382,99
PLA	303,59	-	351,42	292,81	332,40	0	338,80	-
BW	225,94	330,59	381,56	233,38	337,08	0,931	283,41	362,89

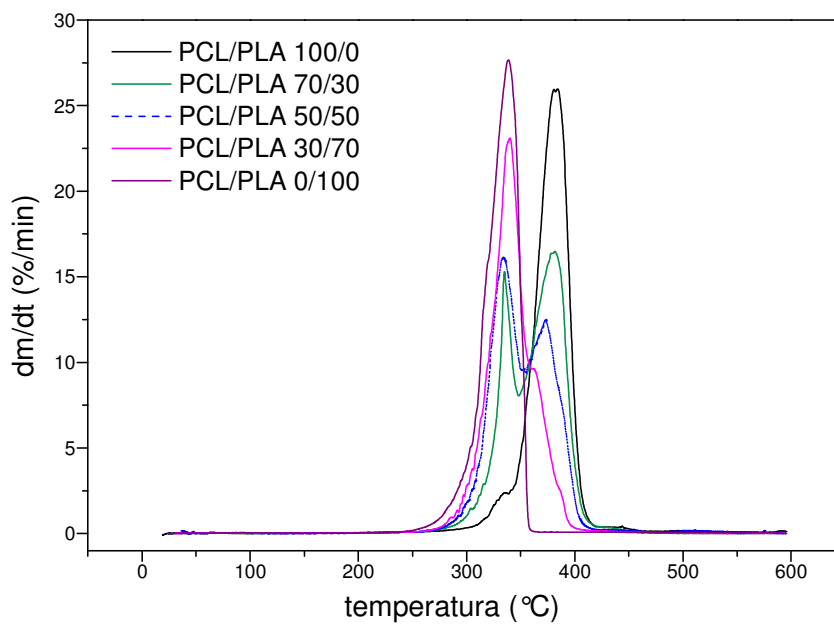
Iz rezultata se može uočiti kako se PCL razgrađuje u dva stupnja, no, prema podacima iz dosadašnjih istraživanja, razgradnja PCL-a trebala bi se odvijati u jednom stupnju [59], pa se može pretpostaviti da prvi stupanj razgradnje uzroka PCL-a ($T_{\text{onset}} = 318,22$ °C) odgovara nečistoći u uzorku. Prisutna nečistoća vjerojatno je PLA polimer ili PCL/PLA mješavina zaostala u komori Brabender mješalice prilikom prethodnog zamiješavanja dvokomponentnih mješavina, budući da je čisti PCL zamiješavan nakon njih. Razgradnja PCL-a odvija se u relativno uskom području temperatura te nema ostatka, tj. razgradnja je potpuna, slika 52., tablica 18.

Razgradnja PLA odvija se u jednom stupnju u uskom temperaturnom području. Razgradnja je također potpuna jer nema nerazgradivog ostatka. Temperatura početka razgradnje PLA niža je od temperature početka razgradnje PCL-a, što znači da je PCL toplinski stabilniji od PLA, slika 53., tablica 18.

Razgradnja BW odvija se u dva razgradna stupnja te je temperatura početka razgradnje znatno niža u odnosu na PLA i PCL polimer. Razgradnja se odvija u širokom temperaturnom području te nakon razgradnje zaostaje 0,931 % nerazgradivog ostatka, slika 54., tablica 18.



Slika 55. Usporedne TG krivulje PCL/PLA mješavina

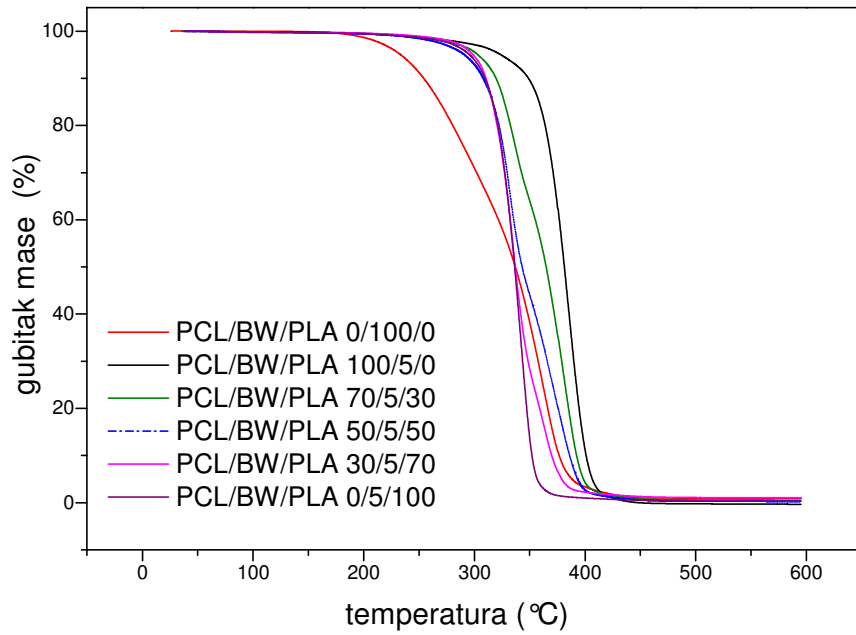


Slika 56. Usporedne DTG krivulje PCL/PLA mješavina

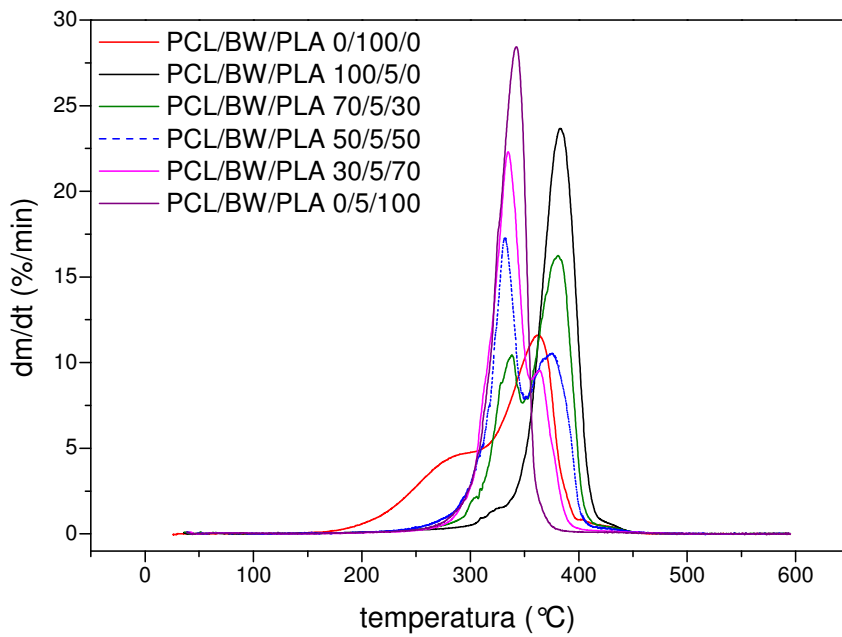
Tablica 19. Vrijednosti temperature početka razgradnje (T_{onset}), temperature kraja razgradnje (T_{end}), temperature kod 5 i 50% gubitka mase, ostatak i temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) PCL/PLA mješavina

UZORAK	TG						DTG	
	$T_{\text{onset (I)}}$ / °C	$T_{\text{onset (II)}}$ / °C	T_{end} / °C	T kod 5 % gubitka mase / °C	T kod 50 % gubitka / °C	Ostatak / %	$T_{\text{max (I)}}$ / °C	$T_{\text{max(II)}}$ / °C
PCL/PLA 100/0	318,22	355,46	398,44	332,70	378,15	0	332,74	382,99
PCL/PLA 70/30	324,18	354,51	395,39	315,16	365,67	1,048	335,03	381,68
PCL/PLA 50/50	316,35	364,06	392,49	307,43	348,98	0	333,46	372,80
PCL/PLA 30/70	309,51	352,39	381,28	303,36	340,45	1,089	339,35	363,39
PCL/PLA 0/100	303,59	-	351,42	292,81	332,40	0	338,80	-

Razgradnja PCL/PLA mješavina odvija se u dva razgradna stupnja, od kojih prvi odgovara razgradnji PLA, a drugi razgradnji PCL polimera, što ukazuje na to da su PCL i PLA međusobno nemješljivi polimeri. Temperatura početka razgradnje PLA u PCL/PLA mješavinama povećanjem udjela PCL-a pomiče se prema višim vrijednostima. Temperatura početka razgradnje PCL-a kod mješavina PCL/PLA 70/30 i 30/70 pomiče se prema nižim temperaturama, odnosno za mješavinu PCL/PLA 50/50 prema višim temperaturama u odnosu na početak razgradnje PCL polimera. Navedeno ukazuje na to da dodatak PCL-a u PLA polimer povećava toplinsku stabilnost PLA. Povećanjem udjela PLA polimera u mješavinama smanjuje se temperatura potrebna za razgradnju 5 % mase uzorka, a također i temperatura pri 50 % gubitka mase uzorka, tablica 19.



Slika 57. Usporedne TG krivulje PCL/BW/PLA mješavina



Slika 58. Usporedne DTG krivulje PCL/BW/PLA mješavina

Tablica 20. Vrijednosti temperature početka razgradnje (T_{onset}), temperature kraja razgradnje (T_{end}), temperature kod 5 i 50% gubitka mase, ostatak i temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) PCL/BW/PLA mješavina

UZORAK	TG							DTG		
	$T_{\text{onset (I)}}$ / °C	$T_{\text{onset (II)}}$ / °C	$T_{\text{onset (III)}}$ / °C	T_{end} / °C	T kod 5 % gubitka mase / °C	T kod 50 % gubitka / °C	Ostatak / %	$T_{\text{max (I)}}$ / °C	$T_{\text{max(II)}}$ / °C	$T_{\text{max(III)}}$ / °C
PCL/BW/PLA 100/5/0	308,14	354,92	-	406,56	324,06	381,19	0	325,48	384,27	-
PCL/BW/PLA 70/5/30	288,38	321,91	366,21	398,15	303,12	364,99	0,519	301,52	338,50	380,83
PCL/BW/PLA 50/5/50	307,15	340,55	-	393,38	290,66	343,26	0,259	331,87	375,37	-
PCL/BW/PLA 30/5/70	306,10	357,23	-	380,27	298,90	336,98	1,032	334,97	364,32	-
PCL/BW/PLA 0/5/100	311,00	-	-	354,43	295,73	336,49	0,336	342,71	-	-

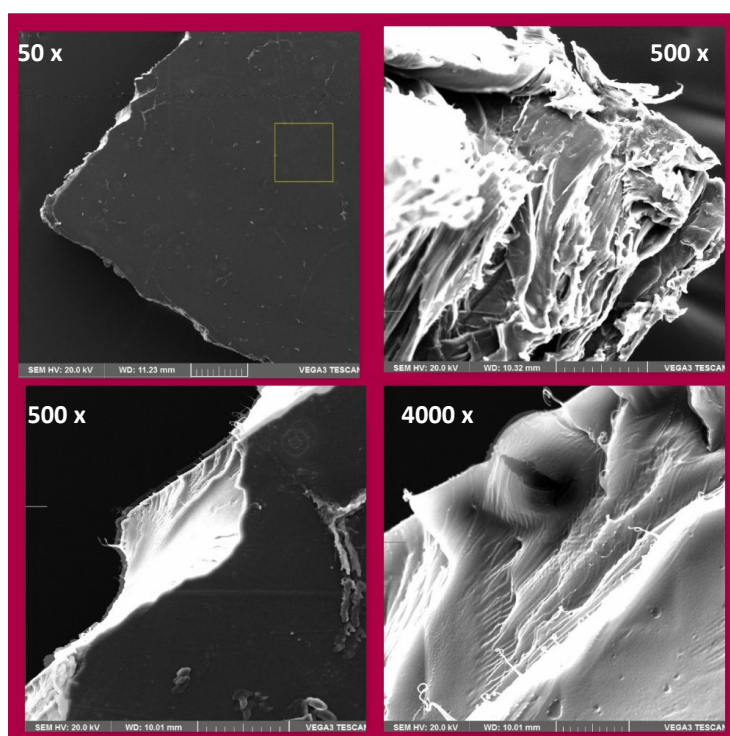
Dodatkom 5 % BW u PCL temperatura početka razgradnje gotovo se ne mijenja, ali se temperatura kraja razgradnje PCL-a pomiče prema višoj temperaturi. Nakon razgradnje nema ostatka. Dodatkom 5 % BW u PLA evidentan je pomak temperature početka i kraja razgradnje PLA, te nakon razgradnje zaostaje 0,336 % nerazgradivog ostatka, tablica 20.

Razgradnja mješavine PCL/BW/PLA 70/5/30 odvija se u tri stupnja, od kojih prvi odgovara razgradnji BW, drugi razgradnji PLA, a treći razgradnji PCL-a. Temperature početka razgradnje pojedinih komponenata veće su u odnosu na vrijednosti za čiste komponente. Razgradnja mješavina PCL/BW/PLA 50/5/50 i 30/5/70 odvija se u dva stupnja. Dobiveni rezultat upućuje na kompatibilnost BW mješavina u kojima je veći udio PLA polimera i preferirane interakcije s PLA fazom. Može se pretpostaviti da prvi stupanj odgovara razgradnji PLA i BW, a drugi razgradnji PCL-a. Temperatura početka razgradnje prvog stupnja nešto je viša od vrijednosti za čisti PLA, dok je temperatura početka razgradnje drugog stupnja za mješavinu PCL/BW/PLA 30/5/70 nešto viša od vrijednosti za čisti PCL, a za mješavinu PCL/BW/PLA 50/5/50 dosta niža u odnosu na čisti PCL. Kod svih trokomponentnih mješavina prisutan je određeni ostatak, a najveći je za mješavinu PCL/BW/PLA 30/5/70.

4.4. MORFOLOGIJA POLIMERNIH MJEŠAVINA

Mehanička svojstva predstavljaju važan kriterij ocjene ponašanja materijala pod djelovanjem vanjskog opterećenja kao i mogućnosti njihove primjene. Razumijevanje ponašanja višefaznih sustava pod djelovanjem rasteznog napreznja zahtjeva poznavanje mehanizama popuštanja, kako samog polimera tako i mješavine.

U nastavku rada praćena je površina ruba kidanja PCL i PLA polimera i PCL/PLA te PCL/BW/PLA mješavina prethodno podvrgnutih rasteznom ispitivanju. Na slici 59. prikazane su mikrografije područja loma polimerne PLA matrice, pri različitim povećanjima.

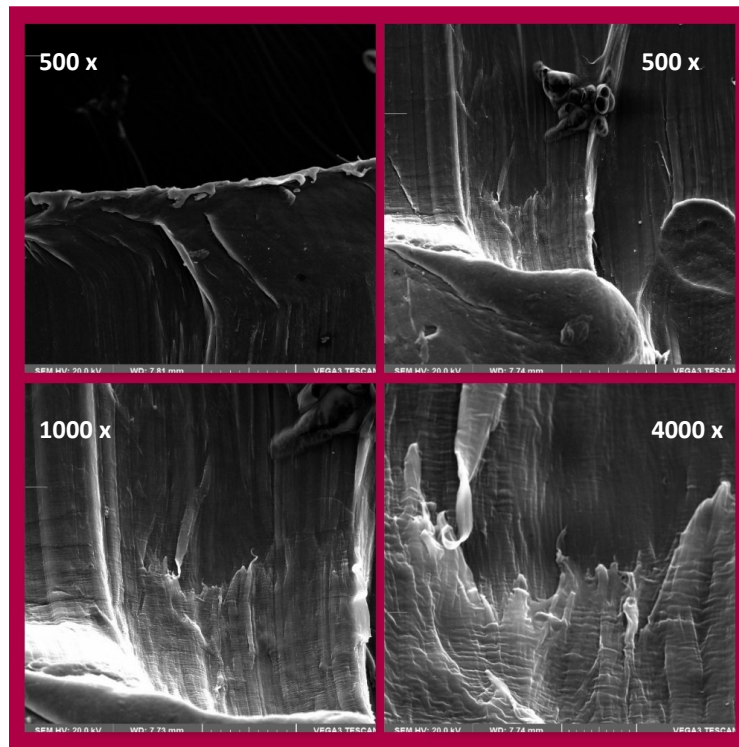


Slika 59. SEM mikrografije površine loma PLA polimera pri različitim povećanjima

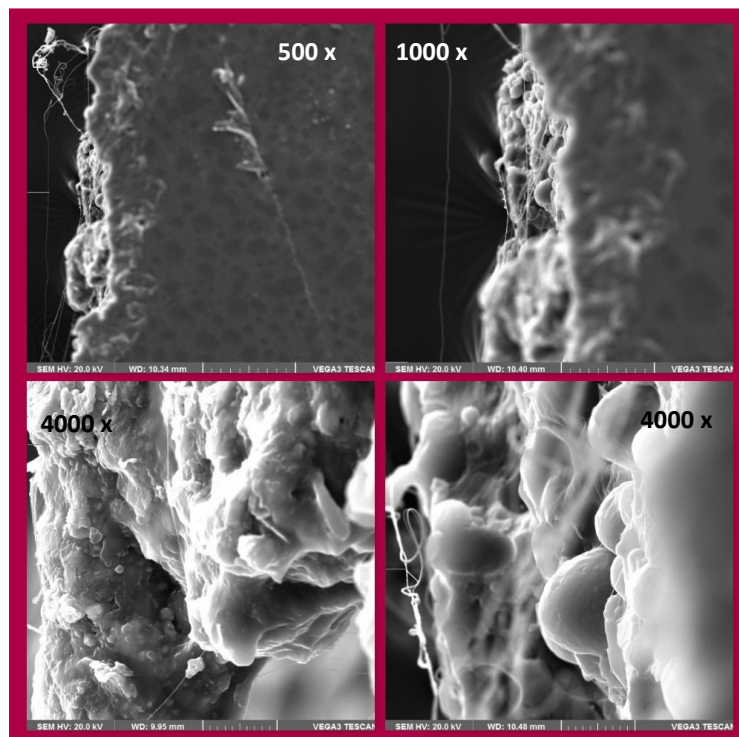
Na SEM mikrografiji PLA polimera, slika 59. vidljive su duge mikronske linije okomite na smjer istezanja koje ukazuju na širenje napuklina nastalih djelovanjem vanjske sile tijekom rasteznog jednoosnog ispitivanja. Karakterističan izgled površine loma s vidljivim "krijestama" posljedica je krtoq loma. PLA je semikristalasti termoplast, koji je na sobnoj temperaturi ispod temperature staklastog prijelaza te stoga popušta mehanizmom krtoq loma. Rezultati su u skladu s mehaničkim ispitivanjima.

Vidljivo je, slika 60., da se tijekom istezanja PCL matrice makromolekulni lanci, odnosno fibrili PCL-a orijentiraju paralelno u smjeru istezanja stvarajući čvrste snopove koji se značajno istežu sve dok ne dođe do loma. Vidljive nakupine snopova manje ili više

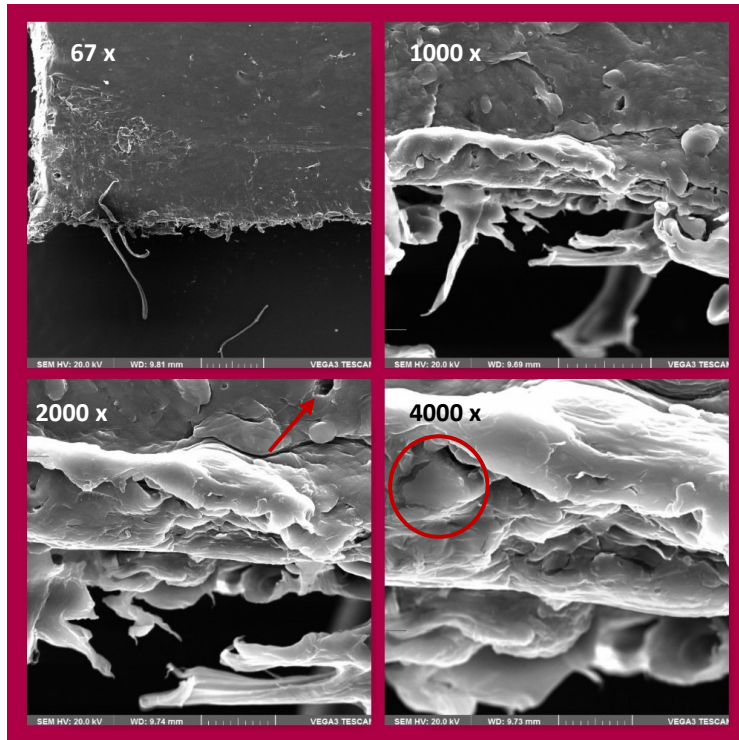
orijentiranih fibrila rezultat su smičnog popuštanja i/ili nastajanja i širenja mikronapuklina PCL polimera.



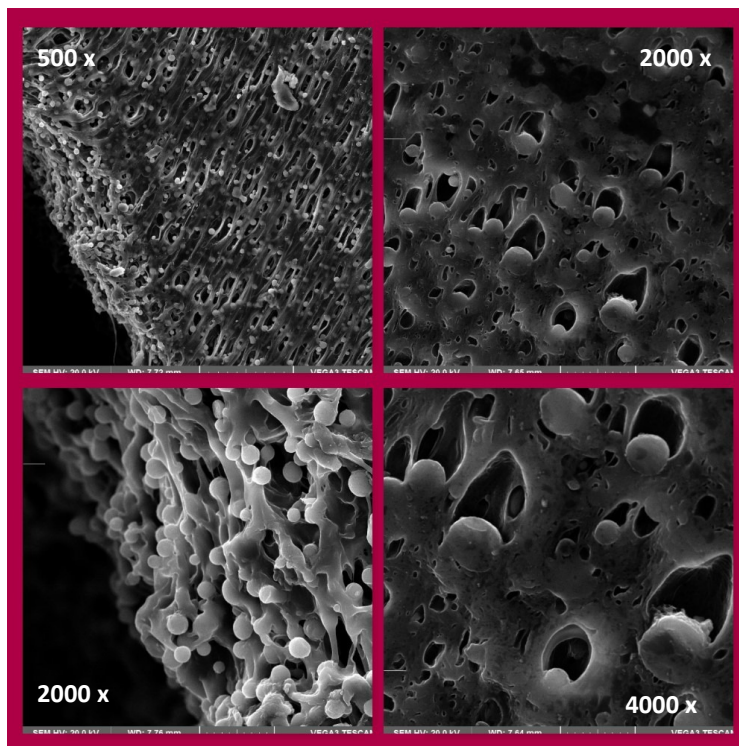
Slika 60. SEM mikrografije površine loma PCL polimera pri različitim povećanjima



Slika 61. SEM mikrografije površine loma PCL/PLA 30/70 mješavine pri različitim povećanjima



Slika 62. SEM mikorografije površine loma mješavine PCL/PLA 50/50 pri različitim povećanjima

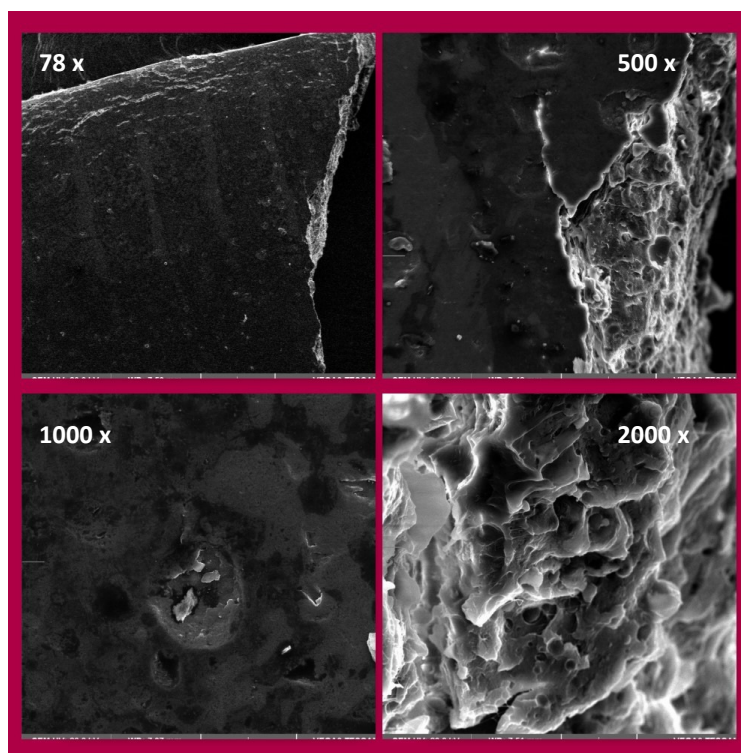


Slika 63. SEM mikorografije površine loma PCL/PLA 70/30 mješavine pri različitim povećanjima

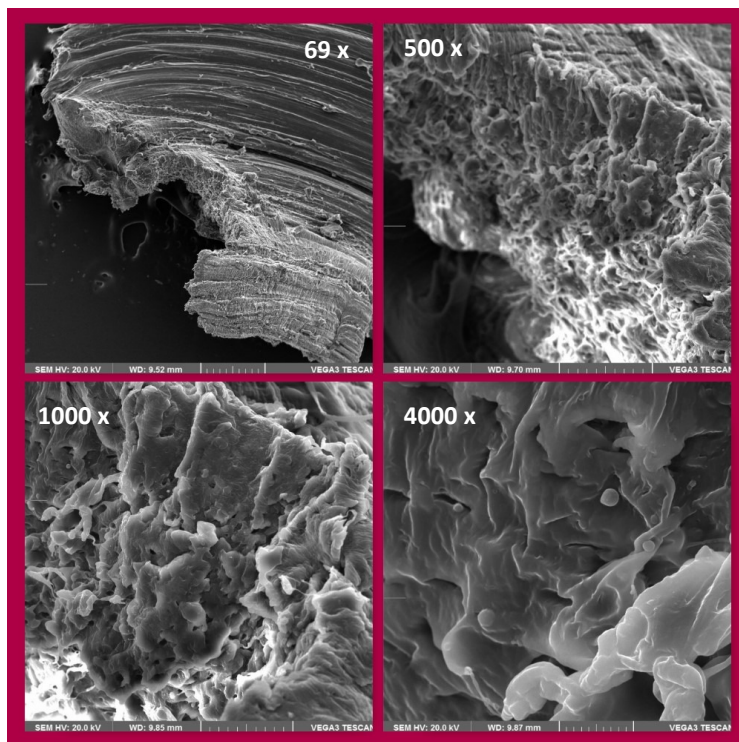
Na mikrografijama PCL/PLA mješavine s 30 % PCL polimera u PLA matrici vidljiva je nepravilna površina loma i velike sferne čestice PCL-a kao rezultat slabe adhezije između PCL i PLA polimera, slika 61. Čestice PCL-a koje se uočavaju kod mješavine PCL/PLA 30/70 predstavljaju slaba mjesta u strukturi i rezultiraju lokalnom koncentracijom naprezanja što rezultira slabijim svojstvima. Na mikrografiji površine loma PCL/PLA mješavine sastava 50/50, slika 62. vidljiva je ko-kontinuirana morfologija PCL i PLA polimera i slaba adhezija između nemješljivih polimera odnosno mjesto odvajanja na međupovršini PCL/PLA (oznaka na slici).

Na mikrografiji površine loma mješavine PCL/PLA 70/30 (slika 63.) jasno su vidljive jednoliko raspodjeljene sferne čestice PLA, veličine oko 4 mikrona u PCL matrici što je posljedica slabe adhezije na međupovršini PCL/PLA i faznog odvajanja PLA polimera. Također su vidljive i šupljine koje su nastale uslijed uklanjanja dispergiranih PLA čestica koje su izdužene u smjeru istezanja.

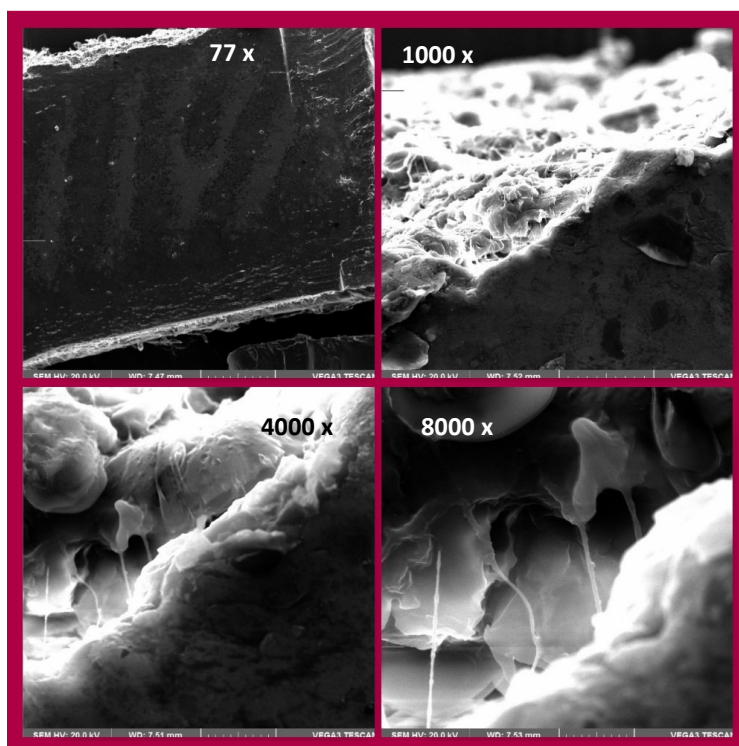
Za mješavine PCL/PLA evidentno je da sferne čestice PCL rastu s porastom količine PCL-a. Općenito je utvrđeno da u mješavinama nemješljivih polimera kao što su PLLA i PCL dolazi do makrofazne separacije komponenata koje su posljedica razlika parametara topljivosti. [63] Fazno odvajanje dramatično utječe na mehanička svojstva mješavina.



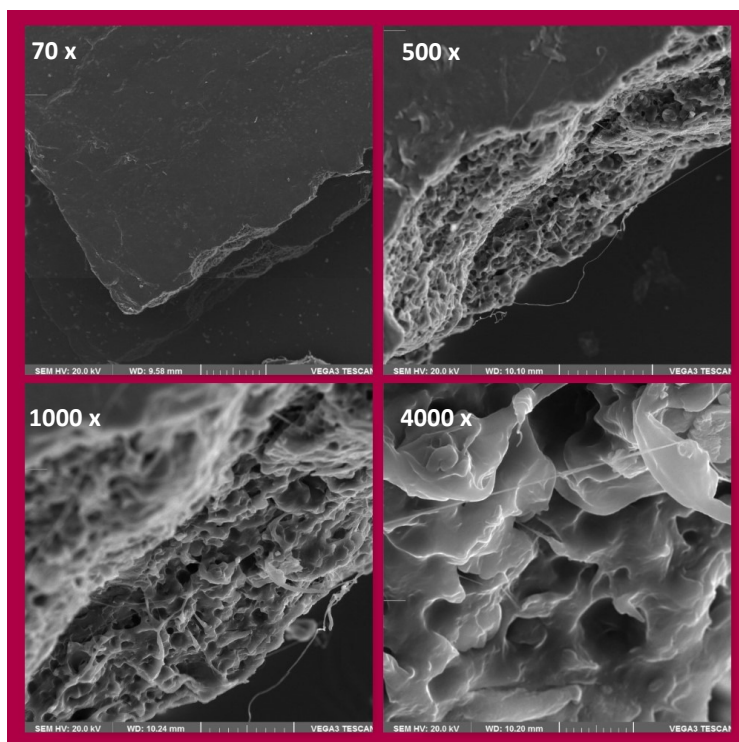
Slika 64. SEM mikrografije površine loma mješavine PCL/BW/PLA 0/5/100 pri različitim povećanjima



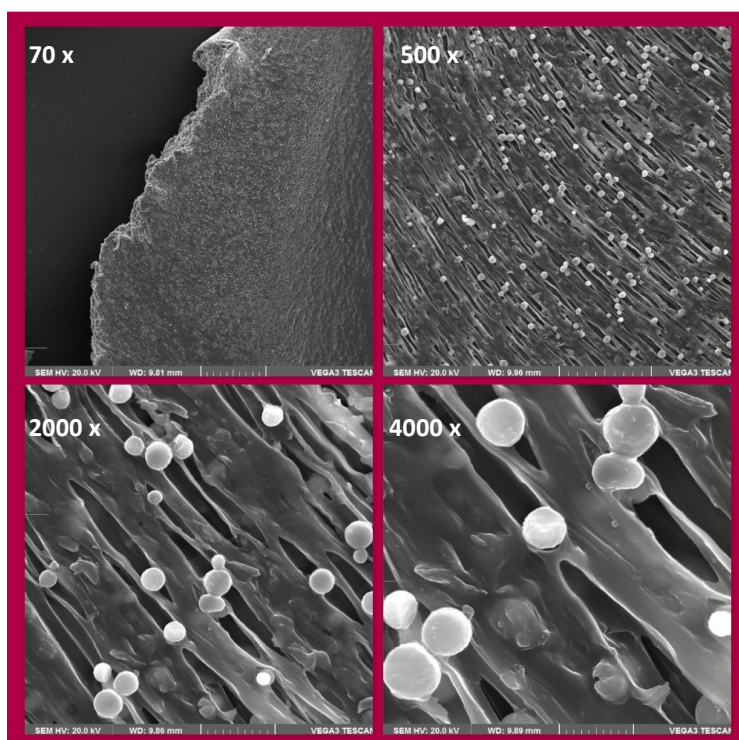
Slika 65. SEM mikrografije površine loma za mješavinu PCL/BW/PLA 100/5/0



Slika 66. SEM mikrografije površine loma mješavine PCL/BW/PLA 30/5/70 pri različitim povećanjima



Slika 67. SEM mikorografije površine loma mješavine PCL/BW/PLA 50/5/50 pri različitim povećanjima



Slika 68. SEM mikorografije površine loma za mješavinu PCL/BW/PLA 70/5/30

Na mikrografijama PCL/BW/PLA mješavina, slika 64.-68. vidljiva je nešto finija morfologija čestica u odnosu na PCL/PLA mješavine. To je osobito vidljivo na slici 67., gdje se u odnosu na PCL/PLA mješavinu uočava manji broj PCL sfernih čestica. Dobiveni rezultat ukazuje na kompatibilizirajući učinak BW voska, osobito pri manjem udjelu PCL-a.

5. ZAKLJUČAK

- Visoka vrijednost kontaktnog kuta pčelinjeg voska (BW) s vodom ukazuje na visoku hidrofobnost površine, što je i očekivano s obzirom parafinsku strukturu pčelinjeg voska.
- Porast vrijednosti kontaktnog kuta s vodom u PCL/BW/PLA mješavinama s 5% BW ukazuje na preferirano smještanje BW faze na površini, što je posljedica niske slobodne površinske energije pčelinjeg voska.
- Parametri adhezije ukazuju na mogućnost uspostavljanja jačih interakcija pčelinjeg voska s PCL u odnosu na PLA polimer.
- Dodatkom PCL-a u PLA polimer povećava se rastezljivost i žilavost, a smanjuje krutost PLA.
- Dodatak 5 % BW značajnije utječe na svojstva PLA polimera u odnosu na PCL. Dodatkom BW značajno se smanjuju prekidna čvrstoća i modul elastičnosti PLA te se može zaključiti kako BW ima plastificirajući učinak na krtu PLA komponentu.
- DSC analiza ukazuje na značajniji utjecaj BW voska na PLA fazu, u kojoj djeluje kao plastifikator i što rezultira sniženjem stupnja kristalnosti u odnosu na ishodni PLA i PCL/PLA mješavinu.
- PCL i PLA su međusobno nemješljivi polimeri na što upućuju dva stupnja razgradnje PCL/PLA mješavina određena TGA analizom.
- Dodatak PCL-a u PLA polimer povećava toplinsku stabilnost PLA s obzirom da se temperatura početka razgradnje PLA u PCL/PLA mješavinama povećanjem udjela PCL-a pomiče prema višim vrijednostima.
- Dodatkom BW u PCL/PLA mješavinu s većim udjelom PLA nestaju dva razgradna stupnja BW i PLA i javlja se samo jedan stupanj razgradnje, što ukazuje na značajne interakcije između BW i PLA.
- Dodatak 5% BW u PCL/PLA mješavinama pokazuje kompatibilizirajući učinak, budući da gruba morfologija PCL/PLA mješavina dodatkom BW postaje finija.

6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

PLA – polilaktid ili poli(laktidna kiselina)

PCL – polikaprolakton

BW – pčelinji vosak

DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija

TGA – termogravimetrijska analiza

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

PE – polietilen

PP – polipropilen

PS – polistiren

PPO – poli(fenilen oksid)

PC - polikarbonat

ABS – akrilonitril-butadien-stiren

SAN – stiren-akrilonitril

PA – poliamid

EPDM – etilen-propilen-dienska guma

HIPS – polistiren visoke žilavosti

PET – poli(etilen-tereftalat)

PBS – poli(butilen-sukcinat)

PBSA – poli(butilen-sukcinat-adipat)

PGA – poli(glikolna kiselina)

PHA – polihidroksialkanoat

PVA – poli(vinil-alkohol)

PVAc – poli(vinil-acetat)

PLLA – poli(L-laktid)

PDLA – poli(D-laktid)

PDLLA – poli(DL-laktid)

UHV – ultra-visoki vakuum

T – temperatura (°C)

p – tlak (Pa)

ρ – gustoća (g/cm³)

m – masa (g)

MFR – brzina protjecanja kapljavine, eng. *melt flow rate* (g/10 min)

θ - kontaktni kut ($^{\circ}$)
 γ – ukupna slobodna površinska energija (mJ m^{-2})
 γ^d – disperzijska komponenta slobodne površinske energije (mJ m^{-2})
 γ^p – polarna komponenta slobodne površinske energije (mJ m^{-2})
 γ_{12} (γ_{sl}) – slobodna međupovršinska energija (mJ m^{-2})
 W_C – rad kohezije (mJ m^{-2})
 W_A (W_{12}) – rad adhezije (mJ m^{-2})
 S – koeficijent razlijevanja (mJ m^{-2})
 l – duljina epruvete (mm)
 A – površina (mm^2)
 F – sila (N)
 σ_H – granica proporcionalnosti
 σ_e – granica elastičnosti (N mm^{-2})
 σ_y – granica razvlačenja (vlačna čvrstoća) (N mm^{-2})
 ϵ_y – vlačno istezanje (%)
 σ_b – prekidna čvrstoća (N mm^{-2})
 ϵ_b – prekidno istezanje (%)
 W – rad (Nm)
 E – Youngov modul elastičnosti (N mm^{-2})
 T_g – staklište ($^{\circ}\text{C}$)
 T_m – temperatura taljenja ($^{\circ}\text{C}$)
 ΔH_m – entalpija taljenja (J g^{-1})
 T_{cc} – temperatura hladne kristalizacije ($^{\circ}\text{C}$)
 ΔH_{cc} – entalpija hladne kristalizacije (J g^{-1})
 T_c – temperatura kristalizacije ($^{\circ}\text{C}$)
 ΔH_c – entalpija kristalizacije (J g^{-1})
 χ_c – udio kristalnosti (%)
 T_{onset} – temperatura početka razgradnje ($^{\circ}\text{C}$)
 T_{max} – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ($^{\circ}\text{C}$)
 T_{end} – temperatura kraja razgradnje ($^{\circ}\text{C}$)

7. LITERATURA

- [1] B. Imre, B. Pukánszky, Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends, *European Polymer Journal* **49** (2013) 1215 – 1233.
- [2] A.K. Mattaa, Dr.R. Umamaheswara Raob , Dr.K.N.S. Sumana,b, Dr.V. Rambabu, Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends, *Procedia Materials Science* **6** (2014) 1266 – 1270.
- [3] K. Chavalitpanyaa , S. Phattanarudee, Poly(lactic acid)/Polycaprolactone Blends Compatibilized with Block Copolymer, *Energy Procedia* **34** (2013) 542 – 548.
- [4] 03_chapters POLYMER BLENDS (pristup: 16.4.2016.)
- [5] L. Robeson, Historical Perspective of Advances in the Science and Technology of Polymer Blends, *Polymers* **6**, (2014) 1251-1265.
- [6] Dr. sc. E. Govorčin Bajsić, Polimerne mješavine (interna skripta), Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Zagreb, 2012.
- [7] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
- [8] Dr. sc. S. Lučić Blagojević, Inženjerstvo površina (interna skripta), Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala
- [9] <http://www.crayvalley.com/images/default-album/compatibilization-polymer-polymer.jpg?sfvrsn=0> (pristup: 16.4.2016.)
- [10] C. Harrats, G. Groeninckx, Reactive processing of polymer blend using reactive compatibilization and dynamic crosslinking: Phase morphology control and microstructure – property relations, *Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules* 155-199, © 2004 Kulwer Academic Publishers, the Netherlands
- [11] <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra01655j#!divAbstract> (pristup: 29.4.2016.)
- [12] <http://epubl.ltu.se/1653-0187/2008/060/LTU-PB-EX-08060-SE.pdf> (pristup: 29.4.2016.)
- [13] B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, Biodegradable Polymers, *InTech* (2013) 141-145.
- [14] V. Jarm, Nazivlje za biosrodne polimere i njihovu primjenu (Preporuke IUPAC 2012.), *Kem. Ind.* **63** (11-12) 411 –432 (2014).
- [15] L. Shen, J. Haufe, M. K. Patel, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, PRO-BIP 2009, Utrecht, lipanj 2009.
- [16] <http://nptel.ac.in/courses/116102006/module6/chapter%206.1.html> (pristup: 1.5.2016.)
- [17] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair, R. P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology* **101** (2010) 8493–8501.
- [18] http://www.bioplasticsmagazine.com/bioplasticsmagazine-wAssets/img/online-archiv/201303/pla_depolymerization_fig_4.jpg (pristup: 1.5.2016.)
- [19] https://www.123rf.com/photo_24396745_polylactic-acid-pla-poly lactide-bioplactic-chemical-structure-compostable-polymer-used-in-medical-im.html (pristup: 2.5.2016.)
- [20] M. Savioli Lopesa, A. L. Jardimib, R. Maciel Filhoa, Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications, *Procedia Engineering* **42** (2012) 1402 – 1413.
- [21] <http://www.promotional-items.com.au/products/eco-friendly/pla-products/> (pristup: 2.5.2016.)
- [22] <http://www.bio-plastics.org/en/information--knowledge-a-market-know-how/bioplactic-types/polycaprolactones> (pristup: 2.5.2016.)

- [23] M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher, The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century, *Progress in Polymer Science* (2010) 35(2010) 1217-1256.
- [24] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3136871/> (pristup: 2.5.2016.)
- [25] <http://www.aidic.it/isis18/webpapers/134Alp.pdf> (2.5.2016.)
- [26] <http://www.designinsite.dk/htmsider/m0954.htm> (2.5.2016.)
- [27] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fc/Pcl_synthesis.png (2.5.2016.)
- [28] <http://www.wired.co.uk/news/archive/2015-04/29/3d-printed-airway-splint> (5.5.2016.)
- [29] N. Sučić, Prirodne i patvorene podloge za pčelinji vosak, *Polimeri* **35** (2014) 1-2.
- [30] <https://s-media-cache.ak0.pinimg.com/236x/ac/08/e9/ac08e9362bb5f856e79e0d186fbf10cd.jpg> (14.4.2016.)
- [31] <http://www.pcelarstvo.hr/index.php/proizvodi/proizvodi-pcela/11-pcelinji-vosak> (6.4.2016.)
- [32] http://www.istp.sk/clanok/1491/clanky_ilustracie/1491-articleheadline.jpg (14.4.2016.)
- [33] S. Bogdanov, Beeswax: Uses and Trade, *The Beeswax Book*, Chapter 1, Bee Product Science, September 2009 1, 1-16. www.bee-hexagon.net (pristup: 14.4.2016.)
- [34] <http://www.sequimbeefarm.com/images/beeswax02.jpg> (6.4.2016.)
- [35] <http://www.agroklub.com/pcelarstvo/pcelinji-proizvodi-vosak/2755/> (14.4.2016.)
- [36] <http://www.beeswaxco.com/beeswax-facts.php> (pristup: 6.4.2016.)
- [37] http://cdn.honeyvillecolorado.com/images/uploads/category_37.jpg (pristup: 14.4.2016.)
- [38] upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/ec/Beeswax_foundation.jpg (pristup: 14.4.2016.)
- [39] <http://www.crossaranch.com/images/allProducts.jpg> (pristup: 14.4.2016.)
- [40] https://london.shoplocalnow.ca/files/products/20131212171816_beeswaxhoneysoap.jpg (pristup: 14.4.2016.)
- [41] <http://www.onegoodthingbyjillee.com/2013/12/21-brilliant-benefits-of-beeswax.html> (pristup: 14.4.2016.)
- [42] <http://www.touristinformationcentres.net/webshop/images/webshop/112/product/large/Beeswax--Polish.jpg> (pristup: 14.4.2016.)
- [43] Dr. sc. M. Leskovic, Površine i međupovršine - Koloidni sustavi, predavanje iz kolegija Formulacijsko inženjerstvo, studij: Kemijsko inženjerstvo, FKIT, akad. god. 2013./2014.
- [44] Dr. sc. S. Lučić Blagojević, Adhezija i adhezijski proizvodi (predavanja), FKIT, akad. god. 2015./2016.
- [45] <http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/61126/=c9615ada612b01b0b04ca98321a14fb5.jpg?revision=1> (pristup: 6.5.2016.)
- [46] Dr. sc. M. Leskovic, Karakterizacija površine, predavanje iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, akad. god. 2010./2011.
- [47] <https://encantalavida.wikispaces.com/file/view/Adhesion-Cohesion.jpg/429061752/Adhesion-Cohesion.jpg> (pristup: 7.5.2016.)
- [48] SY. Hobbs, MEJ. Dekkers, VH. Watkins, *Polymer* (1988) 29:1598
- [49] S. Steinmann, W. Gronski, Ch. Friedrich, *Polymer* **43** (2002) str. 4467-4477.

- [50] Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Katalog opreme, Zagreb (2007).
- [51] Dr. sc. E. Govorčin Bajsić, Toplinska analiza, predavanje iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, FKIT
- [52] Dr. sc. E. Govorčin Bajsić, Termogravimetrijska analiza, predavanje iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, FKIT
- [53] http://www.linseis.com/uploads/RTEmagicC_Linseis_thermal_balance.jpg.jpg (pristup: 12.3.2016.)
- [54] https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena_oprema#SEM Tescan Vega 3 (pristup: 17.5.2016.)
- [55] L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, FSB, Zagreb, 2014.
- [56] <http://e-skola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori132.htm> (pristup: 17.5.2016.)
- [57] <http://li155-94.members.linode.com/myscope/sem/practice/principles/layout.php> (pristup: 17.5.2016.)
- [58] http://antsceramics.com/files/images/Thermal-Analysis-Platinum-Pans_1.jpg (pristup: 21.6.2016.)
- [59] R. Blažić, A. Ressler, D. Žagar, *In vitro* enzimski razgradnja poli(ϵ -kaprolaktona) i PCL/GEL mješavine za biomedicinsku primjenu, FKIT, Zagreb, 2015.
- [60] D. Hutmacher, B. M. Hürzeler: A Review of Material Properties of Biodegradable and Bioresorbable Polymers and Devices for GTR and GBR Applications, *The International journal of oral & maxillofacial implants*, 11(5), (1996), 667-678.
- [61] D. Newman, E. Laredo, A. Bello, A. Grillo, J.L. Feijoo, A.J. Muller, *Macromolecules*, 42, (2009) 5219-5225.
- [62] F. Sakai, K. Nishikawa, Y. Inoue, K. Yazawa, *Macromolecules*, 42 (2009) 8335-8342.
- [63] M. Todo i T. Takayama, Fracture Mechanisms of Biodegradable PLA and PLA/PCL Blends u *Biomaterials - Physics and Chemistry*, Ed. Rosario Pignatello, InTech, November 2011, 376-394.

8. ŽIVOTOPIS

Katarina Mužina rođena je 31. ožujka 1993. godine u Zagrebu, gdje se i školovala. Nakon završene Osnovne škole Prečko, upisala je XVI. gimnaziju u Zagrebu (jezična gimnazija). Maturira 2011. godine te ostvaruje pravo izravnog upisa na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo.

Stručnu praksu odradila je u Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo, na Odjelu za predmete opće uporabe. Završni rad radila je na Zavodu za analitičku kemiju pod vodstvom mentorice izv. prof. dr. sc. Dragane Mutavdžić Pavlović. Tema završnog rada bila je *Sorpcija farmaceutika na bentonite*. Završni rad obranila je 16. rujna 2014. Diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul *Kemijsko procesno inženjerstvo* upisala je 2014. godine.

Na temelju prosjeka ocjena, sedam godina primala je stipendiju Grada Zagreba. Dobila je nagradu za najbolju studenticu na godini za prve dvije godine preddiplomskog studija, te nagradu za najbolju studenticu preddiplomskog studija Kemijsko inženjerstvo na kraju treće godine studija. Dobitnica je Rektorove nagrade za akademsku godinu 2015./2016. za individualni znanstveni rad *Utjecaj molekulskih međudjelovanja smjesnih polimernih aditiva na viskoznost sintetskih motornih ulja*, koji je radila u suradnji s kolegicom Mirnom Vujnović pod mentorstvom prof. dr. sc. Ante Jukića. Sudjelovala je na V. simpoziju o kemiji i tehnologiji makromolekula u Zagrebu, 14. lipnja 2016., te na međunarodnom znanstveno-stručnom skupu 16. Ružičkini dani od 21. do 23. rujna 2016. u Vukovaru.

Služi se engleskim i njemačkim jezikom u govoru i pismu, a poznaje i osnove talijanskog i latinskog jezika. 2011. godine položila je ispit za DSD diplomu (*Deutsches Sprachdiplom*), stupanj C1.