

UV razgradnja PP/PCL/nTiO₂ mješavina

Katić, Robert

Undergraduate thesis / Završni 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:149:185724>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-04**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Robert Katić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Robert Katić

UV RAZGRADNJA PP/PCL/nTIO₂ MJEŠAVINA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: **prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT**

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Prof.dr.sc. Zlata Hrnjak Murgić, FKIT

Prof.dr.sc. Veljko Filipan, FKIT

Zagreb, rujan 2016.

Zahvala:

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Emi Govočin Bajsić koja mi je pomogla svojim savjetima pri izradi ovog završnog rada, i što je uvijek imala strpljenja i vremena za moje upite.

Također, zahvaljujem se svojim prijateljima i djevojci, koji su uvijek bili uz mene i bez kojih cijeli ovaj tijek mog studiranja ne bi prošao tako lako.

Posebnu zahvalnost iskazujem cijeloj svojoj obitelji koja me je uvijek podržavala i upućivala na pravi put.

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

SAŽETAK

Modifikacijom nerazgradivih sintetskih polimera s biorazgradivim polimerima dobivaju se polimerni materijali prihvatljivi za okoliš. Najveći problem pri modifikaciji nerazgradivih polimera s biorazgradivim polimerima je kompatibilnost polimera u njihovoj mješavini.

U cilju istraživanja procesa starenja PP/PCL mješavina bez i s dodatkom punila $n\text{TiO}_2$ djelovanjem UV zračenja, uzorci mješavina podvrgnuti su ubrzanom starenju primjenom laboratorijske UV lampe (Suntest Heraeus Suntest CPS) pri čemu su praćene promjene dinamičko mehaničkih svojstava i faznih prijelaza.

Čisti polimeri, PP/PCL i PP/PCL/ $n\text{TiO}_2$ mješavine priređeni su taljenjem u ekstruderu, a uzorci za mjerenje dobiveni su prešanjem na hidrauličkoj preši. Budući da je proces starenja izuzetno složen, za dobivanje što jasnije slike o svim procesima koji se odvijaju u mješavinama korištene su tehnike dinamičke mehaničke analize (DMA) za praćenje promjena dinamičkih mehaničkih svojstava i diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) za karakterizaciju toplinskih svojstava materijala.

Dobiveni rezultati pokazuju da čestice $n\text{TiO}_2$ kao punila u PP/PCL mješavinama imaju fotokatalitičko djelovanje i pospješuju fotooksidacijske procese nakon UV zračenja. Proces fotooksidacije mogu izazvati pucanje lanca polimera i umreživanje i zbog toga fotokatalitičku razgradnju polimera.

Ključne riječi:

Polipropilen, polikaprolakton, polimerne mješavine, UV zračenje, fotooksidativna razgradnja

ABSTRACT

A modification of nonbiodegradable synthetic polymers with a biodegradable polymer producing environmentally friendly polymers. The main problem in modification of nonbiodegradable synthetic polymers with biodegradable polymers is compatibility between polymers mixtures with different properties.

In order to investigate the aging process of PP/PCL blends without and with nTiO₂ filler with UV irradiation samples were subjected to accelerated aging using a low-pressure mercury lamp unit (Suntest Heraeus Suntest CPS xenon light lamp) the changes of dynamic mechanical properties and phase transitions were investigated.

The neat polymers, PP/PCL and PP/PCL/nTiO₂ polymer blends were prepared by melt compounding with a twin screw extruder, the granules of the blends were compression moulding in hydraulic press. Because the aging process is extremely complex, to obtain a clearer picture of all processes that occur in the blends the technique of dynamic mechanical analysis (DMA) are used to determine the changes of dynamic mechanical properties and change of thermal properties was monitored using differential scanning calorimetry (DSC).

The obtained results show that the particles of nTiO₂ as filler in PP/PCL blends have the photocatalytic property and improves the photocatalytic degradation after UV irradiation. Furthermore, photodegradation process might occur through chain scission reactions, crosslinking and consequently photocatalytic degradation of polymers.

Key words:

polypropylene, polycaprolactone, polymer blends, UV irradiation, photooxidation degradation

SADRŽAJ

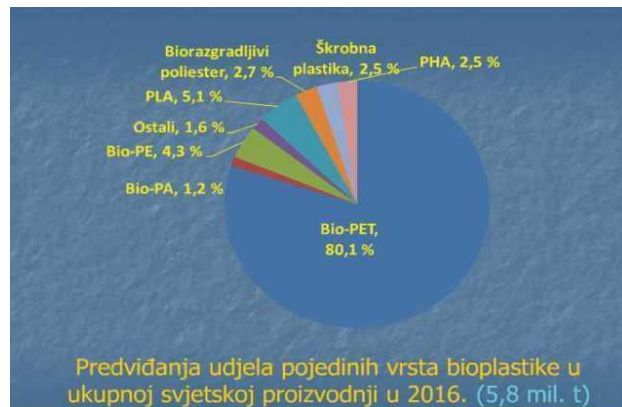
| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 3 |
| 2.1 Razgradnja i biorazgradnja općenito | 3 |
| 2.2. Biorazgradnja i biorazgradivi polimeri | 3 |
| 2.3. Fotorazgradnja | 7 |
| 2.3.1. Mehanizam fotorazgradnje..... | 7 |
| 2.4. Bioplastika | 8 |
| 2.4.1. Polikaprolakton, PCL..... | 9 |
| 2.4.2. Polipropilen, PP..... | 10 |
| 2.4.3. Polimerni kompoziti..... | 11 |
| 2.4.3.1. Biorazgradivi polimerni kompoziti..... | 13 |
| 2.4.3.2. Nanomaterijali..... | 14 |
| 2.4.3.3. Titanij dioksid , TiO ₂ | 15 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 17 |
| 3.1. Priprava PP/PCL mješavina bez i s dodatkom nTiO₂ | 17 |
| 3.2. Tehnike karakterizacije | 19 |
| 3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)..... | 19 |
| 3.2.2. Dinamičko-mehanička analiza (DMA)..... | 19 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 20 |
| 4.1. Karakterizacija PP/PCL mješavina prije i nakon UV zračenja tehnikom dinamičko mehaničke analize (DMA) | 20 |
| 4.2. Karakterizacija PP/PCL mješavina prije i nakon UV zračenja tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) | 26 |
| 5. ZAKLJUČAK | 32 |
| 6. LITERATURA | 33 |

1. UVOD

Kao rezultat recesije 2008. godine, proizvodnja plastike kontinuirano raste i tako u 2010. godine dostiže vrijednost od 265 milijuna tona diljem svijeta i 57 milijuna tona u Europi [1]. Iste godine u Europi se 46.4 milijuna tona plastike koristilo kao proizvod različite namjene, otprilike 40% su kratko živući proizvodi, uglavnom namijenjeni pakiranju, što rezultira u 24.7 milijuna tona otpada nakon korištenja [1]. Povećana prisutnost plastičnog otpada u okolišu predstavlja veliki problem zbog emisije štetnih tvari kao npr. dioksina. 2009. godine, po prvi put u Europi, količina iskorištene otpadne plastike prelazi količinu koja ide na odlagališta. Takav dobar trend se nastavlja i u sljedećoj godini kada se 6 milijuna tona reciklira, 8.3 milijuna tona pretvara u energiju i 10.4 milijuna tona odlaže [1]. Za uporabu određenih otpadnih tokova, kompostiranje se pokazalo kao najbolja metoda [2], i tako biorazgradivi i kompostabilni polimeri također nalaze svoju primjenu u različitim područjima.

Slično ostalim industrijskim područjima, industrija plastike počela je tražiti alternativne izvore sirovina i velik je interes pokazan prema prirodnim i obnovljivim izvorima. Polimeri na bio osnovi, tj. polimeri proizvedeni iz obnovljivih sirovina, biomasa općenito, mogli bi zamijeniti fosilne izvore što je dobro s gledišta zaštite okoliša jer se smanjuje emisija ugljikovog dioksida u okoliš.

„Biopolimer“ je polimer koji ima osnovu na obnovljivoj sirovini (biopolimer) ili biorazgradivoj (biorazgradivi polimeri) ili oboje. Potencijal biorazgradivih polimera uočen je davno, a danas je posebno zanimljiv, jer bi biorazgradivi polimeri mogli zamijeniti petrokemijske proizvode u budućnosti. Tu se mora uzeti u obzir i briga za okoliš te trend tržišta, budući da će s porastom cijene nafte i konvencionalni polimeri biti sve skuplji i skuplji. Očekivanja potrošača se također ne mogu zanemariti, budući da mnogi gledaju utjecaj proizvoda na okoliš. Omjer biorazgradivih polimera u odnosu na nerazgradive polimere na bio osnovi je u znatnom porastu [3]. Jedan od razloga bi mogla biti znatna promjena u zakonodavstvu koje se odnosi na kompostabilne proizvode. No dugoročna predviđanja pretpostavljaju dominaciju nerazgradive bio-plastike.



Slika 1. Bio-plastika u 2016.

Važnost polimera na bio osnovi i biorazgradivih polimera u proizvodnji plastike mogla bi se povećati u budućnosti kako se tehnologija proizvodnje poboljšava i postaje isplativija. Prema različitim procjenama, ljudi troše manje od 4% svjetske biomase. Većina je povezana s prehranom, dok se samo djelić odnosi na kemijske primjene i proizvodnju plastike što ukazuje da postoji velik prostor za napredak.

Bio-polimeri imaju veliki potencijal i prednosti, ali posjeduju i neke nedostatke. Unatoč povećanju kapaciteta proizvodnje, još uvijek je dosta skupa kad se uspoređi s uobičajenim polimerima i također pokazuju lošija svojstva, odnosno ponekad ne zadovoljavaju kriterije potrošača. Kao posljedica, biopolimeri moraju često biti modificirani kako bi zadovoljavali očekivanja tržišta.

Da se iskoristi potencijal biopolimera i da se probiju na tržište, struktura biopolimera mora biti znatno poboljšana. Modifikacija tih materijala je u fokusu znanstvenih istraživanja. Jedna od boljih, bržih i jeftinijih metoda je miješanje polimera kako bi se modificirala svojstva polimera.

2. OPĆI DIO

2.1. Razgradnja i biorazgradnja općenito

Svaki polimer se donekle razgrađuje u određenom vremenu, ovisno o uvjetima okoliša. Prema standardu (CEN /TR 15932:2010), polimeri su razgradivi ako razgradnja rezultira u smanjenju molekulske mase pucanjem veza i ide do kraja, npr. krajnji produkti su smjese i biomase male molekulske mase. Ne gleda se mehanizam pucanja veza niti okolišni utjecaji krajnjih proizvoda.

Čimbenici koji utječu na proces razgradnje su fizikalna i kemijska svojstva, površinski uvjeti, stupanj kristaliničnosti, struktura (utječe na brzinu razgradnje) i molekulska masa.

U biorazgradivim polimerima pucanje veza uzrokovano je staničnom aktivnošću, tako da je to enzimatski proces, potaknut fizikalno kemijskim procesima. Dva tipa procesa, npr. fizikalni i enzimatski, ne mogu biti istaknuti ili/i razdvojeni, njihovim simultanim djelovanjem dolazi do kompletne razgradnje polimera.

Biorazgradnja nije uvijek dobra, iako može imati prednosti i trebala bi biti korištena za određeni plastični otpad, npr. pakiranje hrane ili agrokultura. No, pažnja mora biti usmjerena na selektivnom prikupljanju i pravilnom odjeljivanju otpada jer je to osnovni uvjet njihove uspješne uporabe.

2.2. Biorazgradnja i biorazgradivi polimeri

Predviđanja vezana za iscrpljivanje fosilnih sirovina i brzi rast volumena komunalnog plastičnog otpada rezultirali su velikom osviještenošću potrošača iz čega su proizašli strogi zakoni i regulative vezane za gospodarenje plastičnim otpadom. Kao jedna od mogućnosti, u zadnjim desetljećima XX. stoljeća intenzivirana su istraživanja biološki razgradivih polimernih materijala.

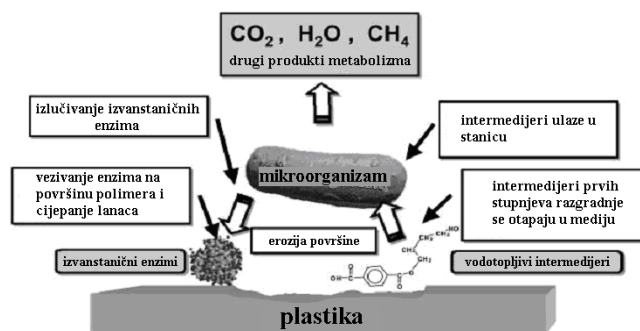
Biorazgradivi polimerni materijali ili biorazgradiva plastika ("eko-plastika") definira se kao plastika koja ima čvrstoću i druga svojstva slična konvencionalnoj plastici, a nije biorazgradiva tijekom uporabe [4]. Nakon uporabe razgrađuju se djelovanjem mikroorganizama na netoksične niskomolekulne spojeve (H_2O , CO_2 , CH_4 itd.) i biomasu [4]. Takva biorazgradnja može se odvijati u okolišu, što uključuje tlo, mora, rijeke, jezera te ljudsko i životinjsko tijelo. U literaturi se često pronalazi da se polimeri koji "zahtijevaju" enzime mikroorganizama za hidrolitičku ili oksidacijsku razgradnju smatraju biorazgradivim polimerima [4]. Pojedini znanstvenici inzistiraju da se pojam biorazgradivo koristi jedino za

polimere koji su razvijeni u svrhu zaštite okoliša od nerazgradivog plastičnog otpada, a polimeri koji se primjenjuju u medicini nazivaju resorbirajućim ili apsorbirajućim [4]. Nadalje, pojam biorazgradivo koristi se često, budući da se kao takav ustalio u svijetu biomaterijala, za polimere koji se razgrađuju neenzimskom hidrolizom. Kako bi se uskladile različite definicije Američko društvo za testiranje i materijale (ASTM) razvilo je definicije za razgradive, biorazgradivo, fotorazgradive, hidrolitički razgradive i oksidacijski razgradive polimere. Ove definicije najčešće se mogu pronaći u sljedećem obliku ili su pak neznatno izmijenjene:

- *razgradiv polimer*: polimer koji podliježe značajnoj promjeni kemijske strukture djelovanjem određenih uvjeta u okolišu. Posljedica toga je promjena nekih svojstava koja se mogu odrediti standardnim metodama testiranja polimernih materijala
- *biorazgradiv polimer*: razgradiv polimer kod kojeg se razgradnja odvija djelovanjem mikroorganizama kao što su bakterije, gljivice i alge
- *fotorazgradiv polimer*: razgradiv polimer kod kojeg se razgradnja odvija djelovanjem prirodnog svjetla
- *hidrolitički razgradiv polimer*: razgradiv polimer kod kojeg se razgradnja odvija hidrolizom
- *oksidacijski razgradiv polimer*: razgradiv polimer kod kojeg se razgradnja odvija oksidacijom [5].

Može se uočiti da ove definicije ne daju informacije o stupnjevima razgradnje već samo ukazuju na proces kojim se potakla razgradnja. Ovakve definicije nisu prihvaćene od strane ljudi koji sprovode zakone i razne regulative vezane za okoliš. Naime, potrebno je raznim metodama dokazati netoksičnost konačnih produkata razgradnje ako razgradnja nije bila potpuna, odnosno ako se polimer nije razgradio do ugljikovog dioksida i/ili metana (aerobna ili anaerobna razgradnja), vode i biomase [5].

Mikroorganizmi imaju glavnu ulogu u biorazgradnji polimernih materijala, ali se ta biorazgradnja ne odvija na jednostavan način. Zbog veličine polimernih molekula, ali i zbog netopljivosti u vodi (većinom), mikroorganizmi ne mogu unijeti polimerni materijal u stanicu gdje se odvija većina biokemijskih procesa. Zato mikroorganizmi moraju izlučiti izvanstanične (ekstracelularne) enzime koji depolimeriziraju polimer izvan stanice (slika 2) [6].



Slika 2. Biorazgradnja polimera uz pomoć mikroorganizama[6].

Razgradnja biorazgradivih polimera može se odvijati kidanjem primarnih ili sekundarnih veza [4]. Na brzinu biorazgradnje polimera utječe nekoliko čimbenika: molekulska masa, kemijska struktura, stereoizomerija, ravnoteža između hidrofilnosti i hidrofobnosti, pokretljivost lanaca, kristalnost itd. Na slici 3 prikazani su različiti mehanizmi razgradnje biorazgradljivih biorazgradivih polimera, a među njima i depolimerizacija.



Slika 3. Mehanizmi razgradnje polimera

Posljedica kidanja veza je smanjivanje molekulske mase polimera i stvaranja vodotopljivih intermedijera koji se mogu unijeti u mikroorganizam i ući u neki od njegovih kataboličkih puteva. Izvanstanični enzimi su veliki i ne mogu prodrijeti duboko u polimerni materijal pa djeluju samo na površini polimera. Zbog svega navedenog biorazgradnja polimernih materijala je najčešće proces površinske erozije. Uz smanjivanje duljine polimernih lanaca djelovanjem enzima, mogu se odvijati i nebiotički kemijski ili fizikalni procesi (paralelno s biorazgradnjom ili kao prvi stupanj razgradnje). U ove nebiotičke procese ubrajaju se hidroliza, toplinska razgradnja, oksidacija i cijepanje polimernih lanaca

radijacijom (fotorazgradnja) itd. [6]. Spomenuti razgradni procesi međusobno su povezani kao što je prikazano na slici 4 [5].



Slika 4. Međusobna povezanost razgradnih procesa polimernih materijala u okolišu⁶

Zbog koegzistiranja biotičkih i nebiotičkih procesa cijeli mehanizam polimerne razgradnje može se nazvati okolišna razgradnja [6].

Komercijalno dostupni biorazgradivi polimeri mogu se ovisno o podrijetlu podijeliti u četiri grupe:

- polimeri izolirani iz biomase (iz poljoprivrednih kultura)
- polimeri dobiveni mikrobnim djelovanjem (intracelularni i ekstracelularni polimeri)
- sintetski polimeri dobiveni iz monomera porijeklom iz poljoprivrednih kultura
- sintetski polimeri iz petrokemikalija [5].

U polimere izolirane iz biomase spadaju škrob, celuloza, fibroin, keratin, kolagen, kazein itd. Bakterijski polimer odnosno polimer kojeg sintetiziraju bakterije kao intracelularni materijal je poli(3-hidroksibutirat), a ekstracelularni polimeri su različiti bakterijski polisaharidi (pululan, ksantan, glukan itd.). Sintetski polimer koji se dobiva iz monomera porijeklom iz poljoprivrednih kultura je polilaktid dok u grupu sintetskih polimera dobivenih iz petrokemikalija spadaju poli(etilen/butilen/sukcinat/adipat), poli(butilen/sukcinat/tereftalat), poli(butilen/sukcinat/karbonat), polikaprolakton, poli(etilen-sukcinat), poli(vinil-alkohol) itd. [5]. Ovi polimeri najčešće se primjenjuju kao biomedicinski polimeri, što doprinosi poboljšanju medicinskih postupaka i kao okolišno prihvatljivi polimeri. U cilju dobivanja

materijala željenih svojstava dva ili više biorazgradiva polimera mogu se pomiješati ili im se mogu dodati biorazgradljiva omekšavala i/ili punila.

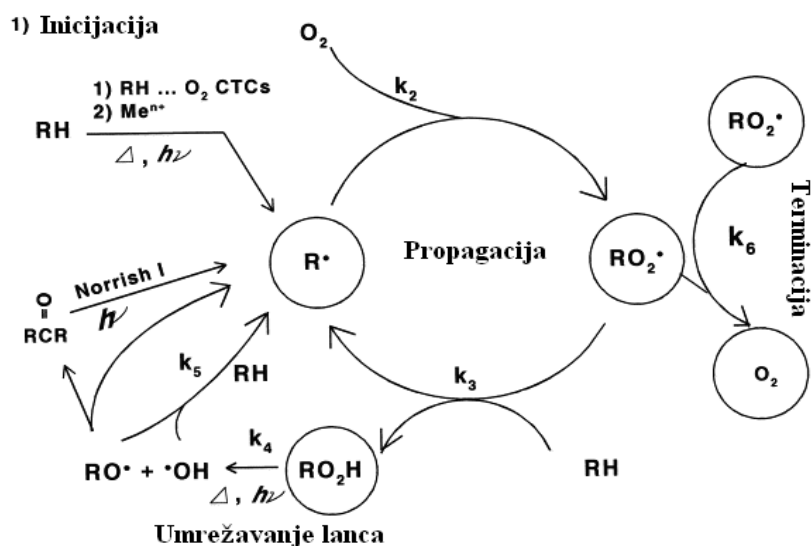
2.3. Fotorazgradnja

Fotorazgradnja je najefikasnija abiotička razgradnja koja se pojavljuje u prirodi. Korišteni su različiti eksperimenti da se testiraju utjecaji izlaganja polimera Suncu. Eksperimenti fotorazgradnje su jeftini i lako se provode, i također se mogu napraviti u laboratoriju izlaganjem UV zračenju.

Većina sintetskih polimera osjetljivi su na razgradnju iniciranu UV zračenjem ili vidljivom svjetlošću. UV zračenje ima dovoljnu energiju da dođe do cijepanja C-C veze. Valna duljina koja se primjenjuje kod zračenja polimera ovisi o vezama i maksimumu razgradnje, tako da je različita za različite polimere. Npr. oko 300 nm je za polietilen (PE) a 370 nm za polipropilen (PP). Fotorazgradnja mijenja fizikalna i optička svojstva polimera. Najštetniji utjecaji su vizualni jer materijal požuti, te gubitak mehaničkih svojstva polimera, promjene u molekulskoj masi i raspodjeli molekulske mase. Kada se PE i PP izlažu Sunčevom UV zračenju, gube elastičnost, mehanička svojstva i prosječnu molekulsku masu.

2.3.1. Mehanizam fotorazgradnje

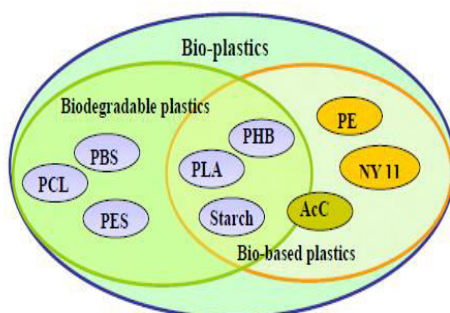
Fotooksidativna razgradnja spada u radikalske oksidativne procese (shema 1) koji se mogu podijeliti na četiri osnovne faze. Prvo u fazi inicijacije dolazi do stvaranja slobodnih radikala. Tijekom fotooksidacije ovi radikali uglavnom nastaju zbog fotolize potaknute jednim od prisutnih kromofora. Nakon inicijacije u fazi propagacije dolazi do reakcije kisika s alkil radikalom i apsorpcije vodika u drugoj fazi propagacije. S fotokemijskog aspekta, hidroperoksidi se mogu razgraditi na alkoksi i hidroksi radikale [7]. Reakcije terminacije spadaju u bimolekularne reakcije, kod kojih u prisutnosti dovoljne količine zraka (što je normalno kod dugotrajne razgradnje polimera) dolazi samo do reakcije dva peroksi radikala.



Shema 1. Autooksidacijski mehanizam razgradnje za gotovo sve polimere (R= lanac polimera, H=najlabilniji vodikov atom, Xo, bilo koji radikal, k=omjer reakcije)

2.4. Bioplastika

Napretkom tehnologije i povećanjem globalne populacije, plastični materijali su pronašli široku primjenu u svakom aspektu života i industrije. Međutim, najkonvencionalnija plastika poput PE, PP, PS, PVC-a i PET-a nisu biorazgradive i njihovo povećano gomilanje u okolini predstavlja prijetnju za planetu. Da bi se riješili ovi problemi proizvodi se plastika s visokim stupnjem razgradnje. Sama riječ "bio- plastika" koristi se pogrešno. Bioplastika se sastoji ili od biorazradive plastike (plastika proizvedena iz fosilnih materijala) ili tzv. bio-osnove plastike (plastike sintetizirane iz biomase ili obnovljivih izvora). Odnos između biorazgradivih polimera i biomase je prikazana na slici 5.

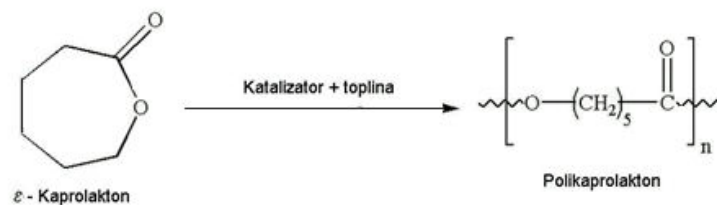


Slika 5. Bio-plastika koja uključuje biorazgradivu plastiku i biomasu

2.4.1. Polikaprolakton, PCL

Polikaprolakton, PCL pripada sintetskim biorazgradivim polimerima. PCL je hidrofobni, kristalasti polimer, kristalnost mu se smanjuje s povećanjem molekulske mase. Dobra topljivost PCL-a, njegova niska temperatura taljenja (59-64°C) i izuzetna kompatibilnost potaknula su opsežna istraživanja za potencijalnu primjenu PCL-a u području biomedicine.

Polikaprolakton se dobiva polimerizacijom neobnavljajućeg sirovog materijala – kao što je sirova nafta, tj. dobiva se polimerizacijom otvaranja prstena („ring-opening“ polimerizacija) ϵ -kopolaktone uz prisutnost katalizatora kao što je kositreni-oktoat, a alkoholi male molekulske mase koriste se za kontrolu molekulske mase polimera (slika 5) [8].



Slika 6. Polimerizacija ϵ -kopolaktone u polikaprolakton

2.4.2. Polipropilen, PP

Polipropilen, PP je bio prvi sintetski polimer, koristi se najviše u tehničke svrhe i ima nisku cijenu što je vrlo bitno . PP ima široku primjenu npr. u podnim oblogama, medicinskoj higijeni, tekstilnoj i automobilskoj industriji, raznim kućnim tekstilima, zidnim oblogama, odjeći itd.

Razna svojstva koja su prikazana u tablici 1 odgovorna su za široku primjenu polipropilena.

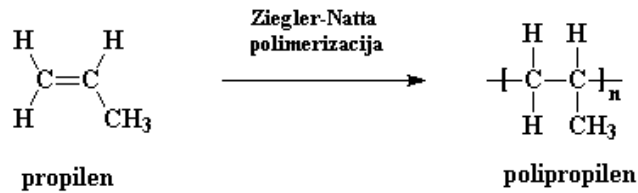
Tablica 1. Svojstva polipropilena.

| SVOJSTVA | VRIJEDNOSTI |
|---|--------------------|
| Apsorbiranje vlage (%) | 0.1 |
| Točka taljenja (°C) | 160-175 |
| Točka omekšavanja (°C) | 140-160 |
| T _g (°C) | 40 |
| Gustoća (g/cm ³) | 0.9 |
| Specifična toplina (J g ⁻¹ °C ⁻¹) | 1.6 |
| Mn | 106 |
| Polidisperznost (Mw/Mn) | 9-11 |
| Toplina izgaranja (kJ g ⁻¹) | 44 |
| Toplina taljenja (J g ⁻¹) | 21 |
| Indeks limitirajućeg kisika (%) | 17.4 |
| Opseg raspada (°C) | 328-410 |

Polipropilen je postojan prema djelovanju topline, kemikalija, ulja, maziva, vode, posjeduje visoku žilavost, krutost i talište, lagan je i ima nisku cijenu koštanja. Nedostatak polipropilena je mala savojna žilavost, osobito na sobnoj i nižim temperaturama. Jedan od jednostavnih, djelotvornih i štedljivih načina porasta savojne žilavosti je priprema polimernih mješavina polipropilena i drugih polimera. Metode za porast žilavosti i ojačanja polipropilena mogu se podijeliti u četiri osnovna tipa: miješanje polipropilena s krutim organskim

česticama, krutim anorganskim česticama, miješanje s elastomerima i umješavanje punila u polimerne mješavine polipropilena i elastomera.

Dobiva se iz propilen monomera Ziegler-Natta polimerizacijom (slika 6):



Slika 6. Dobivanje polipropilena

2.4.3. Polimerni kompoziti

Polimerni kompoziti su višefazni sustavi u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza te predstavlja osnovu ili vezivo. Ona okružuje drugu, raspršenu odnosno dispergiranu fazu sustava, koja može biti ili ojačalo ili punilo. Rezultirajući kompoziti okarakterizirani su jedinstvenom mikrostrukturom ili makrostrukturom koja je odgovorna za njihova svojstva.

Primarni razlozi pripreme kompozita su:

- modifikacija ili poboljšanje svojstava materijala
- sniženje cijene koštanja
- poboljšanje i bolja kontrola procesa prerade polimera [9].

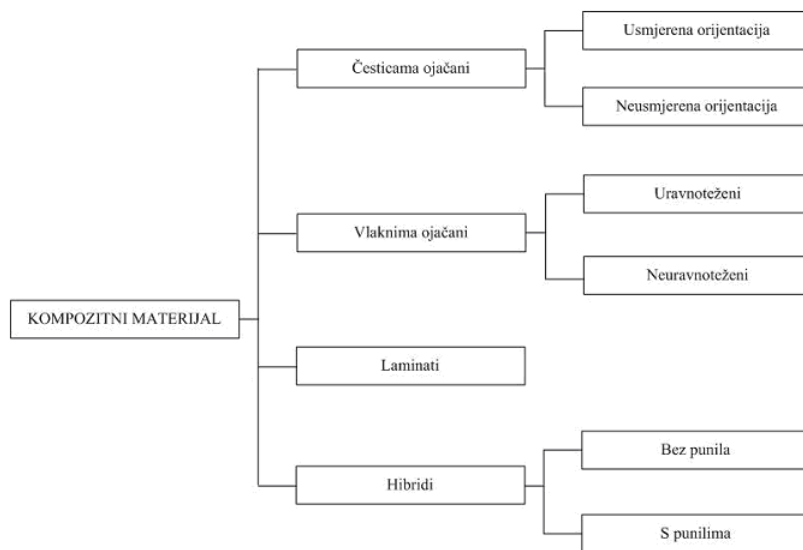
Parametri koji utječu na svojstva polimernih kompozita su:

- svojstva aditiva ("naslijeđena" svojstva, veličina, oblik)
- sastav kompozita
- interakcija komponenata na granicama faza (ta interakcija povezana je s postojanjem međusloja koji se često smatra posebnom fazom i koji kontrolira adheziju između komponenata)
- metoda proizvodnje polimernih kompozita [9].

Na slici 7 prikazana je klasifikacija komponenata s obzirom na vrstu ojačala i punila. Osnovna karakteristika ojačala je omjer oblika tj.

$$l/d$$

gdje je l duljina čestice ojačala i d promjer čestice ojačala. Ako je $l/d = 1$, tj. dimenzije ojačala približno su jednake u svim smjerovima, onda se govori o kompozitima ojačanim česticama. A ako je $l/d \gg 1$ onda je to karakteristika kompozita ojačanih vlaknima [9]. Dodatci koji imaju barem jednu nanometarsku dimenziju (širinu, visinu ili debljinu) nazivaju se nanopunilima.



Slika 7. Podjela polimernih kompozita ovisno o vrsti ojačala

Dodatci u polimernim kompozitima mogu se klasificirati i prema specifičnoj funkciji, pa se dijele na ojačala, punila i ojačavajuća punila.

Ojačala su puno kruća i čvršća od polimera te obično povećavaju module i čvrstoću kompozita. Iako se modifikacija mehaničkih svojstava smatra primarnom funkcijom, njihova prisutnost može značajno utjecati na toplinsku rastezljivost, toplinsku stabilnost, prozirnost itd. Kontinuirana ojačala, određenih geometrijskih oblika, mogu postati glavna komponenta kompozita (do 70 vol.%). Diskontinuirana ojačala, različitih orijentacija i geometrijskim oblika (kratka vlakna ili listići) ne prelaze 30 - 40% volumena kompozita [9].

Punila su dodatci koji zbog svojih geometrijskih karakteristika površine ili kemijskog sastava mogu povećati module polimernih materijala, dok čvrstoću, rastezljivost i savitljivost ostavljaju nepromijenjenom ili čak smanjuju. Njihov najveći doprinos je u snižavanju cijene

konačnog proizvoda zamjenom dijela skupljeg polimera i lakšeg oblikovanja kao rezultat povećane toplinske vodljivosti. Ovisno o tipu, punila utječu i na ostala svojstva polimera. Npr. viskoznost se može značajno povećati dodatkom vlaknastih punila. Prisutni su u relativno visokim koncentracijama (> 5 vol.%), za razliku od modifikatora površine i dodataka za poboljšanje prerade, koji se koriste u relativno niskim koncentracijama [9].

Pojam ojačavajuće punilo uveo se da bi se opisali diskontinuirani dodatci, čiji je cilj poboljšanje mehaničkih svojstava polimernih materijala; posebno čvrstoće. Anorganska ojačavajuća punila kruća su od polimerne matrice, manje se deformiraju, uzrokuju redukciju napetosti matrice, što je najizraženije u blizini čestica punila (rezultat kontakta punilo/matrica). Ojačavajuća punila karakterizira relativno veliki omjer oblika. Koristan parametar za opisivanje utjecaja punila je omjer površine (A) i volumena (V) koji mora biti što je moguće veći za učinkovito ojačavanje. Razvoj ojačavajućih punila teži modifikaciji punila povećanjem omjera oblika čestica punila, poboljšanjem kompatibilnosti i površinske adhezije s kemijski različitim polimerima. Takve modifikacije mogu povećati i optimizirati sve funkcije punila i na taj način proširiti njihovo područje primjene.

Nadalje, ojačala ili punila za polimerne kompozite klasificiraju se u anorganske i organske. Napredni polimerni kompoziti koji se sastoje od anorganskih dodataka (talk, kalcijev karbonat, liskun, staklo, ugljična vlakna itd.) intenzivno se koriste u automobilske industriji i industriji konstrukcijskih materijala. Kako su polimerna matrica i ojačalo (punilo) ovih kompozita dobiveni iz mineralnih sirovina njihov održiv razvoj je upitan. Recikliranje bi bio logičan izbor zbog očuvanja okoliša, ali složena morfologija ovakvih kompozitnih materijala otežava recikliranje. S druge strane, razvijeni su biorazgradljivi polimerni kompoziti s organskim ojačalima ili punilima koji zbog svoje biorazgradljivosti u okolišu imaju prednost nad prethodno navedenim kompozitima.

2.4.3.1. Biorazgradivi polimerni kompoziti

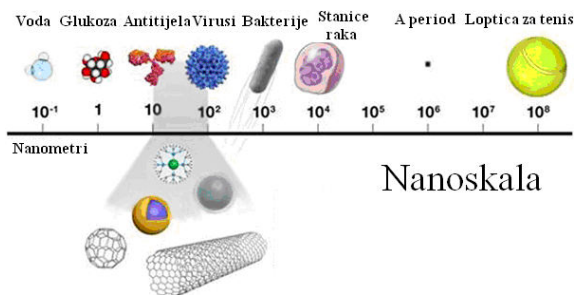
Biorazgradivi polimerni kompoziti definirani su kao kompozitni materijali sastavljeni iz biorazgradljive polimerne matrice i organskih ojačala ili punila (kenaf, juta, konoplja, lan, sisal, drvo itd.). Ovi organski dodatci imaju mnoge prednosti nad anorganskim: nisku gustoću, visoku žilavost, prihvatljivu čvrstoću, biorazgradljivost, nisku cijenu i manju uporabu neobnovljivih izvora itd. Nadalje, mogu poboljšati neka mehanička i termomehanička svojstva osnovnog materijala. Tako organska punila mogu povećati čvrstoću slično kao i

anorganska punila, dok se još uvijek provjerava uočeno smanjenje udarne žilavosti. Navedeni utjecaji su to izraženiji što je količina dodanog organskog punila veća. S druge strane, dodatak punila povećava viskoznost osnovnog materijala čime se otežava njegova preradljivost. Kombiniranje ovakvih dodataka s biorazgradljivim polimerima iz obnovljivih izvora favorizira održivi razvoj [10].

Jedan od potencijalnih problema u proizvodnji kvalitetnih biorazgradljivih polimernih kompozita je nedostatak dobre adhezije na granici faza između organskog ojačala ili punila i polimerne matrice. Dobra adhezija je bitna zbog prijenosa naprezanja između tih dviju komponenata. Zadnjih nekoliko desetljeća intenzivno se radi na poboljšanju adhezije i to primjenom različitih kompatibilizatora te kemijskom modifikacijom polimera ili punila. Općenito, poboljšanje adhezije ne smije ići na uštrb cijene proizvodnje ovakvog kompozita [10].

2.4.3.2. Nanomaterijali

Nanostrukturirani materijali vrlo su živo područje istraživanja u svijetu, prije svega zahvaljujući svojim jedinstvenim svojstvima. Uz golem tržišni potencijal oni donose i nove rizike. Činjenica je da postoji opća zabrinutost zbog negativnog utjecaja nanočestica na ljudsko zdravlje i okoliš. Nanotehnologija je primjenjena nauka i odnosi se na proizvodnju uređaja čije su dimenzije 100 nanometara ili manje. Prefiks nano znači faktor 10^{-9} i može se primijeniti na vrijeme (nanosekunde), volumen (nanolitar), masu (nanogram) ili duljinu (nanometar). Pojam nanotehnike podrazumijeva kreiranje funkcionalnih materijala, uređaja i sustava kontroliranjem oblika i veličina na nanometarskoj razini te pojavu novih svojstava i fenomena dobivenih na toj razini. Područje nanotehnike može se podijeliti na tri dijela. Prvoj skupini pripadaju nanomaterijali. To su jednokomponentni ili višekomponentni materijali kod kojih je barem jedna dimenzija komponente u rasponu između 0,1 i 100 nm (slika 8).



Slika 8. Materijana skala

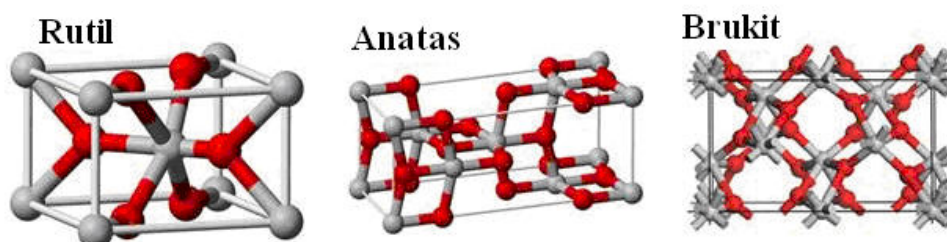
Drugu skupinu čine nanoalati. To su alati i tehnike za sintezu nanomaterijala, manipuliranje atomima i proizvodnju struktura za uređaje te za mjerenja i karakterizaciju materijala i uređaja na nanoskali. Treći dio pripada nanouređajima. To su naprave na nanoskali važne u mikroelektronici i optoelektronici. Posebnu pozornost u novije vrijeme pobuđuju stanični motori, koji bi trebali oponašati rad bioloških sustava.

Pojam nanotehnike podrazumjeva kreiranje funkcionalnih materijala, uređaja i sustava kontroliranjem oblika i veličina na nanometarskoj razini te pojavu novih svojstava i fenomena dobivenih na toj razini.

2.4.3.3. Titanij dioksid , TiO_2

Titanij dioksid je jedno od važnijih i složenijih punila. Titanijev dioksid, također poznat i kao titan (IV) oksid, je inertan, jeftin i netoksičan materijal. Važno područje istraživanja fotokatalitičke aktivnosti titanij dioksida predstavlja pretvorba štetnih organskih tvari u bezopasne, za okoliš prihvatljive materijale, TiO_2 može razgraditi gotovo svaku organsku tvar kada je izložen sunčevoj svjetlosti ili nekom drugom izvoru svjetlosti.

Titanijev dioksid pojavljuje se u tri kristalna oblika: anatas, rutil i brukit (Slika 9). Najčešći oblik mu je rutil, a zbog bolje postojanosti koriste se anatas i rutil. Najčešći izvor titanijevog dioksida je ruda ilmenita. Sljedeći izvor je rutil koji sadrži 98% titanijevog dioksida u rudi. Anatas i brukit se mogu konvertirati u rutil pomoću zagrijavanja na temperaturi između 600 i 800 °C [11].



Slika 9. Kristalne strukture TiO_2 [12]

Nanočestice titan-dioksida (TiO_2) su poluprovodniči n tipa. Poznato je da nanočestice TiO_2 pod utjecajem UV svjetlosti stvaraju parove elektrona (e^-) i šupljina (h^+) koji u

kontakta s vodom i vodikom iz zraka stvaraju niz reaktivnih čestica koje su sposobne za razgradnju velikog broja organskih spojeva do CO_2 i H_2O [13]. Također je utvrđeno da nakon fotodjelovanja ove nanočestice štetno djeluju na bakterije, gljivice i viruse sprečavajući njihov dalji rast. Stoga se nanočestice TiO_2 nalaze u mnogim sustavima za dezinfekciju vode, zraka i raznih površina. Posljednjih godina mnoga istraživanja su usmjerena na ispitivanje mogućnosti primjene nanočestica TiO_2 za dobijanje multifunkcionalnih tekstilnih materijala. Materijali modificirani nanočesticama TiO_2 pod utjecajem UV svjetlosti pokazuju odlična i postojeća antibakterijska svojstva, sposobnost UV zaštite i samočišćenja.

Zahvaljujući odličnim fotokatalitičkim svojstvima, netoksičnosti, niskoj cijeni, sposobnosti apsorpcije UV zračenja i velikom indeksu loma nanočestice TiO_2 primenjuju se u proizvodnji stakla, keramike, filtera, boja, krema, vlakana itd. Stakla koja posjeduju sposobnost samočišćenja, ogledala koja ne magle, antimikrobne pločice, antimikrobni dijelovi medicinskih uređaja, filteri za pročišćavanje zraka i vode su samo neki na tržištu već dostupni proizvodi koji sadrže nanočestice TiO_2 . Razvojem metoda za sintezu nanočestica TiO_2 visoke kristaliničnosti na nižim temperaturama postalo je moguće ispitati i njihovu primjenu na toplinski osjetljivim materijalima kao što su tekstil i polimeri.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Priprava PP/PCL mješavina bez i s dodatkom nTiO₂

Priredene su dvije serije PP/PCL mješavina na osnovi polikaprolaktona (PCL) trgovačkog naziva 2 – oxepanonehomopolymer, 6 – caprolactonepolymer (molekulske mase 70 000 – 90 000) proizvođača ALDRICHChemistry i izotaktnog polipropilena (i-PP) , Moplen 500N proizvođača Basell, MFI 12 na 230°C, gustoće 0.9g/cm³. Prva serija mješavina pripremljena je miješanjem PP i PCL-a u različitim omjerima, dok je druga serija PP/PCL mješavina pripremljena dodatkom 5 mas% nanopunila nTiO₂ (Aeroxide P25, Titania, Titanium dioxide), srednjeg promjera čestica 21 nm i gustoće 4,26 g cm⁻³ uz iste omjere PP i PCL.

Mješavine PP/PCL i PP/PCL/nTiO₂ pripremljene su u dvopužnom laboratorijskom ekstruderu (Rondol 21mm LAB TWIN, slika 10). Postavljeno je pet temperaturnih zona; 170°C (zona 1), 180°C (zona 2), 180°C (zona 3), 200°C (zona 4), 200°C (zona 5) i 200°C na izlazu (diza) pri brzini od 60 okretaja/min. Nakon umješavanja provedeno je rezanje ekstrudata u granule iz kojih su se dobila ispitna tijela prešanjem granula u kalupu na hidrauličkoj preši Dake Model 44-226 (slika 11) pri temperaturi od 190 ° C.



Slika 10. Rondol 21mm LAB TWIN ekstruder



Slika 11. Hidraulička preša Dake Model 44-226

Pripremljeni uzorci PP/PCL mješavina bez i s dodatkom $n\text{TiO}_2$ zračeni su u UV komori SUNTEST (slika 12), privalnoj duljini zračenja od 290 nm, uz temperaturu u komori od 40°C .



Slika 12. UV komora SUNTEST

Uzorci su zračeni u vremenu od 30 dana.

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

3.2. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva mješavina (talište (T_m), kristalište (T_c) i stupanj kristalizacije (X_c)) određena su na DSC instrumentu Mettler Toledo DSC 822^e (slika 13) u struji dušika. Uzorci (9,5-10,5mg) zagrijani su od 25°C do 120°C brzinom od 10°C/min i držani su na toj temperaturi 10 minuta da se zaboravi toplinska povijest uzorka u postupku pripreme. Uzorci su zatim ohlađeni na -100°C brzinom od 10°C/min, nakon čega slijedi zagrijavanje od -100°C do 190°C. Iz drugog ciklusa dobivene su vrijednosti faznih prijelaza i entalpija. Hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom.



Slika 13. DSC instrument Mettler Toledo DSC 822^e

3.2.2. Dinamičko mehanička analiza

Za mjerenje primarnih vikoelastičnih funkcija, modula pohrane E' i modula gubitka E'' korišten je dinamičko- mehanički analizator DMA 983, TA instruments (slika 14). Mjerenja su provedena na konstantnoj frekvenciji od 1Hz, pri amplitudi od 0,2 mm. Brzina zagrijavanja bila je 3°C/min, a temperaturno područje kretalo se od -100°C do 90°C. Za hlađenje na niske temperature korišten je tekući dušik.



Slika 14. DMA 983 TA instruments

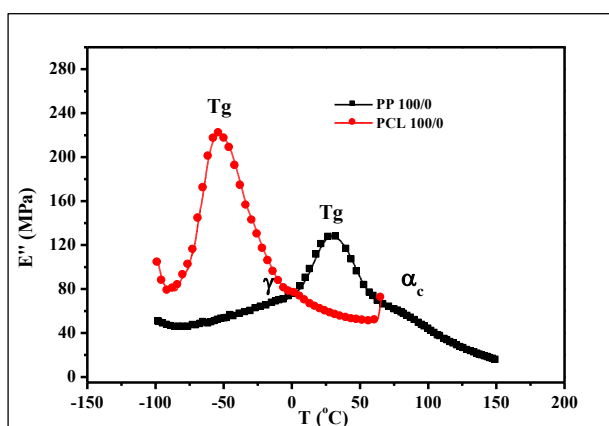
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Karakterizacija PP/PCL mješavina prije i nakon UV zračenja tehnikom dinamičko mehaničke analize (DMA)

Primjenom tehnike dinamičko mehaničke analize (DMA) određuju se viskoelastična svojstva materijala. Dobiveni relaksacijski maksimumi daju uvid u strukturu materijala. U polimernim mješavinama iz DMA mjerenja može se dobiti uvid u polimer–polimer interakcije i mješljivost polimera u mješavini na osnovi staklišta (T_g).

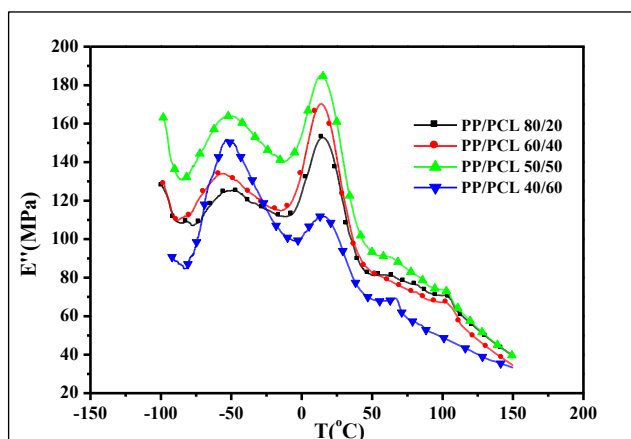
Dinamičko mehanička analiza (DMA) neozračenih PP/PCL mješavina bez i s dodatkom $nTiO_2$ kao punila, te PP/PCL mješavina ubrzano starenih primjenom UV lampe provedena je na način i eksperimentalne uvijete opisane u poglavlju 4.2.

Na slici 15 prikazan je relaksacijski maksimum čistog PP i PCL iz kojih se vidi da se kod čistog PP javlja staklišta T_g na $19,7\text{ }^\circ\text{C}$ [14], γ - relaksacijski maksimum ($-19,2\text{ }^\circ\text{C}$) vezan za pokretanje metilenskih skupina u PP [14] i α_c - relaksacijski maksimum na višim temperaturama ($76,2\text{ }^\circ\text{C}$) vezan za amorfnu fazu u kristalnoj fazi PP [15]. Iz krivulje modula gubitka čistog PCL vidljivo je da se prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje odvija u temperaturnom intervalu od $-80\text{ }^\circ\text{C}$ do $-10\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemu temperatura maksimuma pika modula gubitka (T_g) čistog PCL u području staklastog prijelaza, odnosno temperatura staklastog prijelaza iznosi $-54,1\text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura staklastog prijelaza te širina i visina pika modula gubitka u području staklastog prijelaza ovisni su o karakteristikama ispitivanog sustava: homogenosti, kristalnosti, pokretljivosti makromolekula, strukturi polimera, srednjoj molekulskoj masi, kompatibilnost i dr.



Slika 15. Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za čisti PP i PCL.

Na slici 16 prikazane su krivulje modula gubitka za PP/PCL mješavine bez dodatka punila $n\text{TiO}_2$ prije UV zračenja. Na krivuljama E''/T kod svih PP/PCL mješavina javljaju se tri relaksacijska maksimuma koji odgovaraju T_g PCL na temperaturama nižim od sobne temperature, T_g PP na višim temperaturama od sobne temperature i α_c relaksacijski maksimum vezan za amorfnu fazu u kristalnoj fazi PP. Na osnovi rezultata u tablici vidljivo je da se dodatkom PCL-a u PP, te povećanjem udjela PCL-a, staklište PP-a pomiče na niže vrijednosti temperature, a PCL-a na više vrijednosti temperature u odnosu na čiste polimere. Dobivene promjene u pomaku staklišta ukazuju na djelomičnu mješljivost PP/PCL mješavina.



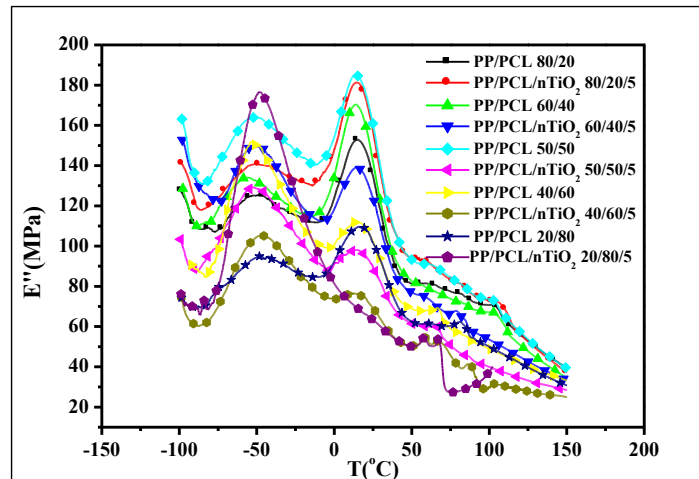
Slika 16. Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za PP/PCL mješavine bez dodatka $n\text{TiO}_2$.

Dodatkom $n\text{TiO}_2$ u mješavine istih udjela na krivuljama modula gubitka (slika 17) i dalje se javljaju tri relaksacijska maksimuma. Promjene modula gubitka dodatkom $n\text{TiO}_2$ ogledaju se u smanjenju visina pika u području staklastog prijelaza, proširenju pika te pomaku temperature maksimuma pika (odnosno staklišta). Vidljiv je porast inteziteta maksimuma vezanog za kristalnu fazu u PP, ovo ponašanje može se objasniti povećanjem amorfne faze u kristalnoj fazi PP.

Pomak staklišta čistog PP i PCL pokazuje isti trend kao i kod mješavina bez dodatka $n\text{TiO}_2$ u odnosu na čiste polimere i PP/PCL mješavine bez dodatka $n\text{TiO}_2$, slika 16 i tablica 2.

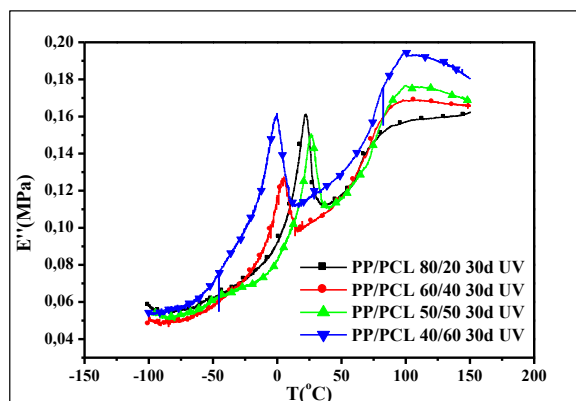
U prisutnosti $n\text{TiO}_2$ dolazi do smanjene pokretljivosti polimernih lanaca uslijed interakcije između čestica punila i polimera. Obzirom na dobivene pomake T_g prema nižim temperaturama (PP) odnosno prema višim temperaturama (PCL) može se zaključiti da

dodatak nTiO₂ poboljšava mješljivost PP i PCL, odnosno da se djelovanjem nTiO₂ koji se pretpostavlja smješta na međufazu između PP i PCL ostvaruju bolje interakcije između ova dva polimera.



Slika 17. Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za PP/PCL mješavine s dodatkom nTiO₂

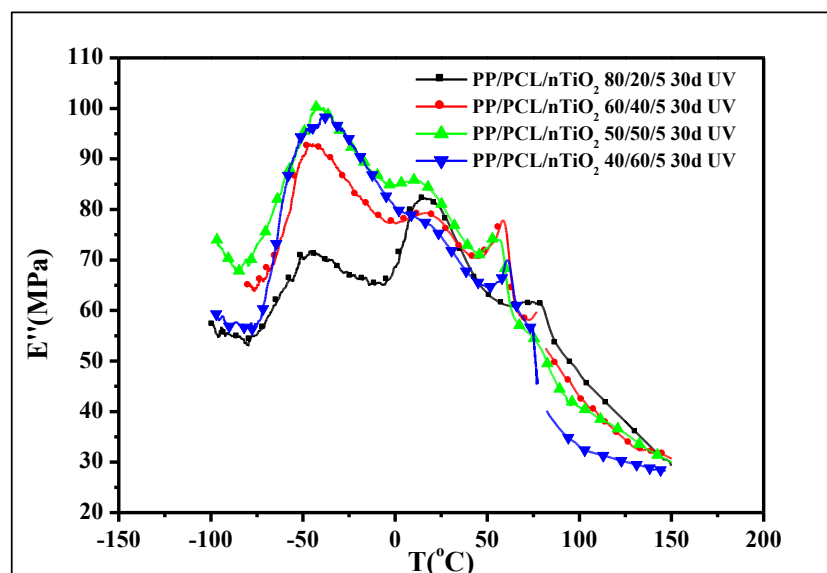
Na slici 18 prikazane su krivulje modula gubitka za PP/PCL mješavine dobivene nakon 30 dana UV zračenja. Iz krivulja se vidi da je sam oblik krivulja promijenjen u odnosu na neozračene PP/PCL mješavine (slika 17). Dobiveni su oštri i uski relaksacijski maksimumi što se može objasniti nastalim fotooksidacijskim procesima u amorfnoj fazi PP i PCL.



Slika 18. Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za PP/PCL mješavine bez dodatka nTiO₂ nakon UV zračenja.

Kod ozračenih PP/PCL mješavina s nTiO₂ na krivuljama modula gubitka (slika 19) javljaju se tri relaksacijska maksimuma koji se nakon zračenja proširuju i smanjuju im se intenzitet kod oba polimera u odnosu na iste kod neozračenih PP/PCL/nTiO₂ mješavina.

Ovo ponašanje može se objasniti fotokatalitičkim djelovanjem nTiO₂. Vrijednosti T_g (tablica 2) za PP u PP/PCL/nTiO₂ mješavinama nakon zračenja pomiču se prema višim temperaturama u odnosu na neozračene PP/PCL/nTiO₂ mješavine. T_g PCL pomiče se također prema višim temperaturama nakon UV zračenja i povećanjem udjela PCL u odnosu na neozračene PP/PCL/nTiO₂ mješavine (tablica 2), kao posljedica većih procesa razgradnje u PCL djelovanjem UV svijetla te fotokatalitičkim djelovanjem nTiO₂.

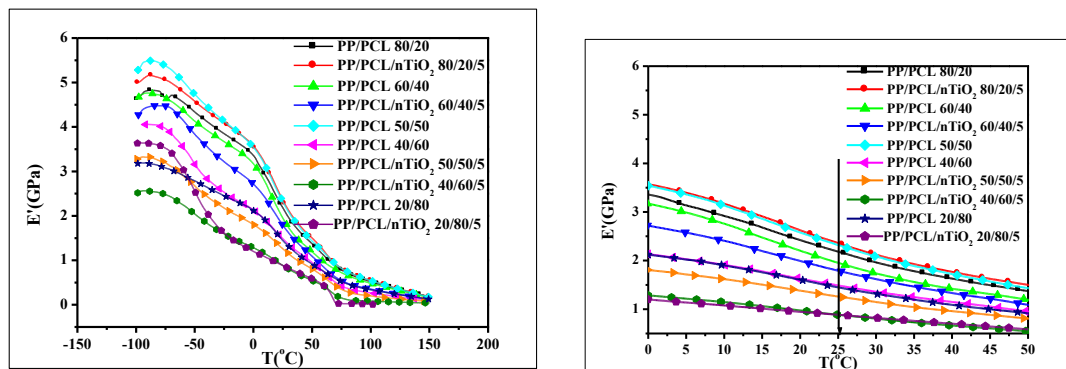


Slika 19. Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za PP/PCL mješavine s dodatkom nTiO₂ nakon UV zračenja.

U cilju određivanja utjecaja UV zračenja na krutost čistih polimera i PP/PCL mješavina bez dodatka i s dodatkom nTiO₂ određen je modul pohrane u ovisnosti o temperaturi na temperaturi od 25°C (temperaturi primjene).

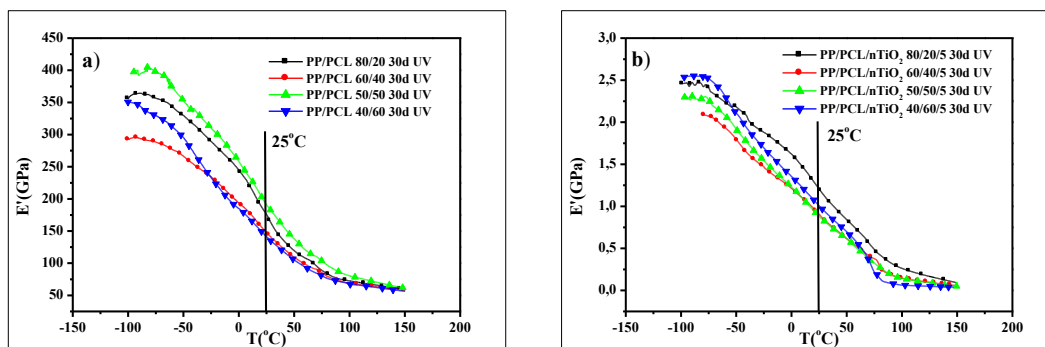
Dobivene krivulje E'/T za PP/PCL mješavine bez dodatka i s dodatkom nTiO₂ prije UV zračenja prikazane su na slici 20, a vrijednosti dobivene iz E'/T unesene su u tablicu 2.

Iz tablice je vidljivo da čisti PP ima veći modul pohrane u odnosu na čisti PCL što je za očekivati zbog njegove veće kristalnosti. Na osnovi pomaka E'/T krivulja prema nižim vrijednostima modula pohrane kod svih PP/PCL mješavina dodatkom n TiO₂ (koji se jasno vidi na slici 20 (desno)) (tablica 2) može se zaključiti da dodatkom čestica nTiO₂ i povećanjem udjela PCL u PP dolazi do smanjenja krutosti PP/PCL/nTiO₂ mješavina u odnosu na PP/PCL mješavine bez dodatka punila. Modul pohrane jedino raste kod mješavine s 90 mas % PP (PP/PCL/nTiO₂ 90/10/5 mješavina). Ovo ponašanje može se pripisati manjoj kristalnosti PCL.



Slika 20. Krivulje modula pohrane u ovisnosti o temperaturi za PP/PCL mješavine s dodatkom nTiO₂ prije UV zračenja (slika lijevo E'/T temperaturni interval od -150 do 200°C; slika desno E'/T temperaturni interval od 0 do 50°C).

Na slici 21. prikazane su krivulje modula pohrane za PP/PCL mješavine bez dodatka nTiO₂ (slika 21 a) i s dodatkom nTiO₂ (slika 21 b) nakon UV zračenja, vrijednosti dobivene iz krivulja na 25°C prikazane su u tablici 2. Iz krivulja je vidljivo da povećanjem udjela PCL dolazi do pomaka modula pohrane PP/PCL mješavina bez dodatka nTiO₂ prema manjim vrijednostima E' nakon UV zračenja. Iz vrijednosti u tablici (E'/T_{25oC}) vidljivo je da zračenjem dolazi do smanjenja vrijednosti modula pohrane (krutosti) povećanjem udjela PCL. Navedeno ponašanje može se pripisati većoj fotooksidativnoj razgradnji PCL, koja uvjetuje veću razgradnju mješavina. Dodatkom nTiO₂ u PP/PCL mješavine dolazi do dodatnog smanjenja krutosti PP/PCL mješavina (tablica 2) nakon UV zračenja zbog fotokatalitičkog djelovanja nTiO₂.



Slika 21. Krivulje modula pohrane u ovisnosti o temperaturi za PP/PCL mješavine bez dodatka i s dodatkom nTiO₂ nakon UV zračenja.

Tablica 2. Rezultati dobiveni DMA tehnikom

| Uzorak | T _g (°C) | | E' _{250C} (GPa) | α _c (°C) |
|---|---------------------|-------|--------------------------|---------------------|
| | PP | PCL | | |
| PCL | | -54,1 | 0,6033 | 1,9 |
| PP | 19,7 | | 2,371 | 76,2 |
| PP/PCL 80/20 | 15,0 | -48,6 | 2,184 | 65,0 |
| PP/PCL 80/20 30 dana UV | 22,0 | - | 1,755 | 66,7 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 80/20/5 | 14,4 | -50,4 | 2,362 | 57,4 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 80/20/5 30 dana UV | 16,8 | -45,0 | 1,207 | 79,3 |
| PP/PCL 60/40 | 13,9 | -56,5 | 1,952 | 81,3 |
| PP/PCL 60/40 30 dana UV | 4,4 | - | 1,473 | 74,3 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 60/40/5 | 14,6 | -51,0 | 1,793 | 57,8 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 60/40/5 30 dana UV | 16,0 | -43,6 | 0,9057 | 59,0 |
| PP/PCL 50/50 | 13,5 | -51,3 | 2,320 | 72,4 |
| PP/PCL 50/50 30 dana UV | 25,7 | - | 1,894 | 83,6 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 50/50/5 | 14,1 | -51,9 | 1,260 | 66,7 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 50/50/5 30 dana UV | 10,4 | -41,7 | 0,8819 | 57,2 |
| PP/PCL 40/60 | 14,7 | -52,7 | 1,489 | 67,2 |
| PP/PCL 40/60 30 dana UV | -1,34 | -37,0 | 1,403 | 95,6 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 40/60/5 | 12,9 | -46,3 | 0,8852 | 58,2 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 40/60/5 30 dana UV | 19,6 | -37,0 | 1,006 | 61,5 |
| PP/PCL 20/80 | 17,0 | -45,4 | 1,449 | 61,6 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 20/80/5 | | -47,8 | 0,8853 | 58,1 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 20/80/5 30 dana UV | -2,4 | -36,8 | 0,7289 | 25,3 |

4.2. Karakterizacija PP/PCL mješavina prije i nakon UV zračenja tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) spada u skupinu toplinskih tehnika pomoću koje se u polimernim materijalima mogu jednostavno odrediti fazni prijelazi I i II reda.

U ovom radu je primjenom (DSC) tehnike ispitan utjecaj nTiO₂ i UV zračenja na toplinska svojstva (temperaturu taljenja, talište (T_m), temperaturu kristalizacije, kristalište (T_c) i stupanj kristalnosti χ_c PP/PCL mješavina.

Kako bi se utvrdio utjecaj punila TiO₂ kao i utjecaj UV zračenja (nakon 30 dana izlaganja UV svjetlu) na navedena toplinska svojstva ispitivani uzorci čistih polimera i PP/PCL mješavina snimani su dvostrukim ciklusom zagrijavanja i hlađenja kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreme materijala. Fazni prijelazi kao i entalpije zagrijavanja određeni su iz drugog ciklusa zagrijavanja. Stupanj kristalnosti (χ_c), čistog PP-a i PCL-a i PP/PCL mješavina bez i s dodatkom n-TiO₂ izračunat je prema izrazu (1):

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

gdje je:

ΔH_m = specifična entalpija taljenja očitana iz rezultata DSC mjerenja

ΔH_m^0 = specifična entalpija taljenja za 100% kristalan PP i PCL

$\%W_{n-TiO_2}$ = maseni udio nTiO₂

Specifična entalpija taljenja za PCL iznosi 142 J/g [16,17] dok specifična entalpija taljenja za PP iznosi 165 J/g [18,19] .

Na slici 23 dani su DSC termogrami taljenja čistog PP i PCL kao i svih ispitanih PP/PCL mješavina bez dodatka i s dodatkom nTiO₂ prije i nakon UV zračenja. U tablici 3 prikazana su tališta (T_m) i kristališta (T_c) te promjene entalpije taljenja (ΔH_m) za PP i PCL iz kojih je izračunat stupanj kristalnosti PP i PCL u PP/PCL mješavinama bez dodatka i s dodatkom nTiO₂. Navedeni parametri očitani su iz DSC krivulja zagrijavanja (slika 23) za različite udjele PP-a i PCL-a.

DSC krivulja za PP (zelena boja) i PCL (plava boja) te podatci u tablici x pokazuju da je i PP i PCL kristalast polimer s talištem (T_m) pri $165,1^\circ\text{C}$ dok je toplina taljenja (ΔH_m) $98,5 \text{ J/g}$ za PP, odnosno za PCL T_m pri $57,4^\circ\text{C}$ i ΔH_m $56,2 \text{ J/g}$. Za vrijeme hlađenja rastaljenog PP i PCL (slika 23) dolazi do kristalizacije PP odnosno PCL iz taline koja se odvija pri temperaturi $110,7^\circ\text{C}$ (T_c) za PP odnosno $27,7^\circ\text{C}$ za PCL.

Za razliku od DSC krivulja čistih polimera DSC krivulje svih PP/PCL mješavina bez i s dodatkom $n\text{TiO}_2$ kao i prije te nakon UV zračenja pokazuju dva endotermna pika vezana za taljenje kristalne faze PP odnosno PCL-a. Ova pojava dva tališta općenito ukazuje na nemješljive mješavine, međutim naš sustav se pokazao djelomično mješljiv što je dokazano na osnovi DMA mjerenja preko T_g . Entalpija taljenja PP i PCL smanjuje se u svim PP/PCL mješavinama u odnosu na čiste polimere, ovaj rezultat je za očekivati s obzirom na udio pojedinog polimera u mješavinama.

Kako je vidljivo iz tablice 3 temperatura taljenja i PP i PCL u svim PP/PCL mješavinama bez dodatka TiO_2 i prije UV zračenja pomaknuta je na niže temperature u odnosu na čisti PP, PCL. Također T_m ne pokazuje znatne promjene u PP/PCL mješavinama pojedinog sastava. Vezano za smanjenje entalpije taljenja i stupanj kristalnosti PP i PCL u svim PP/PCL mješavinama se smanjuje u odnosu na čiste polimere. Iz vrijednosti T_m u tablici na osnovi malog pomaka T_m uglavnom na niže temperature u oba polimera u odnosu na PP/PCL mješavine bez dodatka punila može se zaključiti da se punilo smješta u kristalnu fazu oba polimera.

Temperatura kristalizacije PP u PP/PCL mješavinama se ne mijenja ili se neznatno snizuje, dok se stupanj kristalnosti PP smanjuje u svim PP/PCL mješavinama dodatkom $n\text{TiO}_2$ (tablica 3). Ove promjene ukazuju na to da čestice $n\text{TiO}_2$ usporavaju rast kristala u PP i ograničavaju pokretljivost makromolekula u polimernom lancu.

S druge strane dodatkom $n\text{TiO}_2$ u svim PP/PCL mješavinama dolazi do porasta T_c kao i stupnja kristalnosti PCL-a (tablica 3) kao posljedica smještanja $n\text{TiO}_2$ u kristalnu fazu PCL-a i u ovom slučaju njegovog nukleacijskog djelovanja.

Promjene nastale u PP/PCL mješavinama nakon UV zračenja uključuju pojavu više T_m u oba polimera što ukazuje na uredenost kristalne faze u više kristalnih oblika također je vidljiv pomak T_m prema znatno nižim temperaturama (tablica 3).

Nakon zračenja dolazi do smanjenja temperatura kristalizacije T_c te χ_c PP i PCL-a.

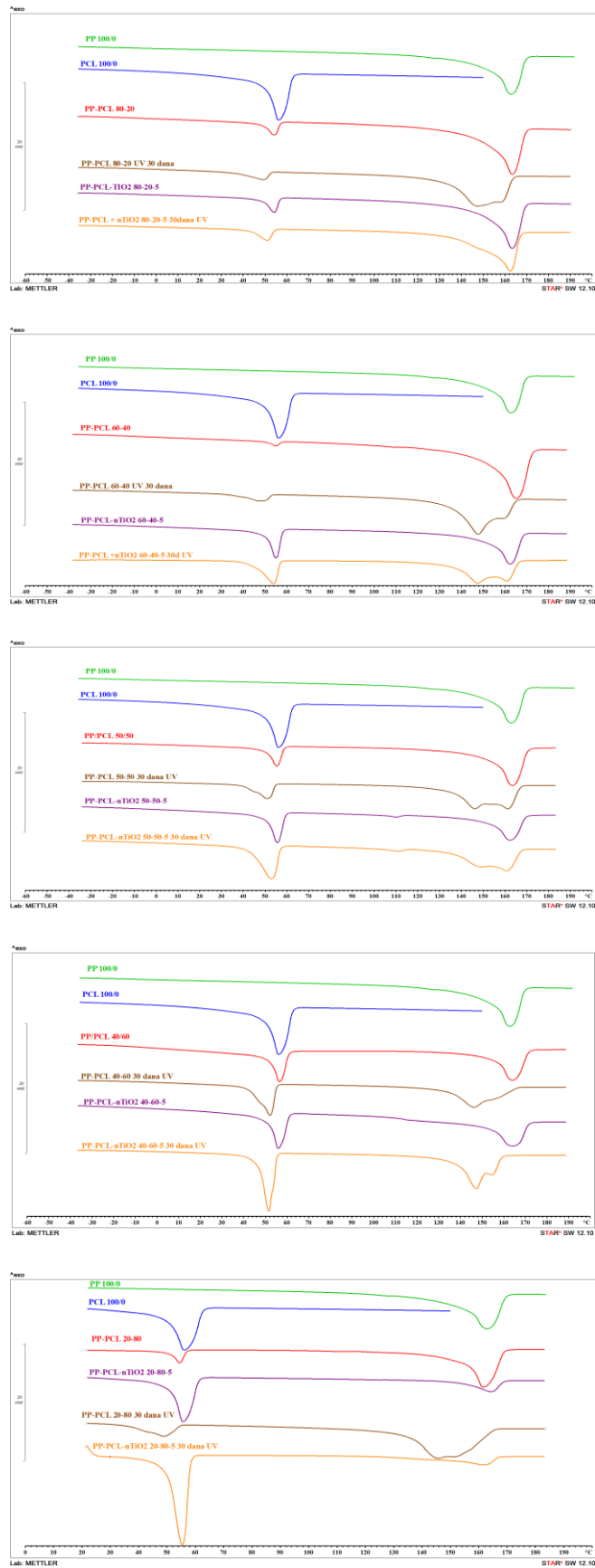
Iz DSC krivulja na slici 22 vidljiva je promjena izgleda endoternog pika kod oba polimera, pikovi se proširuju i smanjuje im se intenzitet, ove promjene jače su istaknute kod PP-a posebno povećanjem udjela PCL. Dobivene promjene mogu se objasniti fotooksidativnom razgradnjom koja nastaje djelovanjem UV svjetla, a koja je dodatno potaknuta dodatkom razgradivog PCL u PP.

Kako bi se ispitao fotokatalitički utjecaj $n\text{TiO}_2$ na fotooksidativnu razgradnju, sve PP/PCL/ $n\text{TiO}_2$ mješavine izložene su djelovanju UV zračenja.

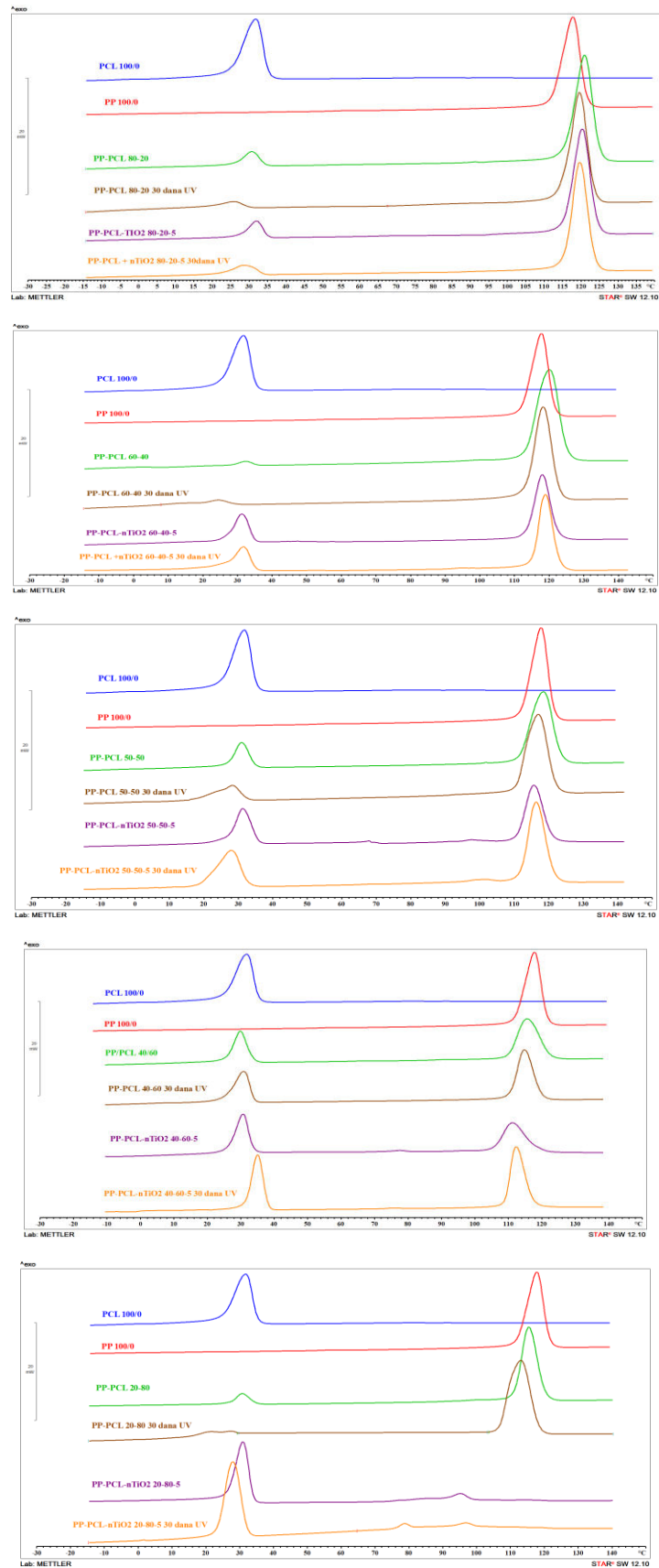
Na slici 22 prikazane su DSC krivulje za sve ispitane PP/PCL/ $n\text{TiO}_2$ mješavine nakon UV zračenja, vrijednosti za pojedine prijelaze prikazane su u tablici 3. Na osnovi vrijednosti T_m vidljivo je da se T_m snizuje kod oba polimera nakon UV zračenja, dok se T_c PP snizuje do udjela od 50 mas % PCL nakon čega dolazi do porasta T_c , a T_c PCL-a se smanjuje u svim mješavinama.

Kod svih ozračenih PP/PCL/ $n\text{TiO}_2$ mješavina dolazi do porasta χ_c PP i PCL u odnosu na neozračene PP/PCL/ $n\text{TiO}_2$ mješavine. Porast χ_c u PP/PCL mješavinama s $n\text{TiO}_2$ nakon UV zračenja pripisuje se fotokatalitičkom djelovanju $n\text{TiO}_2$ koji ubrzava reakciju fotooksidacijske razgradnje oba polimera.

Naime, TiO_2 zbog svojih fotokatalitičkih svojstava može izazvati pucanje lanca polimera i umreživanje i zbog toga njegovu fotokatalitičku razgradnju.



Slika 22. DSC krivulje nakon drugog ciklusa zagrijavanja za čiste polimere i sve PP/PCL mješavine bez dodatka i s dodatkom nTiO₂ prije i nakon UV zračenja.



Slika 23. DSC krivulje nakon drugog ciklusa hlađenja za čiste polimere i sve PP/PCL mješavine bez dodatka i s dodatkom nTiO₂ prije i nakon UV zračenja.

Tablica 3. Rezultati dobiveni DSC tehnikom

| Uzorak | T _m (°C) | | T _c (°C) | | ΔH _m (J/g) | | X _c (%) | |
|---|-------------------------|------|---------------------|------|-----------------------|------|--------------------|------|
| | PP | PCL | PP | PCL | PP | PCL | PP | PCL |
| PCL | - | 57,4 | - | 27,7 | - | 56,2 | - | 39,6 |
| PP | 165,1 | - | 110,7 | - | 98,5 | - | 59,7 | - |
| PP/PCL 80/20 | 162,8 | 54,0 | 121,8 | 30,8 | 66,6 | 7,3 | 40,4 | 5,1 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 80/20/5 | 162,8 | 54,0 | 121,3 | 32,0 | 60,2 | 9 | 36,5 | 6,3 |
| PP/PCL 80/20 30 dana UV | 147,0 157,7 | 49,0 | 120,5 | 25,9 | 68,5 | 7,9 | 41,5 | 5,6 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 80/20/5 30 dana UV | 162,1 | 51,0 | 120,6 | 28,6 | 60 | 7,8 | 36,4 | 5,5 |
| PP/PCL 60/40 | 164,5 | 54,8 | 121,0 | 32,5 | 75,8 | 1,8 | 46,0 | 1,3 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 60/40/5 | 161,9 | 54,7 | 118,7 | 31,4 | 37,7 | 17,3 | 22,9 | 12,1 |
| PP/PCL 60/40 30 dana UV | 147,3 159,4 | 47,1 | 119,1 | 24,6 | 66,3 | 7,3 | 40,2 | 5,1 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 60/40/5 30 dana UV | 147,1 160,7 | 53,7 | 119,5 94,4 | 32,0 | 46,3 | 17,7 | 28,0 | 12,5 |
| PP/PCL 50/50 | 162,9 | 55,2 | 119,2 | 31,2 | 58,6 | 14,7 | 35,5 | 10,4 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 50/50/5 | 161,9 109,7 | 55,2 | 116,2 97,6 | 31,5 | 38,8 | 20,4 | 23,5 | 14,4 |
| PP/PCL 50/50 30d UV | 161,0 145,9 | 50,7 | 117,7 | 28,5 | 55,6 | 12,5 | 33,7 | 8,8 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 50/50/5 30d UV | 160,3 148,5 110,9 | 52,7 | 117,0 100,9 | 28,3 | 45,4 | 26,8 | 27,5 | 18,9 |
| PP/PCL 40/60 | 163,6 | 56,3 | 116,2 | 30,1 | 39,1 | 24,9 | 23,7 | 17,5 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 40/60/5 | 163,6 | 55,5 | 111,6 | 31,0 | 32,7 | 25,5 | 19,8 | 18,0 |
| PP/PCL 40/60 30d UV | 145,9 | 51,9 | 115,3 | 31,1 | 35,2 | 22,5 | 21,3 | 15,8 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 40/60/5 30d UV | 147,2 154,2 | 51,2 | 113,0 | 35,4 | 39 | 30,5 | 23,6 | 21,5 |
| PP/PCL 20/80 | 161,3 | 54,2 | 116,1 | 30,8 | 52,1 | 6,3 | 31,6 | 4,4 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 20/80/5 | 164,1 | 55,3 | 95,3 | 31,3 | 12,3 | 39,5 | 7,5 | 27,8 |
| PP/PCL 20/80 30d UV | 145,2 151,2 | 48,7 | 113,8 | 21,3 | 61,6 | 12,1 | 37,3 | 8,5 |
| PP/PCL/nTiO ₂ 20/80/5 30d UV | 161,6 | 54,3 | 97 78,8 | 28,3 | 15,5 | 52,9 | 9,4 | 37,3 |

5. ZAKLJUČAK

Napretkom tehnologije i povećanjem globalne populacije, plastični materijali su pronašli široku primjenu u svakom aspektu života i industrije. Međutim, najkonvencionalniji polimeri poput PE, PP, PS, PVC-a i PET-a nisu biorazgradivi i njihovo povećano gomilanje u okolini predstavlja prijetnju za planetu. Tako je ovaj rad usmjeren na istraživanje mehaničkih i toplinskih svojstava mješavina polipropilena (PP) i polikaprolaktona (PCL) s ciljem dobivanja materijala optimalnih mehaničkih svojstava koji će zadovoljiti potrebe tržišta, a da pritom bude i biorazgradiv odnosno da dolazi do razgradnje pod utjecajem UV zračenja (Sunca).

Prema našim ispitivanjima možemo zaključiti da je naš sustav djelomično mješljiv, iako imamo nemješljive mješavine. Zračenjem se vrijednost krutosti smanjuje povećanjem udjela PCL, što se može pripisati većoj fotooksidativnoj razgradnji PCL, koja uvjetuje veću razgradnju mješavina. Dodatkom $n\text{TiO}_2$ u PP/PCL mješavine dolazi do dodatnog smanjenja krutosti PP/PCL mješavina nakon UV zračenja zbog fotokatalitičkog djelovanja $n\text{TiO}_2$. Njegovim dodatkom se i stupanj kristalnosti smanjuje kod PP što usporava rast kristala dok se kod PCL stupanj kristalnosti povećava kao i temperatura kristalizacije. TiO_2 također poboljšava mješljivost PP i PCL, na način da se smješta na međufazu između PP i PCL te tako ostvaruje bolje interakcije između ova dva polimera. Dakle, ispitivanja su pokazala da je TiO_2 prikladno nanopunilo za naš sustav zbog svojih fotokatalitičkih svojstava koji tako ubrzava reakciju fotooksidacijske razgradnje.

6. LITERATURA

1. Plastics Europe. Plastics – The Facts 2011 – An analysis of European plastics production, demand and recovery for2010.<http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf>. (pristup 16. rujna 2016.)
2. Kale G, Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M, Selke SE, Singh SP., Compostability of bioplastic packaging materials: an overview., *Macromol Biosci* 2007;7(3):255–77.
3. European Bioplastics. Driving the evolution of plastics. <http://en.europeanbioplastics.org/wp-content/uploads/2012/publications/Imagebroschuere_Dec2012.pdf>. (pristup 16. rujna 2016.)
4. Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.* **21** (2000) 117-132.
5. L. Andrady, *Plastics and the Environment*, John Wiley and Sons, Inc., New Jersey, 2003.
6. Steinbüchel (ur.), *Biopolymers: General Aspects and Special Applications*, Volume 10, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 365-374.
7. Rabek JF. In: *Photostabilization of polymers*. London and New York: Elsevier Applied Science, 1990.
8. Gopferich A, Karydas D, Langer R. Predicting drug-release from cylindrical polyanhydride matrix discs. *Eur J Pharm Biopharm* 1995;41:81–7.
9. M. Xanthos, *Functional Fillers for Plastics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KgaA, 2005., str. 6-13.
10. T. W. Chou i dr., *Compos. Sci. and Technol.* **68** (2008) 3373-3379.
11. Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1984). *Chemistry of the Elements*. Oxford: Pergamon Press. pp. 1117–19. ISBN 0-08-022057-6

12. https://pavemaintenance.wikispaces.com/file/view/TiO2_ball_and_stick.jpg/321232034/880x220/TiO2_ball_and_stick.jpg (pristup 16. rujna 2016.)
13. Fuishima, A., Zhanog, X., Tryk, D.A., Surf. Sci. Rep. 63 (2008) 515-582.)
14. R. H. Boyd, Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour — a review, *Polymer*, 26, 323 (1985).
15. M.Jaziri, N.Mnif, V.Massardier-Nageotte, H.Perier-Camby, Polym Eng. Sci., 47,1009 (2007).
16. Tsuji H, Ishizaka T., Macromol Biosci 2001;1:59-65.
17. Crescenzi V, Manzini G, Galzolari G, Borri C, Eur Polym J 1972;8:449-63.
18. B.Wunderlich, Macromolecular Physics, Vol. 1, Crystal Structure, Morphology, Defects, Academic Press, New York (1973).
19. B.Wunderlich, Macromolecular Physics, Vol. 3, Crystal Melting, Academic Press, New York (1980).

7. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci :

Ime i prezime : Robert Katić
Adresa : Škorjančeva 6, 10090 Zagreb
Mobitel : 091/8828548
e-mail : katic.robert@gmail.com
datum rođenja: 11.09.1993

Školovanje :

Naziv škole : X. gimnazija „Ivan Supek“ (2007. – 2011.)
Naziv fakulteta : " Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije " (2011. – 2016.)
Studij : Ekoinženjerstvo