

Utjecaj vremena UV razgradnje na svojstva LDPE/PCL mješavina

Benić, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:475611>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Luka Benić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Luka Benić

UTJECAJ VREMENA UV RAZGRADNJE NA SVOJSTVA LDPE/PCL MJEŠAVINA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Dr.sc. Vesna Očelić Bulatović, znanstveni suradnik, FKIT

Prof.dr.sc. Igor Sutlović, FKIT

Zagreb, srpanj 2017.

Rad je u potpunosti izrađen na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić.

Posebno se želim zahvaliti prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić na stručnom vodstvu i savjetima te iznimnom trudu pri izradi ovoga rada.

Također se želim zahvaliti svima koji su mi na bilo koji način olakšali školovanje na preddiplomskom studiju.

Luka Benić, srpanj 2017.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. POLIMERNE MJEŠAVINE	2
2.2. RAZGRADNJA POLIMERNIH MATERIJALA	2
2.2.1. OKSIDATIVNA RAZGRADNJA	3
2.2.2. POSLJEDICE RAZGRADNJE	4
2.2.3. FOTOKEMIJSKA I FOTOOKSIDACIJSKA RAZGRADNJA	4
2.2.3.1. RAZLOZI FOTORAZGRADNJE MATERIJALA	4
2.2.3.2. MEHANIZAM RADIKALSKE REAKCIJE	5
2.2.3.3. UV STABILIZATORI	6
2.2.4.1. KIDANJE LANACA	8
2.2.4.2. DEPOLIMERIZACIJA	8
2.3. BIORAZGRADLJIVI POLIMERI	8
2.3.1. MEHANIZAM BIORAZGRADNJE	9
2.3.2. AEROBNA RAZGRADNJA	10
2.3.3. ANAEROBNA RAZGRADNJA	10
2.3.4. METODE PRAĆENJA BIORAZGRADNJE	12
2.4. POLIOLEFINI	12
2.4.1. POLIETILEN	13
2.4.1.1. VRSTE POLIETILENA	13
2.4.1.2. SINTEZA POLIETILENA	14
2.4.1.3. MEHANIZAM UV RAZGRADNJE POLIETILENA	15
2.4.1.4. FIZIKALNA SVOJSTVA POLIETILENA	16
2.4.1.4. FIZIKALNA SVOJSTVA POLIETILENA	17
2.4.1.5. MEHANIČKA SVOJSTVA POLIETILENA	17
2.4.1.6. KEMIJSKA SVOJSTVA POLIETILENA	17
2.5. ALIFATSKI POLIESTERI	18
2.5.1. POLIKAPROLAKTON	19
2.5.1.1. SINTEZA POLIKAPROLAKTONA	19
2.5.1.2. MEHANIZAM UV RAZGRADNJE POLIKAPROLAKTONA	20
2.5.1.3. FIZIKALNA SVOJSTVA POLIKAPROLAKTONA	22

2.5.1.4. KEMIJSKA SVOJSTVA POLIKAPROLAKTONA.....	22
2.5.1.5. MEHANIČKA SVOJSTVA POLIKAPROLAKTONA	22
2.6. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE	23
2.6.1. TEHNIKE TOPLINSKE ANALIZE.....	23
2.6.1.1.1. PRINCIP RADA.....	23
2.6.1.1.2. FAZNI PRIJELAZI KOJI SE ODREĐUJU TEHNIKOM DSC.....	24
2.6.1.2. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA (DMA)	24
2.6.1.2.1. PRINCIP RADA	26
2.6.1.2.2. PREDNOST TEHNIKE DMA PRED TEHNIKOM DSC	27
2.6.1.3.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA	29
2.6.1.3.1. PRINCIP RADA.....	29
2.6.2. SPEKTROMETRIJSKE TEHNIKE ANALIZE.....	30
2.6.2.1. INFRACRVENA (IR) SPEKTROSKOPIJA.....	31
2.6.2.1.1. IR SPEKTAR.....	31
2.6.2.1.2. VRSTE VIBRACIJA	31
2.6.2.2. FTIR SPEKTROSKOPIJA	32
2.6.2.2.1. PREDNOSTI FTIR TEHNIKE.....	33
2.6.2.2.2. PRIPRAVA UZORAKA ZA FTIR.....	33
2.6.2.3. ATR TEHNIKA.....	34
2.7. POSTUPCI MIJEŠANJA	34
2.7.1.1. EKSTRUZIJA	34
2.8. POSTUPCI PREŠANJA POLIMERNIH MJEŠAVINA.....	37
2.8.1. PREŠANJE U KALUPU.....	37
2.8.2. INJEKCIJSKO PREŠANJE	37
3. EKSPERIMENTALNI DIO	38
3.1. MATERIJALI	38
3.2. PRIPRAVA UZORAKA.....	38
4. REZULTATI I RASPRAVA	41
4.1. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE	41
4.2. REZULTATI FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJE	51
5. ZAKLJUČAK.....	59
6. POPIS SIMBOLA I KRATICA	60
7. LITERATURA	63
8. ŽIVOTOPIS.....	66

SAŽETAK

Cilj ovoga rada bio je pripremiti i karakterizirati LDPE/PCL mješavine u različitim omjerima te odrediti utjecaj vremena UV razgradnje na svojstva mješavina. Karakterizacija LDPE/PCL mješavina napravljena je s naglaskom na toplinska svojstva mješavina. Mješavine polietilena niske gustoće (LDPE) i polikaprolaktona (PCL) pripravljene su u različitim omjerima: 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 i 0/100 mas%. LDPE/PCL mješavine pripravljene su umješavanjem u laboratorijskoj gnjetilici Brabender. Uzorci čistih polimera i mješavina dobiveni su prešanjem na hidrauličkoj preši.

Uzorci čistih LDPE i PCL te LDPE/PCL mješavina u različitim omjerima bili su izloženi UV zračenju deset, dvadeset i trideset dana.

Karakterizacija toplinskih svojstava LDPE/PCL mješavina provedena je tehnikom termogravimetrijske analize (TGA).

Struktura mješavina prije izlaganja UV zračenju te nakon deset i trideset dana zračenja određena je kombiniranom tehnikom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama (FT-IR) i prigušene totalne refleksije (ATR).

Toplinska stabilnost mješavina smanjuje se povećanjem udjela PCL. To se da zaključiti iz činjenice da se temperatura početka razgradnje pomiče prema nižim temperaturama dodatkom PCL.

Ključne riječi: mješavine, UV razgradnja, UV zračenje, polietilen niske gustoće, polikaprolakton, toplinska svojstva

ABSTRACT

The aim of this work was to preparation and characterization of LDPE/PCL blends under different LDPE/PCL content and to determine the effect of UV degradation time on the properties of the blends. The characterization of LDPE/PCL blends was made under accent on thermal properties. Blends of low density polyethylene and polycaprolactone were made in different LDPE/PCL content: 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 and 0/100 wt%. LDPE/PCL blends were prepared with melt mixing in laboratory Brabender mixer. The specimens of neat polymers and LDPE/PCL blends were molded in hydraulic press. The specimens of neat polymers and LDPE/PCL blends were exposed to UV irradiation for 10 and 30 days. The thermal properties of neat LDPE, neat PCL and LDPE/PCL blends were investigated by thermogravimetric analysis (TGA).

The changes in the structure of the blends were investigated before exposure to UV irradiation and after 10 and 30 days of UV exposure time by combined technique of Fourier Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Attenuated Total Reflection (ATR).

The thermal stability of the blends decreases with increase of the PCL content. That can be concluded from the fact that the temperature of beginning of degradation is shifted to lower temperatures by the increase of PCL content.

Keywords: blends, UV degradation, UV irradiation, low-density polyethylene (LDPE), polycaprolactone (PCL), thermal properties

1. UVOD

Uporaba polimernih materijala omogućena je zbog njihovih poželjnih svojstava. Ta svojstva obuhvaćaju mehanička i toplinska svojstva, preradljivost, mogućnost oblikovanja itd. No, posebno svojstvo koje je uzrokovalo proširenje uporabe polimernih materijala u svakodnevnom životu je što su izrazito lagani.

U današnje vrijeme, sve su više zastupljene polimerne mješavine i kompoziti iz razloga što polimerne mješavine i kompoziti pokazuju velike mogućnosti u modifikaciji svojstava postojećih polimera. Naravno, ovisno o svojstvima koja se žele postići za određenu primjenu.

Nadalje, glavni nedostatak polimera je što se proizvode iz monomera koji se dobivaju iz nafte. Obzirom na porast cijene nafte i plina u današnje vrijeme, a i pojačane zabrinutosti za zaštitu okoliša, sve se više prihvaća činjenica da upotreba sintetskih polimera nije primjerena. Osim toga, smatra se da većina petrokemijskih polimera nije biorazgradljiva. Iz tog razloga, pribjegava se drukčijem načinu sinteze novih polimernih materijala iz alternativnih izvora sirovina.

2. OPĆI DIO

2.1. POLIMERNE MJEŠAVINE

Jedan od načina dodatnog poboljšanja svojstava polimera je i međusobno miješanje različitih polimera. No, zašto ne sintetizirati nove polimere, umjesto da ih samo miješamo? Glavni čimbenik po pitanju toga jest cijena i vrijeme proizvodnje. Miješanje različitih polimera u smislu poboljšanja njihovih svojstava, i dobivanje polimerne mješavine kao novog materijala, traje daleko kraće i nedvojbeno je jeftinije. Glavni problem predstavlja ne tako laka mješljivost polimera. Polimeri su većinom međusobno nemješljivi. Mogućnost miješanja različitih polimera, odnosno stupanj miješanja, određuje strukturu mješavine. Struktura mješavine odražava se na svojstva mješavine. Rezultat dovoljno jakih interakcija na međupovršini kontakta dviju faza rezultira dobrom mješljivošću s homogenom strukturom. Nemješljivost je rezultat preslabih ili nepostojećih interakcija na međupovršini kontakta dvaju polimera. Posljedično, to označava dobivanje heterogene strukture s lošijim svojstvima u odnosu na same polimere. Morfologija mješavine bi trebala ostati nepromijenjena jer u suprotnom dolazi do promjene svojstava.

2.2. RAZGRADNJA POLIMERNIH MATERIJALA

Pod pojmom razgradnje polimera podrazumijeva se pogoršanje primjenskih svojstava polimernog materijala. Zašto dolazi do degradacije polimera? Glavni faktor je vanjski podražaj koji uzrokuje kemijsko cijepanje veza između makromolekula. Na taj način dolazi do slabih mjesta u strukturi koja se odražavaju na primjenska svojstva materijala. Degradacija polimera prvenstveno se odnosi na promjene u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi samog polimera.¹

Obzirom na vrstu utjecaja postoji više tipova razgradnje:

Tablica 1. Uzroci i vrste razgradnje polimernih materijala¹

Uzrok degradacije	Tip degradacije
Toplina	Toplinska
Kisik	Oksidacijska
Ozon	Ozonizacijska
Elektromagnetsko zračenje	Fotokemijska
Radioaktivno zračenje	Ionizacijska
Kemijski čimbenici	Kemijska
Mehanička naprezanja	Mehanička
Atmosferski čimbenici	Starenje
Biološki čimbenici	Biorazgradnja

Istovremeni utjecaj više različitih čimbenika uzrokuje naglo pogoršanje svojstava materijala. Osim osnovnih tipova razgradnje gdje se govori samo o jednom uzroku, kod simultanog utjecaja više različitih čimbenika govori se i o različitom tipu razgradnje. Tako npr. istovremenim utjecajem topline i kisika govorimo o termooksidativnoj razgradnji, a kisika i svjetlosti o fotooksidativnoj razgradnji.

Polimeri su tijekom svog životnog vijeka u stalnoj interakciji s okolišem i postupno se razgrađuju bez obzira na napore koji se poduzimaju da se to spriječi.¹ Najčešće istovremeno djeluje više različitih utjecaja. Tijekom upotrebe polimera u prirodnoj okolini djeluju svjetlost, kisik, vlaga, ozon, mehanička naprezanja itd. Tijekom prerade polimeri su izloženi istodobnom utjecaju kisika, vlage i mehaničkih naprezanja.¹

2.2.1. OKSIDATIVNA RAZGRADNJA

Svi polimeri, prirodni ili sintetski, organski ili anorganski, tijekom vremena će se razgraditi u atmosferi kisika pri povišenim temperaturama. Reakcije koje rezultiraju oksidativnom razgradnjom nisu identične za sve polimere, ali variraju ovisno o kemijskoj strukturi i uvjetima u kojima se oksidacija događa.²

No, moguće je uočiti zajednička uporišta za mehanizam oksidacije poliolefinskih polimera. Taj isti mehanizam doprinosi i oksidaciji mnogih drugih polimera koji nisu građeni u potpunosti od ugljika i vodika, ali koji sadrže ugljikovodične segmente.

2.2.2. POSLJEDICE RAZGRADNJE

Kako je prethodno rečeno, razgradnjom materijala dolazi do pogoršanja uporabnih svojstava istoga. To se prvenstveno odnosi na otvrdnjavanje materijala, promjenu vizualnih svojstava (promjena boje), narušavanje mehaničkih, reoloških i toplinskih svojstava.

Procesi razgradnje uglavnom su nepoželjni. No, primjena kemijske razgradnje polimernih materijala može biti poželjna pri recikliranju.

2.2.3. FOTOKEMIJSKA I FOTOOKSIDACIJSKA RAZGRADNJA

Fotokemijska razgradnja je razgradnja materijala pod utjecajem svjetlosti u UV/VIS području, odnosno intervalu valnih duljina elektromagnetskog zračenja 100-400 nm za UV, tj. 400-750 nm za VIS dio spektra.¹

Stupanj razgradnje ovisi o prirodi kemijskih reakcija i o vrsti polimera. Laboratorijsko istraživanje razgradnje materijala temelji se na simulaciji realnih uvjeta UV zračenja, vlage, temperature, itd.

2.2.3.1. RAZLOZI FOTORAZGRADNJE MATERIJALA

U primjeni pri atmosferskim uvjetima, svi polimeri se razgrađuju.³ Brzina razgradnje ovisi o okolišnim uvjetima (intezitetu sunčevog svjetla, temperaturi, vlažnosti) i o vrsti polimera.³

UV razgradnja je rezultat kombiniranog djelovanja posljedica fotolize i oksidativnih reakcija.

U inertnoj atmosferi, važan je proces fotolize, dok je u atmosferi zraka važan proces fotooksidacije.³

Fotolitička razgradnja pod djelovanjem sunčevog svjetla i/ili fotooksidacija može se odvijati samo ako polimer sadrži kromoforne skupine koje su u mogućnosti apsorbirati valne duljine veće od 290 nm.³ Takve valne duljine imaju dovoljno energije za uzrokovanje disocijacijskih procesa koji rezultiraju razgradnjom materijala.

U prisutnosti zraka, gotovo svi polimeri razgrađuju se mnogo brže nego u internoj atmosferi.

Općenito, za fotorazgradnju polimernih materijala odgovorno je mnogo čimbenika. Prema, Schnabelu (1981.) mogu se podijeliti u dvije skupine:

1. Interne nečistoće

Interne nečistoće, koje mogu sadržavati kromoforne skupine, mogu se ugraditi u makromolekule tijekom procesa polimerizacije i skladištenja.

Pod internim nečistoćama, podrazumijevaju se: hidroperoksid, karbonilna skupina, nezasićene veze (C=C) i ostaci katalizatora

2. Unutarnje nečistoće

Unutarnje nečistoće, koje također mogu sadržavati kromoforne skupine, podrazumijevaju ostatke otapala ili katalizatora, supstance onečišćene urbane atmosfere (npr. polinuklearni ugljikovodici poput naftalena i antracena u polipropilenu i polibutadienu), aditive (pigmenti, bojila, toplinski stabilizatori itd.) te metale i metalne okside u tragovima (Fe, Ni, Cr).

2.2.3.2. MEHANIZAM RADIKALSKE REAKCIJE

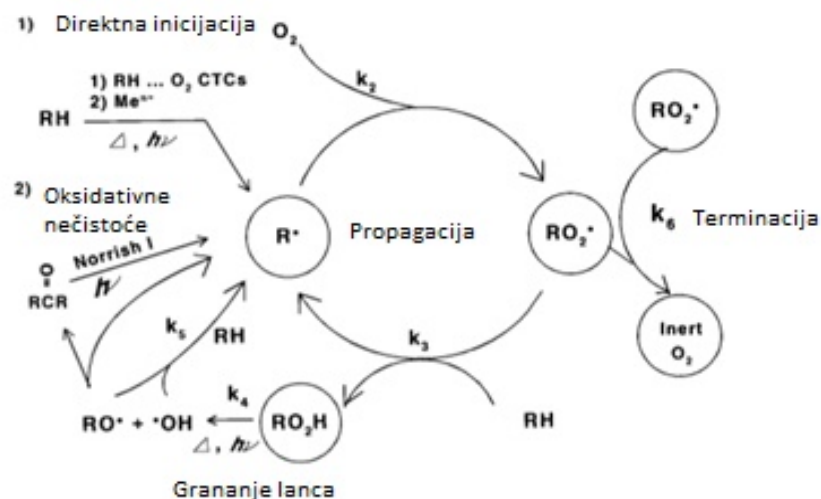
Sam mehanizam radikalske reakcije sastoji se općenito od tri stupnja – inicijacije, propagacije i terminacije.

Kod fotooksidacijske razgradnje, stupanj inicijacije započinje homolitičkim cijepanjem veza unutar makromolekule. U periodu propagacije polimerni radikali reagiraju s kisikom, zatim s makromolekulom pri čemu nastaje hidroperoksid. Hidroperoksid se raspada na polimerni alkoksi-radikal i hidroksilni radikal. U završnom stupnju radikalske reakcije nastaju nereaktivni produkti čime se okončava reakcija.

Pri fotokemijskim reakcijama može doći do umreživanja koje je sekundarni fotokemijski proces pri čemu se povezuju dva polimerna radikala nastala u primarnom fotokemijskom procesu.

Posljedice oksidacijske razgradnje su smanjenje molekulske mase, stvaranje oksidiranih struktura, nastajanje niskomolekulskih plinskih produkata, umreživanje i nastajanje nezasićenih struktura.⁴

Nadalje, fotooksidacijska razgradnja započinje pobuđivanjem polimernih molekula izravnom apsorpcijom fotona ili preko tvari koje vrlo lako apsorbiraju svjetlo. Pobuđene molekule višak energije gube ponovnom emisijom ili svjetla ili topline ili njezinim prijenosom kemijskim reakcijama na druge molekule.⁴ Konačno, disocijacijom uz pucanje kemijskih veza.



Slika 1. Autooksidativni mehanizam većine polimera (R-polimerni lanac, H-najlabilniji vodikov atom, X^0 – bilo koji radikal, k_i – brzina reakcije)³

Za sprječavanje, specifično, oksidacijske razgradnje, koriste se antioksidansi koji reagiraju vrlo brzo s polimernim alkilnim ili peroksidnim radikalima uz nastajanje novih, ali nereaktivnih radikala i na taj način usporavaju ili potpuno zaustavljaju reakciju propagacije.

Fizikalno mehanička svojstva koja se ispituju nakon ozračivanja materijala UV lampom su tvrdoća, odbojna elastičnost, prekidna čvrstoća, prekidno istezanje, cijepanje zarezom, trošenje, savijanje itd.

2.2.3.3. UV STABILIZATORI

UV stabilizatori su aditivi za polimerne materijale koji sprječavaju fotodegradaciju uzorkovanu ultraljubičastim zračenjem.

UV stabilizatori djeluju na način da apsorbiraju UV zračenje i time sprječavaju interakciju zračenja s masom polimera. Prilikom apsorpcije zračenja, energija zračenja se pretvara u drugi neštetni oblik energije poput topline.

Mogu djelovati i drugim mehanizmima poput refleksije ili raspršenja zračenja. U tom slučaju, poželjno je imati svojevrsan premaz na površini polimernog materijala kako bi se usporio proces obezbojenja i raslojavanja.

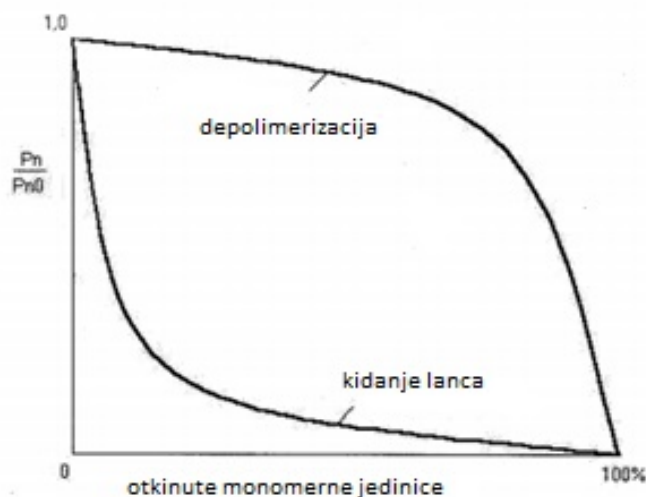
Chemical structure of the light-stabilizers	Trade name/ Chemical name		
	Chimassorb S1 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone		Tinuvin P 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-2H-benzotriazole
	Cyasorb UV 2098 2-hydroxy-4-acryloyloxyethoxybenzophenone		Tinuvin 326 2-(3'-tertbutyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-2H-5-chlorobenzotriazole
	VP Sanduvor PR-31 Propanedioic acid, [(4-methoxyphenyl)methylene]-, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester		Tinuvin 327 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tertbutyl-phenyl)-2H-5-chlorobenzotriazole

Slika 2. Primjeri UV stabilizatora⁵

2.2.4. TOPLINSKA RAZGRADNJA

Polimerne krutine podilaze i fizikalnim i kemijskim promjenama kada se na njih primijeni toplina. Većinom te promjene vode ka neželjenim promjenama svojstava materijala.

Dva su glavna mehanizma toplinske razgradnje polimernih materijala: depolimerizacija i statističko cijepanje lanaca.⁶



Slika 3. Grafički prikaz ovisnosti promjene stupnja polimerizacije ovisno o količini otkinutih monomernih jedinica za dva mehanizma: fragmentaciju i depolimerizaciju⁶

2.2.4.1. KIDANJE LANACA

Polimeri koji ne depolimeriziraju, poput polietilena, općenito se raspadaju na manje fragmente i to pod djelovanjem topline. Otkinuti fragmenti lanaca zatim ponovno pucaju na još manje fragmente i taj se proces ponavlja. Statističko kidanje lanaca može se izazvati kemijskim, toplinskim ili mehaničkim podražajima ili zračenjem.⁶

2.2.4.2. DEPOLIMERIZACIJA

Mehanizam depolimerizacije može se odvijati pod istim uvjetima (visoka temperatura) kao i mehanizam statističkog kidanja lanaca⁶. Depolimerizacija je, kao što i sama riječ govori, suprotan mehanizam od polimerizacije.

2.3. BIORAZGRADLJIVI POLIMERI

Sve više se prihvaća činjenica da upotreba „dugotrajnih“ polimera za kratkotrajne primjene (ambalaža, ugostiteljstvo, kirurgija, higijena) nije sasvim primjerena. Smatra se da njihova primjena nije opravdana zbog zabrinutosti za očuvanje i zaštitu okoliša. Većina petrokemijskih sintetskih polimera nisu biorazgradljivi.⁷

Porast cijene nafte i plina posljednjih nekoliko godina, ali i održivi razvoj, potiču razvoj alternativnih izvora sirovina.⁷

Biorazgradljivi polimeri su polimeri koji se razgrađuju u bezopasne, jednostavne, plinovite produkte u biološkoj okolini i to enzimskom ili neenzimskom hidrolizom.⁴

Biorazgradnja je razgradnja izazvana samo enzimskim djelovanjem mikroorganizama, gljivica ili bakterija. U reakciji s biološkim enzimom, biorazgradivi polimeri razlažu se na biomasu, ugljični dioksid i vodu u određenom vremenskom periodu i kontroliranoj okolini.⁴

Prema podrijetlu, biorazgradljivi polimeri mogu se podijeliti u četiri osnovne skupine:

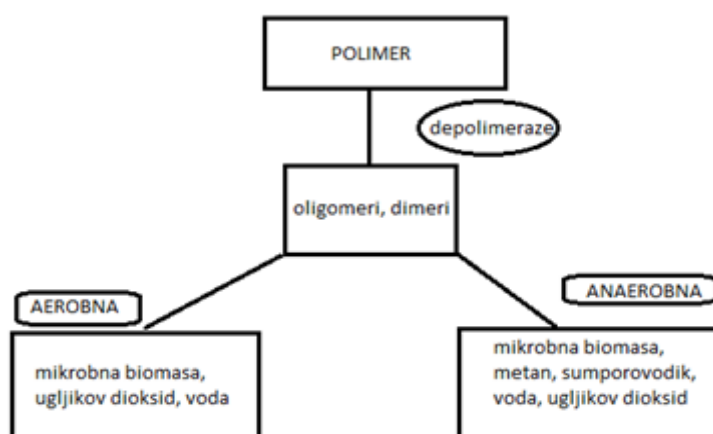
PODRIJETLO	PREDNOSTI	NEDOSTATCI	PREDSTAVNICI
Priradni polimeri (Biopolimeri)	Obnovljeni, uglavnom jeftini	Mala ponovljivost i raznolikost svojstva materijala	Škrob, celuloza, PHB
Monomeri proizvedeni fermentacijom	Obnovljiv, dobra ponovljivost svojstava i kontrola strukture materijala	Visoka cijena	Polilaktidi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

Slika 4. Četiri osnovne skupine biorazgradivih polimera, njihove prednosti i nedostaci te predstavnici pojedine skupine⁴

2.3.1. MEHANIZAM BIORAZGRADNJE

Mehanizam biorazgradnje temelji se na procesima fragmentacije i mineralizacije.

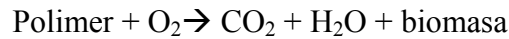
Razlikujemo dvije osnovne vrste biorazgradnje: anaerobnu i aerobnu razgradnju.



Slika 5. Shematski prikaz biorazgradnje polimera⁸

2.3.2. AEROBNA RAZGRADNJA

Kod aerobne razgradnje, konačni produkt razgradnje je kompost koji se sastoji od minerala i kompleksnih organskih tvari.



2.3.3. ANAEROBNA RAZGRADNJA

Nusprodukt anaerobne razgradnje je metan koji se može koristiti kao energent.



Sami mehanizam biorazgradnje polimernih materijala temelji se na nekoliko procesa. Ti procesi mogu se zaustaviti u bilo kojoj fazi. Proces na kojima se temelji biorazgradnja polimernih materijala su:

1. Fragmentacija
2. Depolimerizacija
3. Transport molekula
4. Asimilacija
5. Mineralizacija

Proces fragmentacije predstavlja zajedničko djelovanje mikroba, drugih razgradnih organizama i/ili abiotičkih faktora na cijepanje molekula biorazgradljivog materijala na manje segmente.⁹

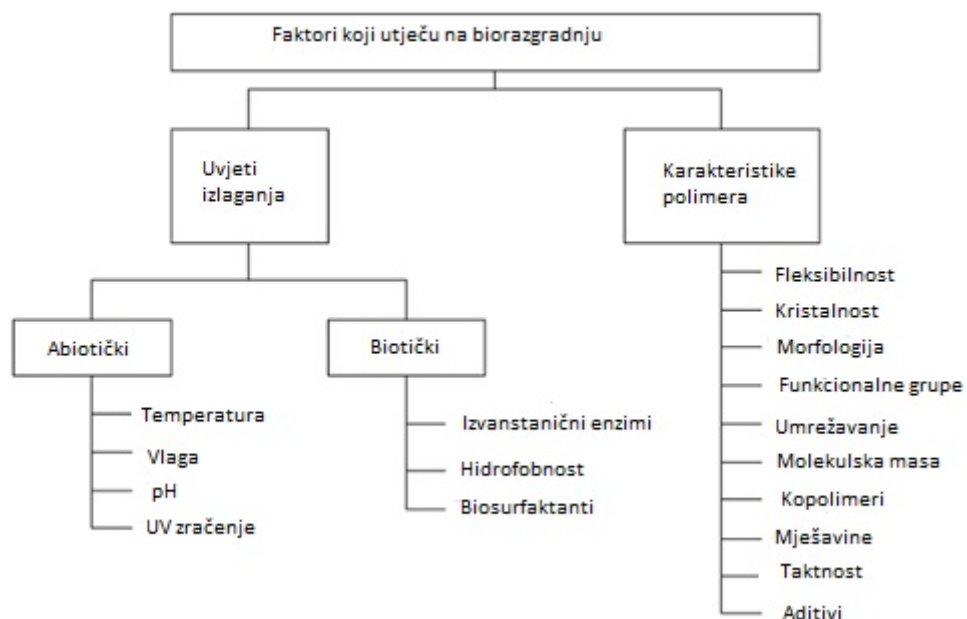
Proces depolimerizacije predstavlja drastično smanjenje molekulske mase polimera izlučivanjem mikrobnih katalizatora (enzima, slobodnih radikala). Mikrobnih katalizatori sposobni su razoriti molekulu na oligomere, dimere i monomere.⁹ Enzimi su katalitički proteini koji snižavaju energiju aktivacije molekule i na taj način favoriziraju kemijske reakcije. Iako ih ima mnogo te su izuzetno selektivni, vrlo lako se denaturiraju djelovanjem topline, zračenja, surfaktanata i sl.

Transport molekula odnosi se na migraciju molekula kroz plazmatsku membranu. Molekule ,koje su sposobne migrirati kroz plazmatsku membranu, su samo one koje su prepoznate od strane mikrobnih stanica. Ostale molekule ostaju u izvanstaničnom prostoru i mogu biti objekt drugih modifikacija.

Proces asimilacije obuhvaća procese u citoplazmi organizma. U citoplazmi, transportirane molekule integriraju se u mikrobni metabolizam i proizvode energiju, novu biomasu i brojne primarne i sekundarne metabolite.⁹ Asimilacija omogućava rast i reprodukciju mikroorganizama dok oni konzumiraju nutritivni supstrat (npr. polimerni materijal) iz okoliša.

Proces mineralizacije predstavlja djelovanje jednostavnih i kompleksnih metabolita (organskih kiselina, aldehida, terpena, antibiotika itd.).⁹ Ti metaboliti mogu se izlučiti u izvanstanični prostor. Jednostavnije molekule poput CO₂, N₂, CH₄, H₂O i raznih soli produkti su unutarstaničnih metabolita. Potpunom oksidacijom metabolita, oni se oslobađaju u okoliš i dolazi do mineralizacije.

No, postoje i abiotički čimbenici koji utječu na biorazgradnju polimernih materijala. Pod abiotičkim čimbenicima, smatraju se sunčevo svjetlo, vlaga, zrak, itd. Zašto abiotički? Zato što uzrokuju mehaničke, svjetlosne, toplinske i kemijske promjene polimernog materijala i na taj način mijenjaju mogućnost biorazgradnje materijala.



Slika 6. Faktori koji utječu na biorazgradnju polimernih materijala¹⁰

2.3.4. METODE PRAĆENJA BIORAZGRADNJE

Prije samog primjera metoda praćenja biorazgradnje, bitno je napomenuti kako je to kompleksni prirodni proces. Prirodne procese jako je teško realizirati u laboratoriju i to isključivo zbog vrlo velikog broja parametara koji su ključni u odvijanju biogeokemijskog recikliranja. No, iako se realni uvjeti ne mogu reproducirati, testovi biorazgradnje bitni su zbog procjene utjecaja industrijskih materijala na okoliš. Ali ipak najbitnija svrha testova biorazgradnje je pronalaženje rješenja kako izbjeći alarmantnu akumulaciju polimernih materijala.

Biorazgradnja se može mjeriti na više načina. Aktivnost aerobnih mikroba može se mjeriti prema količini kisika kojeg konzumiraju ili prema količini ugljikovog dioksida kojeg proizvode. Aktivnost anaerobnih mikroba mjeri se njihovom količinom ili količinom metana koji pritom nastaje.¹¹

Aerobno razlaganje mjeri se DR4 testom. DR4 test je četverodnevni dinamički respiracijski indeks. DR4 testom mjeri se biorazgradnja tvari za četiri dana uz propuhivanje zraka.¹¹

Anaerobno razlaganje mjeri se BMP100 testom. BMP100 je stodnevni potencijal test biogenog metana (biogenic methane potential) gdje se mjeri proizvodnja bioplina.¹¹

Abiotička razgradnja vezana je većinom za fizikalna ispitivanja (temperaturni prijelazi, promjene u rasteznim ispitivanjima). Biofragmentacija otkriva se testovima identifikacije niskomolekulskih fragmenata (npr. koristeći kromatografske metode). Asimilacija se procjenjuje prema metaboličkim produktima ili prema količini mikrobne biomase (koristeći makroskopska i mikroskopska proučavanja).⁹

2.4. POLIOLEFINI

„Poliolefini“ je naziv za polimere koji su nastali polimerizacijom monomera olefina. Predstavnici skupine poliolefina su polietilen i polipropilen.

Poliolefini mogu biti ili amorfni ili visoko kristalni. To se odražava na njihova svojstva na način da se mogu ponašati kao termoplasti, termoplastični elastomeri ili termoseti.¹² Zanimljivo je kako su poliolefini polimeri građeni isključivo od atoma ugljika i vodika, a posjeduju iznimna primjenska svojstva.

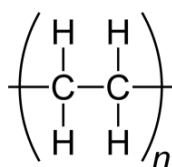
Komercijalni izradci od polietilena, unatoč njihovu imenu, najčešće su kopolimeri etilena s različitim udjelima nekog drugog α -olefin komonomera.¹² Najčešći α -olefini koji se koriste za

kopolimerizaciju etilena su 1-buten, 1-heksen i 1-okten.¹²Njihova uloga je smanjiti gustoću, a povećati kristalnost poliolefina mijenjajući njegova fizikalna svojstva te posljedično i primjenska svojstva.

2.4.1. POLIETILEN

Polietilen (PE) je jedan od najčešće korištenih plastičnih materijala u svijetu i ima vrlo široku primjenu u raznim industrijama, segmentima i aplikacijama. Omogućava da se hrana pakira ekonomično s produženim rokom, siguran transport i distribuciju kemikalija.¹³

Upotrebljava se za izradu filmova i folija (vrećica), različitih ambalaža (boce za šampone, vodu, kontejneri), kanalizacijske cijevi, dječje igračke i mnoge druge proizvode.⁷

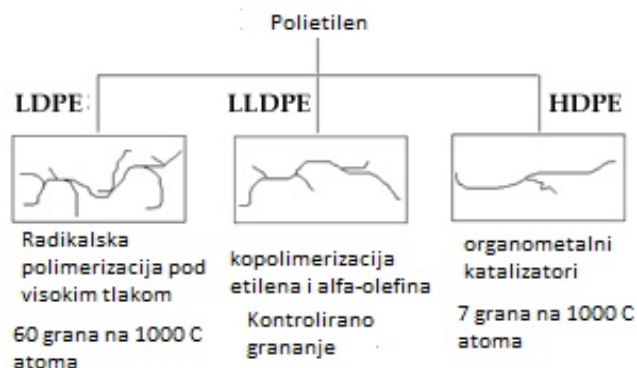


Slika 7.Strukturna formula polietilena (PE)¹³

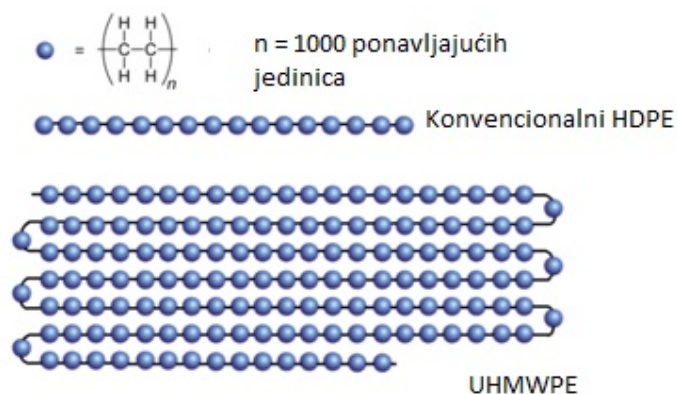
Obzirom na tako važnu primjenu polietilena, zanimljivo je kako ima najjednostavniju strukturu od svih poznatih polimera. Polietilen može ponekada imati i složeniju strukturu, ovisno o rasporedu građevnih jedinica.

2.4.1.1. VRSTE POLIETILENA

1. Linearni polietilen ili polietilen visoke gustoće (HDPE)
2. Razgranati polietilen ili polietilen niske gustoće (LDPE)
3. Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)
4. Polietilenultravisokih molekulskih masa (UHMWPE)



Slika 8.Vrste polietilena ovisno o gustoći grananja¹⁴



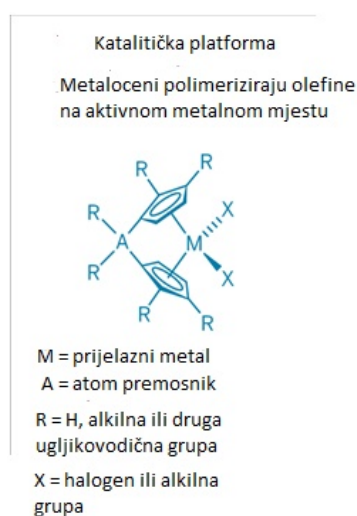
Slika 9. Razlika strukturne građe polietilena visoke gustoće i polietilena ultravisokih molekulskih masa¹⁵

2.4.1.2. SINTEZA POLIETILENA

Polietilen je vinilni polimer koji se dobiva iz monomera etilena (vinila).

Pri procesu polimerizacije etilena bitno je paziti na čistoću monomera jer one oštećuju Ziegler-Natta katalizatore i sprječavaju proces polimerizacije.⁷

LDPE dobiva se radikalskom polimerizacijom, HDPE Ziegler-Natta polimerizacijom, a UHMWPE metalocenskom polimerizacijom.



Slika 10. Metalocenski katalizator¹⁶

Inicijatori u procesi polimerizacije dobivanja LDPE su 2-2'-azo-bis-izobutironitril (AIBN) i dibenzoil-peroksid (DBO). Razlaganjem inicijatora nastaju slobodni radikali koji započinju proces polimerizacije.

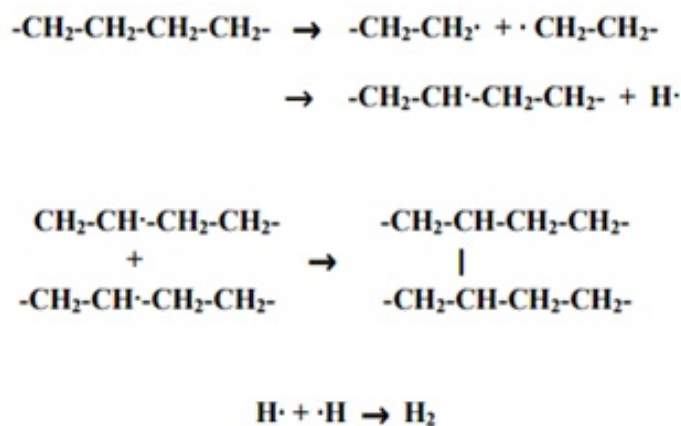
Tehnološki procesi dobivanja LDPE su niskotlačni poliolefinski proces, proces u otopinskoj fazi, modificirani visokotlačni poliolefinski proces i niskotlačni proces u plinskoj fazi.⁷

Polietilen visoke gustoće dobiva se Ziegler-Natta polimerizacijom. Tehnološki procesi dobivanja su slurry-fazni proces, u otopini ili suspenziji (Du Pont proces) te polimerizacijom u plinskoj fazi.⁷

LLDPE dobiva se kopolimerizacijom monomera etilena s do 10 mas% jednog od α -olefina.⁷ LLDPE razlikuje se od LDPE po pravilnijoj strukturi, višem stupnju kristalnosti te užoj raspodjeli molekulskih masa.

2.4.1.3. MEHANIZAM UV RAZGRADNJE POLIETILENA

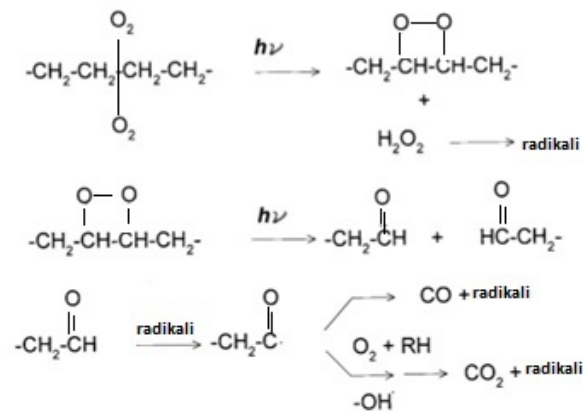
Polietilen je pri izlaganju UV zračenju relativno stabilan polimer, bez prisutnosti kisika. Nakon dužeg izlaganja UV zračenju kratkih valnih duljina (254 nm) u vakuumu ili atmosferi dušika, odvijaju se procesi kidanja lanca i odvajanja vodika.¹⁷ Također, mogući su procesi umrežavanja i nastajanja vodika.



Slika 11. Reakcije koje se odvijaju pri izlaganju PE UV zračenju¹⁷

Iako postoji mnogo istraživanja UV razgradnje poliolefina, i dalje ne postoji jasan mehanizam inicijacije fotorazgradnje.

Općenito, za poliolefine fotokemijska razgradnja rezultira difuzijom produkata oksidacije kroz sami polimer. Produkti oksidacije su CO i CO₂.



Slika 12. Nastajanje CO i CO₂ kao produkata UV razgradnje³

Nadalje, kod LDPE postoje tercijarni ugljikovi atomi koji su podložni djelovanju UV zraka. UV zračenje stupa u interakciju s tim vezama i stvaraju se slobodni radikali. Slobodni radikali dalje reagiraju s kisikom iz atmosfere i stvaraju karbonilne skupine unutar glavnog lanca.

2.4.1.4. FIZIKALNA SVOJSTVA POLIETILENA

Tablica 2. Fizikalna svojstva LDPE, LLDPE, HDPE i UHMWPE

Svojstvo	LDPE i LLDPE	HDPE	UHMWPE
Gustoća/ g cm ⁻³	0,915 – 0,945	0,96 – 0,98	0,93 – 0,935
Temperatura taljenja/°C	110 – 120	125 – 135	144 – 152
Temperatura mekšanja/°C	85 -87	110	80
Staklište/ °C	-60	-	< - 70
Mehanička svojstva	Elastičan	Tvrd, žilav, čvrst	Otporan na habanje

2.4.1.5. MEHANIČKA SVOJSTVA POLIETILENA

PE je općenito žilav, velikog modula elastičnosti. Povećanjem gustoće rastu modul elastičnosti, prekidna čvrstoća, krutost, tvrdoća površine, a smanjuje se udarna žilavost¹⁸.

2.4.1.6. KEMIJSKA SVOJSTVA POLIETILENA

Otporan je na kemikalije osim na oksidirajuće kiseline i halogene.

Pri sobnoj temperaturi netopljiv je u svim otapalima, a iznad 60°C otapa se u toluenu, ksilenu i tetraklorugljiku¹⁹.

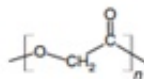
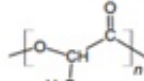
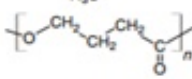
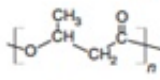
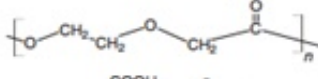
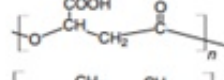
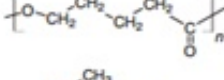
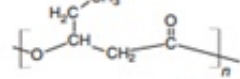
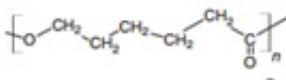
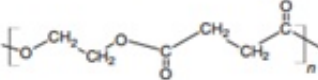
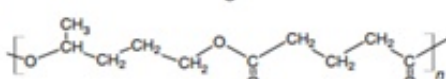
Tablica 3. Prednosti i nedostaci uporabe LDPE¹⁹

<i>Prednosti</i>	<i>Nedostaci</i>
Niska cijena	Visoka toplinska širljivost
Otporan na lom	Loša otpornost na UV zračenje
Inertan na utjecaj vlage	Zapaljiv
Dobra kemijska otpornost	Neadekvatna čvrstoća
Lako preradljiv svim termoplastičnim metodama	Neadekvatna toplinska stabilnost

2.5. ALIFATSKI POLIESTERI

Alifatski poliesteri koji imaju značajnu ulogu u inženjerstvu su biorazgradljivi polimeri poput polilaktida (PLA), polikaprolaktona (PCL), poliglikolne kiseline (PGA) te polietilenoksida (PEO).

Sinteza alifatskih poliestera provodi se ring-opening polimerizacijom, odnosno polimerizacijom otvaranja prstena cikličkog monomera. Polimerizacijom otvaranja prstena cikličkog monomera ili dimera dobivaju se poliesteri visokih molekulskih masa, a niskog indeksa polidisperznosti. To se odražava i na njihova primjenska svojstva koja su ujednačena u cijeloj masi materijala.

Polimer	Kratice	Kemijska struktura
Poli(glikolna kiselina)	PGA	
Poli(laktidna kiselina)	PLA	
Poli(4-hidroksibutirat)	4PHB	
Poli(3-hidroksibutirat)	PHB	
Poli(para-dioksanon)	PDO	
Poli(beta-maleinska kiselina)	PMLA	
Poli(valerolakton)	PVL	
Poli(hidroksi-valerat)	PHV	
Poli(kaprolakton)	PCL	
Poli(etilen sukcinat)	PES	
Poli(dekalakton)	PDL	

Slika 13. Glavni predstavnici alifatskih poliestera, njihove kratice i kemijske strukture²⁰

2.5.1. POLIKAPROLAKTON

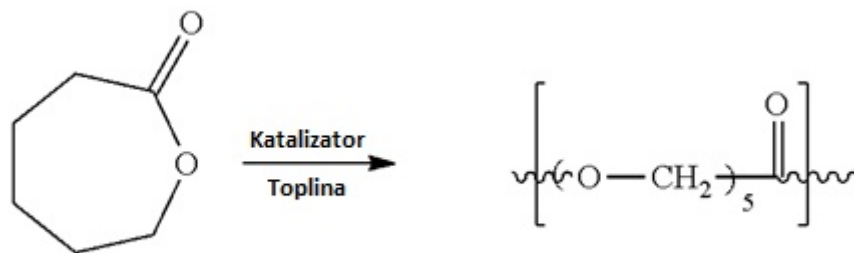
Polikaprolakton (PCL) je linearni biorazgradljivi alifatski poliester sa semikristalnom strukturom koja može doseći stupanj kristalnosti od 70%. Topljiv je u raznim otapalima, hidrofoban i izuzetno kompatibilan s različitim polimerima. Ima nisku temperaturu taljenja (59-64°C). Obzirom na izuzetnu kompatibilnost, došlo se do ideje za potencijalnu primjenu PCL u području biomedicine.²¹ PCL je semikristalni materijal niske rastezne čvrstoće i visokog istezanja.

Fizikalna, toplinska i mehanička svojstva PCL ovise o veličini molekulskih masa i o stupnju kristalnosti.

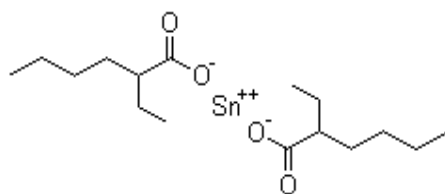
Najčešće se koristi u proizvodnji specijalnih poliuretana. Još se koristi kao dodatak smolama radi bolje prerade i poboljšanja njihovih krajnjih uporabnih svojstava (npr. otpornost na udarce).⁷ Nadalje, koristi se i kao plastifikator za poli(vinil-klorid). Kompatibilan je s nizom drugih polimera, a miješa se sa škrobom da snizi cijenu koštanja i poveća biološku razgradljivost.⁷

2.5.1.1. SINTEZA POLIKAPROLAKTONA

Polikaprolakton sintetizira se ring-opening polimerizacijom ili polimerizacijom otvaranja prstena. Monomer je ε-kaprolakton, a kao katalizator upotrebljava se kositar-oktoat ili aluminijev izopropoksid.

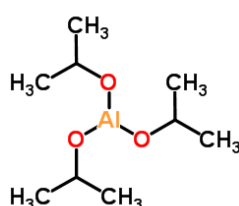


Slika 14. Sinteza polikaprolaktona ring-opening polimerizacijom uz djelovanje katalizatora i topline²²



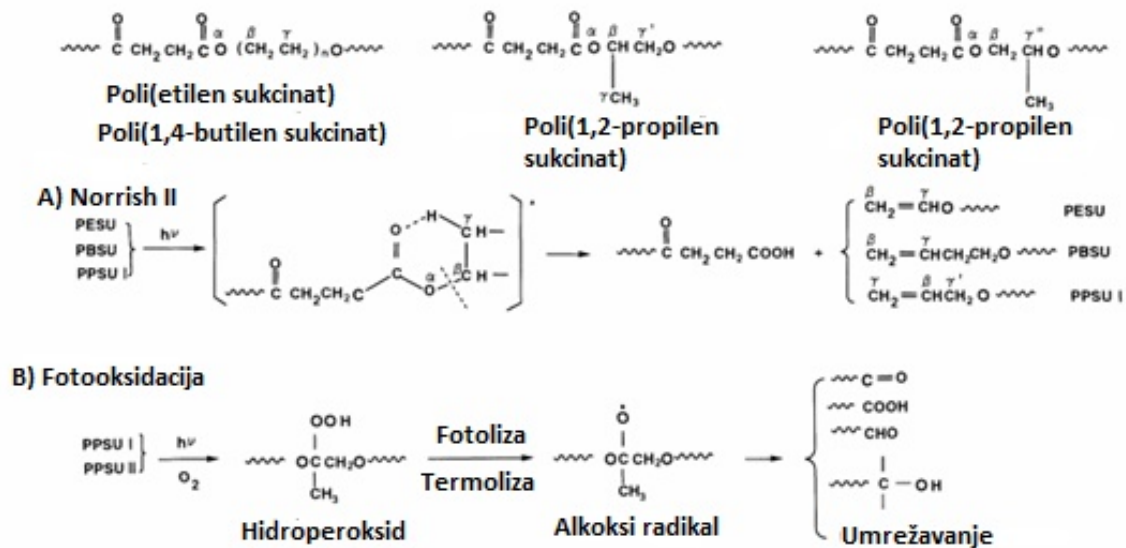
Slika 15. Strukturna formula kositar-oktoata²³

Osim kositar-oktoata, kao katalizator za ring-opening polimerizaciju ϵ -kaprolaktona može se koristiti i aluminijev izopropoksid.



Slika 16. Strukturna formula aluminijevog izopropoksida²⁴

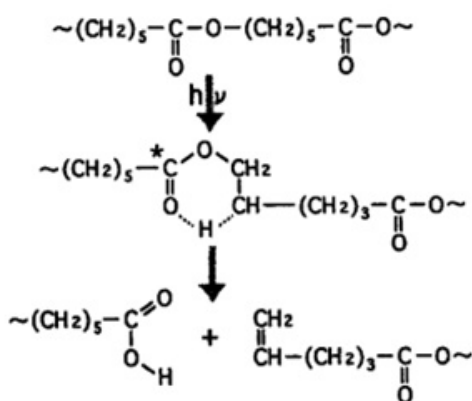
2.5.1.2. MEHANIZAM UV RAZGRADNJE POLIKAPROLAKTONA



Slika 17. Mehanizam UV razgradnje nekih alifatskih poliester²⁵

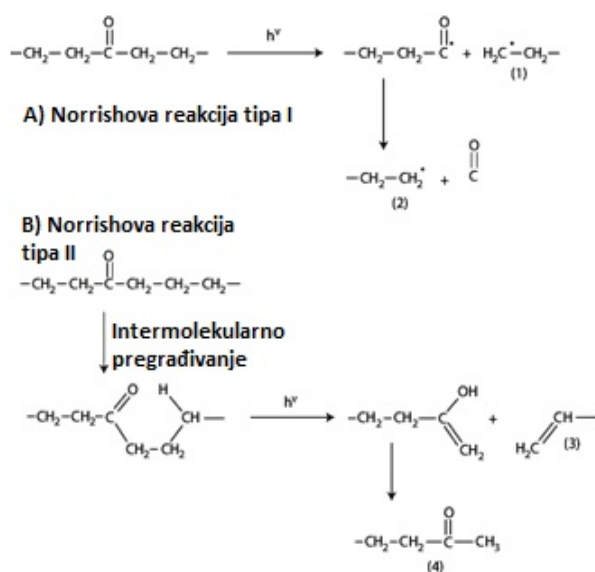
Navjerojatniji mehanizam UV razgradnje PCL odvija se prema Norrishovoj reakciji tipa II.

Općenito, Norrishova reakcija u organskoj kemiji opisuje fotokemijske reakcije koje se odvijaju u ketonima i aldehidima.



Norrishova reakcije tipa II za PCL

Slika 18. Mehanizam UV razgradnje PCL²⁶



Slika 19. Razlika Norrishove reakcije tipa I i Norrishove reakcije tipa II¹⁰

Kao što se vidi sa slike 19, Norrishova reakcija tipa I opisuje fotokemijsko cijepanje, odnosno homolizu aldehida i ketona u dva slobodna radikala. Pri tome, karbonilna skupina apsorbira foton i pobuđuje se.

Norrishova reakcija tipa II opisuje fotokemijsko intramolekularno pregrađivanje γ -vodika od strane pobuđene karbonilne skupine. γ -vodik udaljen je za tri pozicije od karbonilne skupine. Primarni fotokemijski produkt ovakve reakcije je 1,4-biradikal.

Drugim riječima, primjenom na UV razgradnju PCL (slika 18), da se zaključiti kako djelovanjem UV zraka, dolazi do intermolekulskog pregrađivanja te pobuđena karbonilna skupina veže γ -vodik. Produkti UV razgradnje su heksanska (kapronska) kiselina i preostali nezasićeni fragment.

2.5.1.3. FIZIKALNA SVOJSTVA POLIKAPROLAKTONA

PCL je kristalasti polimer sa staklištem oko -60°C , talištem $59-64^{\circ}\text{C}$ te prosječnim brojem molekulske mase od 3000 do 8000 g/mol^{21} .

Temperatura razgradnje PCL je oko 350°C .

2.5.1.4. KEMIJSKA SVOJSTVA POLIKAPROLAKTONA

Na sobnoj temperaturi PCL je topljiv u kloroformu, diklormetanu, ugljikovom tetrakloridu, benzenu, toluenu, cikloheksanonu i 2-nitropanonu²¹.

Netopljiv je u etanolu, petroleteru i dietil-eteru.

Djelomično je topljiv u acetonu, 2-butanonu, etil-acetatu, dimetil-formamidu i acetonitrilu.

2.5.1.5. MEHANIČKA SVOJSTVA POLIKAPROLAKTONA

Zbog vrlo niske temperature staklastog prijelaza, PCL se kategorizira kao meki polimer visokog prekidnog istezanja.

2.6. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

2.6.1. TEHNIKE TOPLINSKE ANALIZE

Tehnikama toplinske analize nazivaju se tehnike kojima se određuju fizikalna i kemijska svojstva ispitivanog uzorka u ovisnosti o temperaturi. Pri tome, mjerenja mogu biti izotermna, ako se tvar izloži stalnoj temperaturi i prate se promjene u vremenu. Mjerenja mogu biti i neizotermna ako se uzorak zagrijava ili hladi u pravilu stalnom brzinom do konačne temperature.²⁷

Neke od najčešće korištenih tehnika toplinske analize su diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), diferencijalna toplinska analiza (DTA), toplinska mehanička analiza (TMA), diferencijalna mehanička toplinska analiza (DMTA) i termogravimetrijska analiza (TGA).

Pri karakterizaciji toplinskih svojstava priređenih LDPE/PCL mješavina u različitim udjelima jedne i druge komponente, korištena je tehnika termogravimetrijske analize.

2.6.1.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

2.6.1.1.1. PRINCIP RADA

Diferencijalna pretražna kalorimetrija jedna je od najčešće upotrebljivanih tehnika za karakterizaciju toplinskih svojstava materijala. Postoje dvije vrste DSC instrumenata, a to su:

1. DSC instrumenti na principu toplinskog toka

DSC instrumenti na principu toplinskog toka mjere toplinski tok između uzoraka koji se javlja zbog temperature razlike među njima.²⁷

2. DSC instrumenti na principu kompenzacije snage

DSC instrumenti na principu kompenzacije snage mjere snagu dH/dt koja je potrebna da se razlika temperatura između ispitivanog i inertnog uzorka svede na nulu.²⁷



Slika 20. DSC analizator MettlerToledo DSC 822^e²⁸

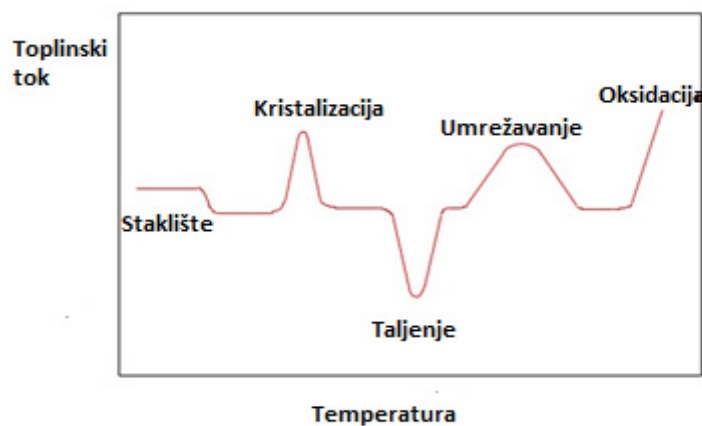
2.6.1.1.2. FAZNI PRIJELAZI KOJI SE ODREĐUJU TEHNIKOM DSC

Tipični parametri faznih prijelaza, koji mogu biti vidljivi na DSC termogramima, su temperatura staklastog prijelaza (T_g), temperatura taljenja (T_m) i temperatura kristalizacije (T_c).

Temperatura staklastog prijelaza predstavlja prijelaz materijala iz staklastog stanja, u kojemu nema pokretljivosti makromolekula, u viskoelastično stanje, u kojemu je pokretljivost makromolekula značajnija.

Temperatura taljenja predstavlja temperaturu pri kojoj se iskristalizirana faza tali. Na DSC termogramu to se odražava kao endotermni prijelaz čija površina predstavlja toplinu utrošenu za taljenje.

Temperatura kristalizacije predstavlja temperaturu pri kojoj rastaljena faza hlađenjem kristalizira. Na DSC termogramu to se odražava kao egzotermni prijelaz čija površina predstavlja toplinu oslobođenu kristalizacijom.



Slika 21. Fazni prijelazi koji se mogu odrediti tehnikom DSC²⁹

2.6.1.2. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA (DMA)

Dinamičko mehanička analiza je tehnika toplinske analize materijala kod koje se uzorak mehanički deformira i mjeri se odziv materijala.

Za razliku od diferencijalne pretražne kalorimetrije, gdje se uzorak izlaže toplini, kod tehnike DMA uzorak se izlaže istovremenom utjecaju i topline i mehaničke sile te dolazi do odgovarajućih deformacija u materijalu.

Kod tehnike DMA, može se ispitivati neizotermno i izotermno. Pod neizotermnim ispitivanjem podrazumijeva se dinamički profil temperature pri kojemu se određuju primarne viskoelastične funkcije. Primarne viskoelastične funkcije su modul pohrane (krutosti), modul gubitka i tangens kuta faznog pomaka. Pri izotermnom mjerenju, gdje se uzorak izlaže određenoj temperaturi, određuju se sekundarne viskoelastične funkcije. Sekundarne viskoelastične funkcije su puzanje i oporavak na temelju kojih je moguće odrediti trajnost materijala, odnosno životni vijek materijala.

Obzirom da su polimerni materijali viskoelastični, odnosno da se istovremeno ponašaju i kao viskozne kapljevine i kao elastične krutine, viskozna i elastična komponenta daju drukčiji odziv na djelovanje temperature i mehaničke sile. Upravo o tome govore primarne viskoelastične funkcije.

Modul pohrane (E') govori o akumulaciji energije elastične komponente koja se prestankom naprezanja vraća u prvobitni položaj. On je vezan za krutost materijala.

Modul gubitka (E'') govori o trošenju energije na svladavanje mehaničkih trenja viskozne komponente.

Tangens kuta faznog pomaka ($\tan \alpha$) predstavlja odnos tih dviju energija.

Osim primarnih i sekundarnih viskoelastičnih funkcija, tehnikom DMA moguće je odrediti i slabe relaksacijske prijelaze u materijalu.

Relaksacijski prijelazi odnose se na α , β , γ i α_c prijelaze. α prijelaz odgovara pokretanju cijelog sustava makromolekula pri temperaturi staklastog prijelaza, odnosno pri najvećem intenzitetu. Tu naglo dolazi do porasta pokretljivosti makromolekula. β i γ prijelazi odnose se na pokretanje manjih kinetičkih jedinica prisutnih u materijalu i pojavljuju se prije temperature staklastog prijelaza. α_c prijelaz odnosi se na amorfnu fazu unutar kristalne faze i pojavljuje se samo kod jako kristalnih polimera.

2.6.1.2.1. PRINCIP RADA

Prije samog mjerenja, DMA instrumentu potrebno je zadati temperaturni interval, brzinu deformacije, frekvenciju i amplitudu.

DMA instrument sastoji se od dvije čeljusti od kojih je jedna pomična, a druga nepomična. Uzorak se postavlja između te dvije čeljusti, fiksira se i počne zagrijavanje i mehaničko naprezanje.

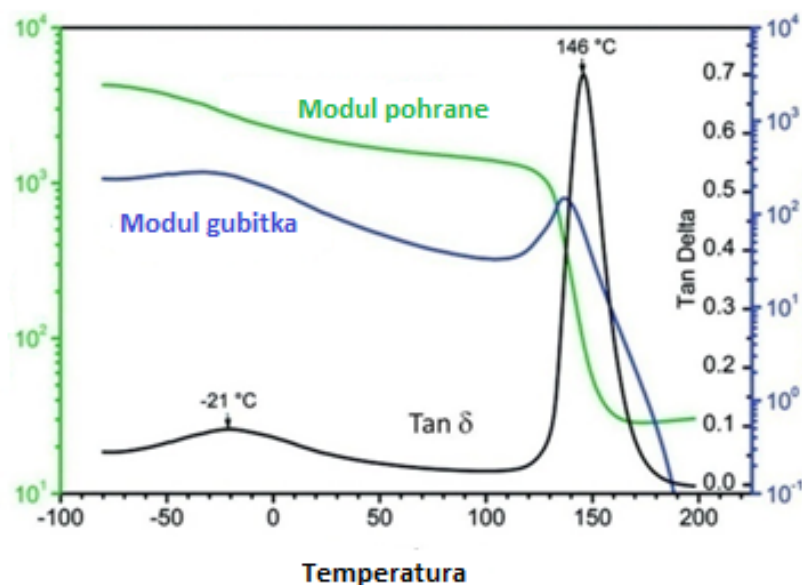


Slika 22. DMA analizator DMA 983, TA Instruments³⁰

Temperaturni interval u kojemu je moguć rad na DMA instrumentu je od -150°C do $+500^{\circ}\text{C}$. Zagrijavanje se vrši grijačima. Hlađenje na niske temperature vrši se tekućim dušikom.

Amplituda se nalazi u intervalu od 0,2 mm do 2 mm, a frekvencija 0,001 Hz do 10 Hz.

Princip rada DMA tehnike sadržan je upravo u frekvenciji. Naime, kinetičke jedinice imaju određenu frekvenciju pri kojoj dolazi do njihove pokretljivosti. Obzirom na to da je instrumentu prije mjerenja potrebno zadati frekvenciju, kada se ta frekvencija preklopi s frekvencijom kinetičkih jedinica, dolazi do njihove pokretljivosti, odnosno relaksacijskih prijelaza.



Slika 23. Krivulje modula pohrane (zeleno), modula gubitka (plavo) i tangensa kuta gubitka (crno) u ovisnosti o temperaturi³¹

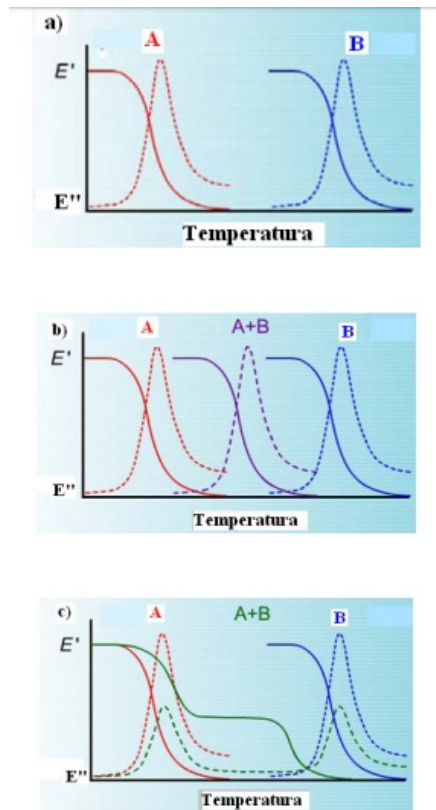
2.6.1.2.2. PREDNOST TEHNIKE DMA PRED TEHNIKOM DSC

Prednost tehnike dinamičko-mehaničke analize nad tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije sadržana je u točnosti određivanja temperature staklastog prijelaza.

Naime, prijelazi određeni DMA mjerenjima mnogo su oštriji nego oni određeni DSC mjerenjima, te je stoga točnije određivanje temperature staklastog prijelaza.

Kod DMA mjerenja, staklišta se određuje na temelju krivulje modula gubitka, za razliku od DSC-a gdje se gleda prva promjena od bazne linije. Nadalje, tu promjenu kod DSC-a može biti jako teško uočiti ako je prijelaz preslabog intenziteta.

Zašto nam je temperatura staklastog prijelaza zapravo toliko važna? Odgovor je u mogućnosti procjene mješljivosti različitih polimera!



Slika 24. Krivulje modula pohrane i modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za a) polimere A i B, b) mješljivu polimernu mješavinu polimera A i B, c) nemješljivu polimernu mješavinu polimera A i B³²

Kod mješljive polimerne mješavine polimera A i B uočava se samo jedna temperatura staklastog prijelaza i to po vrijednosti između vrijednosti staklišta čistih komponenata.

Kod nemješljive polimerne mješavine polimera A i B uočava se dvije temperature staklastog prijelaza i to pri vrijednostima staklišta čistih komponenata.

Kod djelomično mješljive polimerne mješavine uočavalo bi se dvije temperature staklastog prijelaza, ali koje se pomiču jedna prema drugoj.

2.6.1.3.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Termogravimetrijska analiza je tehnika toplinske analize materijala kod koje se prati količina i brzina promjene mase uzorka kao funkcija temperature i/ili vremena.

Mjerenje TGA instrumentom može se voditi izotermno i neizotermno.

TGA omogućuje praćenje mehanizama razgradnje materijala, određivanje termičke stabilnosti, određivanje udjela pojedinih komponenata u višekomponentnim sustavima te određivanje kinetičkih parametara reakcija.

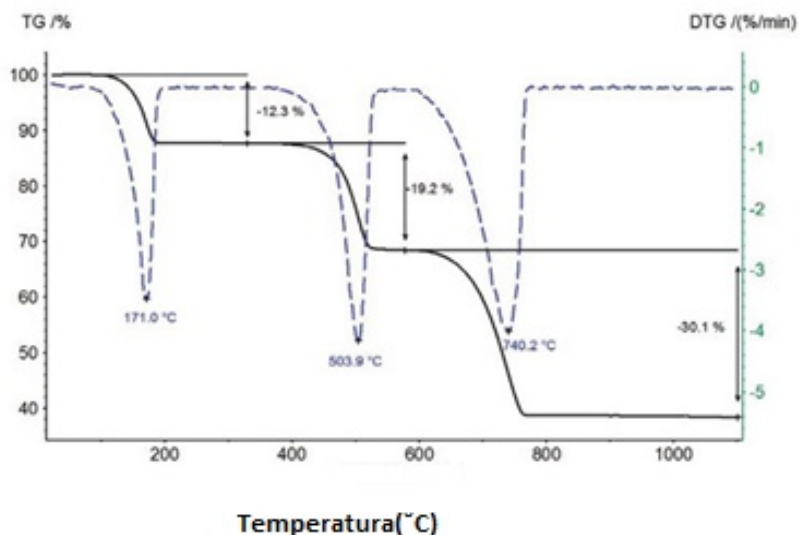
2.6.1.3.1. PRINCIP RADA

Termogravimetar se sastoji od nosača uzorka s termovagom i pećnice koja osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi.



Slika 25. Termogravimetar Q800, TA Instruments³³

Materijal se stavi u posudicu od platine, zada se temperaturni interval i započne zagrijavanje. Materijal ima konstantnu masu dok ne dođe do razgradnje. Masa pada i to pri temperaturi početka razgradnje. Temperatura početka razgradnje govori o termičkoj stabilnosti materijala.



Slika 26. Ovisnost promjene mase i brzine promjene mase u ovisnosti o temperaturi ³⁴

Karakteristični parametri koji se mogu odrediti tehnikom termogravimetrijske analize su temperatura početka i kraja razgradnje te temperatura maksimalne razgradnje. Sjecište pravca paralelnog s $m_p = \text{konst.}$ i tangente na TG krivulji prvog stupnja razgradnje predstavlja temperaturu početka razgradnje. Sjecište pravca paralelnog s $m_k = \text{konst.}$ i tangente na TG krivulju zadnjeg stupnja razgradnje predstavlja temperaturu kraja razgradnje. Temperatura maksimalne razgradnje očitava se na DTG krivulji, a predstavlja ju pik DTG krivulje.

TG krivulja predstavlja gubitak mase uzorka zagrijavanjem, dok DTG krivulja predstavlja brzinu promjene mase ispitivanog uzorka zagrijavanjem.

2.6.2. SPEKTROMETRIJSKE TEHNIKE ANALIZE

Spektrometrija je grana analitičke kemije koja proučava djelovanje elektromagnetskog zračenja na kemijski sastav i strukturu tvari. Osim toga, proučava i spektre nastale interakcijom zračenja i tvari. Svaka od tehnika spektrometrijske analize zasniva se na interakciji elektromagnetskog zračenja i tvari.

Matematičku podlogu ima u Lambert-Beerovom zakonu prema kojemu je apsorbancija proporcionalna koncentraciji tvari koja apsorbira zračenje.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot L$$

Pored raznih spektrometrijskih tehnika analize, poput atomskih spektrometrija (apsorpcije gama i X zraka, emisije gama i X zraka, emisije UV i VID zračenja), masene spektrometrije,

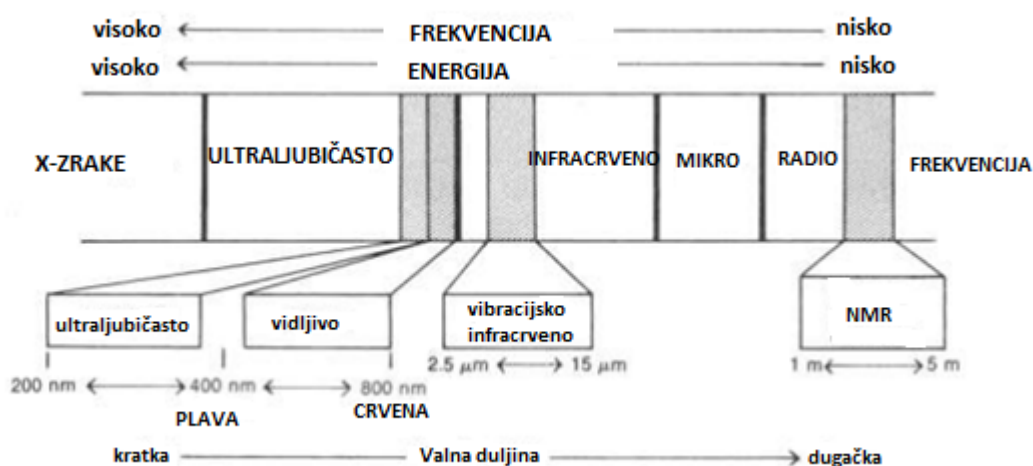
molekulskih spektrometrija (Ramanovog raspršenja, polarizacije, inducirane apsorpcije..) i mnogih drugih, za područje polimernih materijala značajno doprinosi tehnika FTIR spektrofotometrije koja pripada grupi molekulskih spektrometrija.

2.6.2.1. INFRACRVENA (IR) SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena spektroskopija instrumentalna je analitička metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli.³⁵

Kada govorimo o IR spektroskopiji, podrazumijevamo područje spektra elektromagnetskog

zračenja u rasponu od 2,5 μm do 15,0 μm .³⁵



Slika 27. Spektar elektromagnetskog zračenja³⁵

2.6.2.1.1. IR SPEKTAR

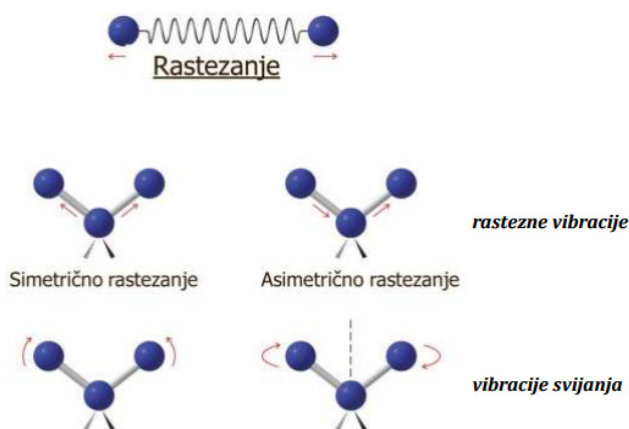
Infracrveni spektar je snimak apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine, odnosno recipročne vrijednosti valne duljine nazvanu valnim brojem. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veza u molekuli.³⁵ Drugim riječima, frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije.³⁵

2.6.2.1.2. VRSTE VIBRACIJA³⁵

Postoje sljedeće vrste vibracija:

- Rastezanje (eng. Stretching) kojima odgovaraju veće vrijednosti valnog broja.

- Savijanje (eng. Bending) ili deformacijske vibracije kojima odgovaraju niži valni brojevi, a mogu biti simetrične i asimetrične.



Slika 28. Vrste vibracija³⁵

2.6.2.2. FTIR SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama daje informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama (cis-, trans- položaj) tvari, spojeva i materijala.

Položaj apsorpcijskih maksimuma na IR spektrogramu dijeli se obzirom na položaj

- Valnih duljina određenih vrsta veze obzirom na porast jakosti veze

Tablica 4. Vrsta veze i područje apsorpcije infracrvenog zračenja³⁶

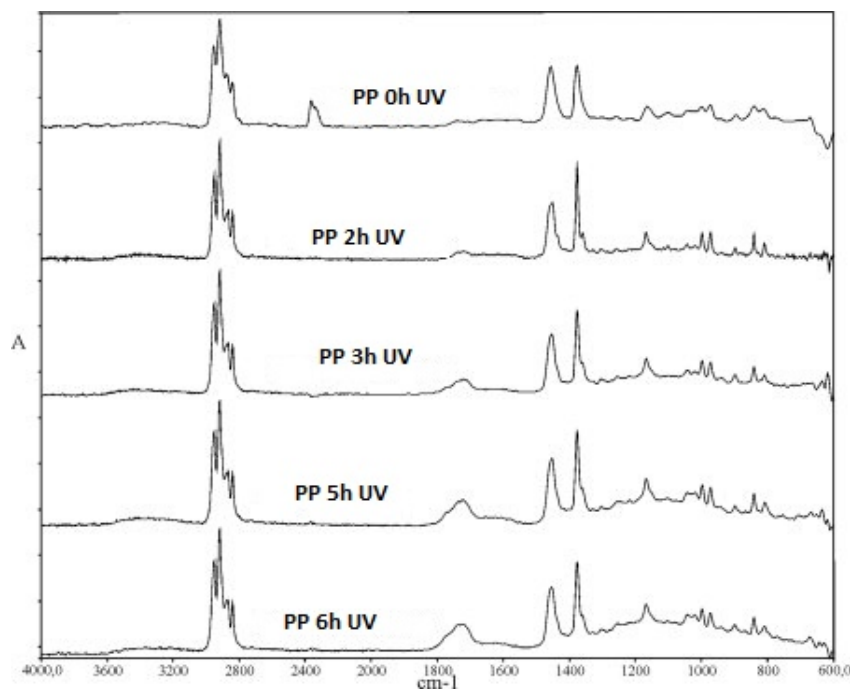
Vrsta veze	Područje apsorpcije/ cm^{-1}
C-C, C-O, C-N	1300-800
C=C, C=O, C=N	2000-900
C \equiv C, C \equiv N	2300-2000
C-H, O-H, N-H	3800-2700

- Područje valnih duljina funkcionalnih skupina ($3600\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$) i „otiska prsta“ ($1200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$)³⁶

2.6.2.2.1. PREDNOSTI FTIR TEHNIKE³⁶

- a) Kratkoća postupka (cijeli IR spektar istovremeno prolazi kroz uzorak)
- b) Visoka rezolucija: $\approx 0,001 \text{ cm}^{-1}$
- c) Odlični spektri (s nekoliko skeniranja izbjegavaju se slučajne apsorpcije)
- d) Mala količina uzorka (mogućnost kombinacije s TGA tehnikom – spaljivanje uzorka na TGA, zatim snimanje produkata izgaranja na IR spektrofotometru)
- e) Računalo pohranjuje spektre čistih uzoraka i otapala (usporedbom spektara poznatih i nepoznatih uzoraka identificira se nepoznati uzorak)

Još jedna važna mogućnost koju nam pruža FTIR tehnika je i praćenje razgradnje materijala.



Slika 29. IR spektrogrami polimera nakon određenog broja sati izlaganja UV zračenju³⁷

Naime, uslijed fotooksidativne razgradnje dolazi do starenja materijala. Starenjem, materijal gubi pojedine veze i nastaju nove. Pri ovakvim ispitivanjima prati se intenzitet apsorpcije nakon određenog broja sati UV zračenja.

2.6.2.2.2. PRIPRAVA UZORAKA ZA FTIR³⁶

Uzorci za snimanje mogući su u obliku tekućih i krutih uzoraka, pastila, filmova i pirolizata.

Kruti uzorci se samelju u prah i pomiješaju s prahom kalijevog bromida. Dobivena smjesa spreša se u pastilu koja se stavlja u spektrofotometar.

Tekući uzorci nanose se između dviju pločica kalijevog bromida ili natrijevog klorida u obliku tankog filma. Uzorak se pripremi otapanjem, otopina se izlije na staklo ili posudicu, otapalo ishlapi, a zaostane tanki film koji se stavlja na nosač.

Bitno je napomenuti kako se vodene otopine nikada ne koriste za FTIR tehniku jer voda apsorbira IR zračenje, a materijali od kojih su napravljeni optički elementi jako su topljivi u vodi.

2.6.2.3. ATR TEHNIKA

Kod ATR tehnike, IR zraka pada i prolazi kroz ATR kristal te dolazi do površine uzorka i reflektira se. Odziv se snima kao spektrogram uzorka.³⁶ Za ATR tehniku koriste se samo kruti uzorci, a prati se refleksija IR zračenja.



Slika 30. Shematski prikaz principa ATR tehnike³⁶

Prednost ATR tehnike sadržana je u tome što je to suvremenija tehnologija, znatno se jednostavnije priprema uzorak što ubrzava rad u odnosu na klasično snimanje IR.

2.7. POSTUPCI MIJEŠANJA

Priprava polimernih mješavina može se postići mehaničkim miješanjem, otapanjem u pogodnom otapalu, polimerizacijom i reaktivnim miješanjem.³²

2.7.1. MEHANIČKO MIJEŠANJE

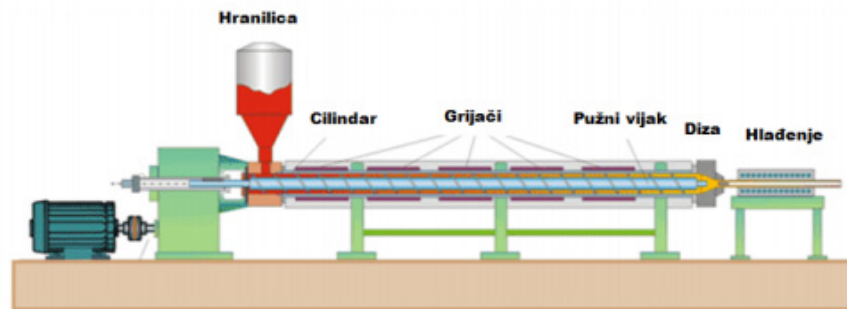
Mehaničko miješanje u pravilu rezultira loše dispergiranim mješavinama. Homogena mješavina može se postići tek nakon taljenja.³²

2.7.1.1. EKSTRUZIJA³²

Ekstruzija je oblik mehaničkog miješanja koja obuhvaća preradu materijala u rastaljenom stanju. Uređaj na kojemu se provodi ekstruzija naziva se ekstruder. Poliolefini se dobro

prerađuju postupkom ekstruzije zbog njihove dobre preradljivosti i niske cijene, a značajne komercijalne primjene.

Umješavanje u ekstruderu je kontinuirani proces kod kojeg se materijal zagrijava, tali i pomoću pužnog vijka umiješava te transportira do dize kroz koju se istiskuje ekstrudat.



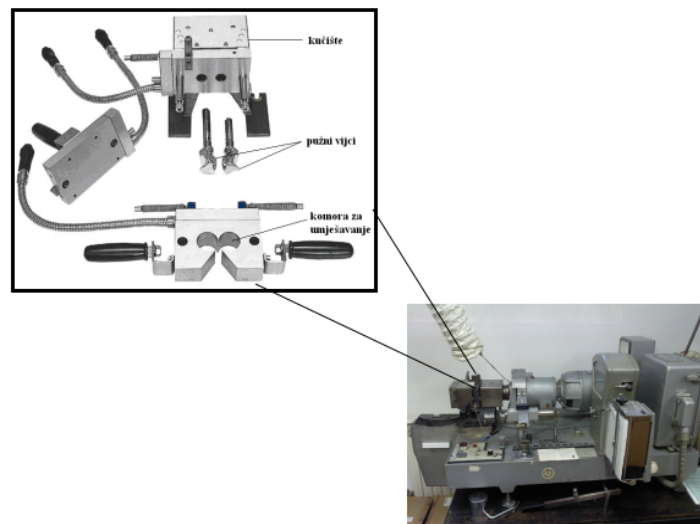
Slika 31. Shematski prikaz ekstrudera³²

Poliolefinski polimeri imaju prednost prerade ekstruzijom nad ostalim vrstama miješanja zbog izostanka preradbe uporabom otapala, kratkog vremena procesiranja, mogućnosti kontinuiranog procesa te relativno malih troškova preradbe.

2.7.2. UMJEŠAVANJE U BRABENDER GNJETILICI³²

Brabender gnjetilica sastoji se od dvije povezane komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnom smjeru s uskim međuprostorom uz stijenku. Stijenke i valjci se zagrijavaju pomoću grijača.

Temperature ne smiju biti puno više od temperature taljenja materijala jer može doći do toplinske razgradnje.



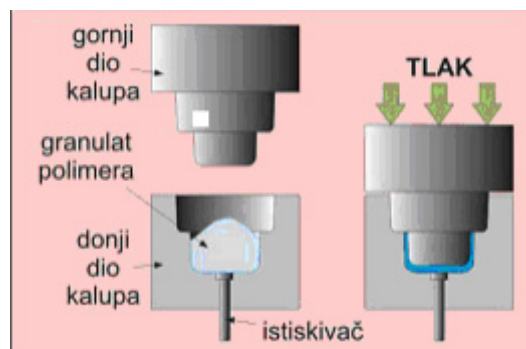
Slika 32.Brabender gnjetilica³²

2.8. POSTUPCI PREŠANJA POLIMERNIH MJEŠAVINA

Postupci prešanja polimernih mješavina obuhvaćaju postupke prešanja u kalupu i injekcijskog prešanja.

2.8.1. PREŠANJE U KALUPU³²

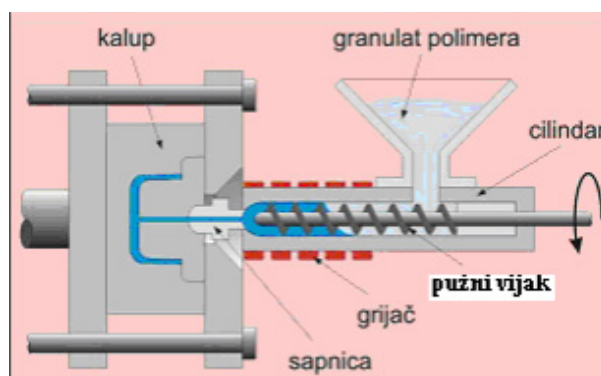
Postupak prešanja u kalupu provodi se odmjerenom količinom polimera koja se u obliku granula ubacuje u zagrijani donji dio kalupa. Nakon punjenja se na gornji dio kalupa djeluje dovoljnim tlakom kako bi se ispunio cijeli kalup. Pripravljene izradke izbacuje se iz kalupa istiskivačem.



Slika 33. Shematski prikaz kalupa za prešanje³²

2.8.2. INJEKCIJSKO PREŠANJE³²

Injekcijskim prešanjem granule materijala se kroz hranilicu ubacuju u cilindar. U cilindru, pužni vijak rotira odgovarajućom brzinom, granulat se tali, a taljevina se potiskuje pužnim vijkom u kalup. Taljevina se u kalupu hladi odgovarajuće vrijeme. Nakon hlađenja, kalup se otvara, a izradak se izbacuje pomoću istiskivača.



Slika 34. Shematski prikaz injekcijske preše³²

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U radu je korišten polietilen niske gustoće i polikaprolakton trgovačkog naziva 2-Oxepanone Homopolymer, 6 – Caprolactone Polymer molekulske mase 70 000 – 90 000 g/mol, proizvođača Sigma Aldrich.

3.2. PRIPRAVA UZORAKA

Umješavanje uzoraka provedeno je u laboratorijskoj gnjetilici Brabender pri temperaturi od 140°C uz brzinu miješanja 60 min⁻¹. Ispitna tijela dobivena su prešanjem granula u kalupu pri temperaturi 140°C, na preši Dake Model 44-226.



Slika 35. Brabender gnjetilica



Slika 36. Preša Dake Model 44-226

Pripremljeni uzorci LDPE, PCL i LDPE/PCL mješavine zračeni su u UV komori SUNTEST (slika 37), pri valnoj duljini zračenja od 290 nm, uz temperaturu u komori od 40°C.



Slika 37. UV komora SUNTEST

TG ANALIZA

Za određivanje toplinske stabilnosti čistih polimera (LDPE,PCL) i njihovih mješavina prije i nakon UV zračenja korišten je TGA analizator Q800 (tvrtka TA Instruments), slika 38. Uzorci od oko 10 mg analizirani su u struji dušika (60ml/min) uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min, u temperaturnom području od 25°C do 600 °C.



Slika 38. Termogravimetar, Q800 TA Instruments

FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJA

Promjene u kemijskoj strukturi nastale kao posljedica UV zračenja karakterizirana su FTIR-ATR spektroskopijom. U tu svrhu korišten je FT-IR spektrofotometar, FT-IR Spectrum One, Perkin Elmer uz ATR komoru. FT-IR spektri snimljeni su prije i nakon 10 i 30 dana UV zračenja. Na slici 39 prikazan je FTIR-ATR uređaj.

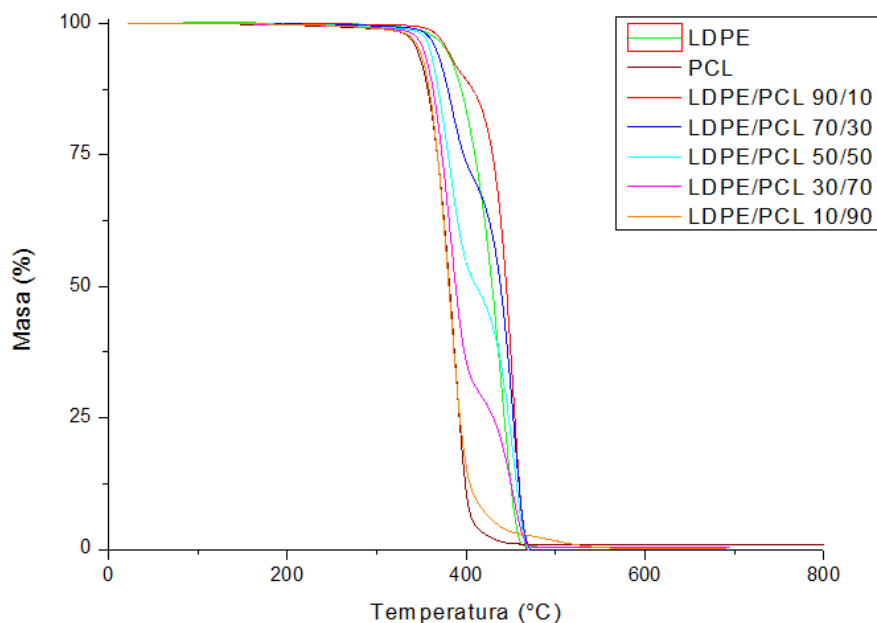


Slika 39. FTIR-ATR uređaj

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE

Na slici 40 prikazane su TG krivulje za uzorke čistog LDPE, čistog PCL te njihovih mješavina u omjerima 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 i 10/90 prije izlaganja UV zračenju.



Slika 40. TG krivulje uzoraka čistih LDPE i PCL te LDPE/PCL mješavina u različitim omjerima prije UV zračenja

Tablica 5. Karakteristični parametri očitani iz TG krivulja uzoraka prije UV zračenja

Uzorak	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max},1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max},2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m_1/\%$	$\Delta m_2/\%$	$T_{\text{kon}}/^{\circ}\text{C}$	Ostatak $700^{\circ}\text{C}/\%$	Temperaturni interval razgradnje/ $^{\circ}\text{C}$
LDPE	377,0	440,5	-	94,79	-	455,7	0,2954	377,0 – 455,7 (78,7)
PCL	344,8	-	387,6	-	94,13	402,9	0,908	344,8 – 402,9 (58,1)
LDPE/PCL 90/10	378,3	383,7	453,3	6,99	90,21	464,3	0	378,3 – 464,3 (86,0)
LDPE/PCL 70/30	366,0	383,4	452,9	26,27	69,28	464,9	0	366,0 – 464,9 (98,9)
LDPE/PCL 50/50	359,1	381,1	453,3	47,32	48,76	465,4	0	359,1 – 465,4 (106,2)
LDPE/PCL 30/70	352,0	383,2	452,2	66,49	28,21	417,5	0,3876	352,0 – 417,5 (65,5)
LDPE/PCL 10/90	347,1	381,9	415,3	86,79	8,11	403,3	0,1853	347,1 – 403,3 (56,2)

Čisti LDPE i čisti PCL razgrađuju se u jednom stupnju, dok se njihove mješavine u različitim omjerima razgrađuju u dva stupnja. U mješavinama LDPE/PCL, prvo se razgrađuje PCL, a zatim LDPE. To je i očekivano obzirom na to da je PCL toplinski nestabilniji od LDPE. Naime, temperatura početka razgradnje čistog LDPE prije UV zračenja je 377,0°C, a čistog PCL 344,8 °C. Iz toga je jasno vidljivo kako se PCL počinje razgrađivati na temperaturi nižoj za 32,2°C nego čisti LDPE. Shodno tome, temperatura kraja razgradnje čistog PCL (402,9°C) manja je od temperature kraja razgradnje čistog LDPE (455,7°C) za 52,8°C. Drugim riječima, temperaturni interval razgradnje čistog PCL manji je od temperaturnog intervala razgradnje čistog LDPE što ukazuje da je čisti LDPE daleko toplinski stabilniji od čistog PCL. Nadalje, temperatura maksimalne razgradnje čistog LDPE iznosi 440,5°C, što je za 52,9°C više u odnosu na temperaturu maksimalne razgradnje čistog PCL koja iznosi 387,6°C.

Ostatak na 700°C za uzorak LDPE iznosi 0,2954%. Obzirom na to, da se zaključiti kako se pri 700°C nije u potpunosti razgradio sav LDPE. Mogući razlog toga je određeni udio aditiva koji se razgrađuju na još višim temperaturama (antioksidans Irganox - određeno FTIR spektroskopijom). Ostatak na 700°C za uzorak PCL iznosi 0,908% .

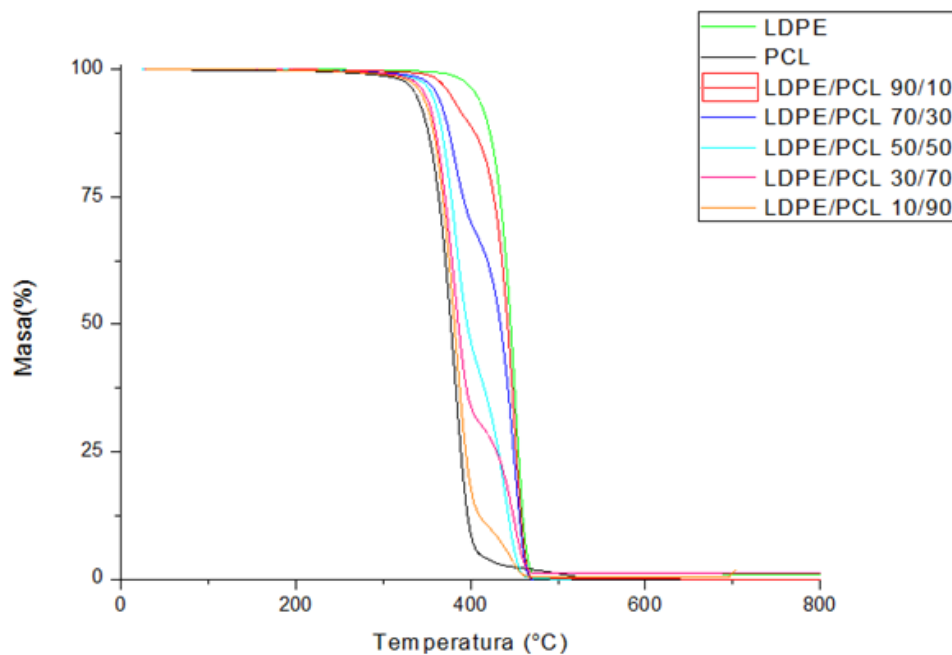
TG krivulje čistih polimera i LDPE/PCL mješavine prikazane su na slici 41. Što se tiče općenito toplinski najstabilnijeg uzorka prije izlaganja UV zračenju, to je mješavina LDPE/PCL u omjeru 90/10. Naime, mješavina LDPE/PCL 90/10 ima najvišu temperaturu početka razgradnje, u odnosu na ostale uzorke. Temperatura početka razgradnje mješavine LDPE/PCL 90/10 iznosi 378,3°C što je za 1,3°C više u odnosu na čisti LDPE. Prema tome, da se zaključiti kako je dodatak PCL u matricu LDPE kao rezultat dao mješavinu boljih toplinskih svojstava u odnosu na čiste komponente i to prije UV zračenja. U prilog tome da je mješavina LDPE/PCL 90/10 toplinski najstabilnija, idu i temperature maksimalne razgradnje pojedinih stupnjeva razgradnje. Temperature maksimalne razgradnje ove mješavine iznose 383,7°C za prvi stupanj te 453,3°C za drugi stupanj razgradnje. To su ujedno i najviše temperature maksimalne razgradnje u odnosu na čiste komponente te njihove mješavine. Ostataka pri 700°C za mješavinu LDPE/PCL 90/10 nema, što ukazuje da se pri 700°C u potpunosti razgradila cjelokupna mješavina.

Toplinski najnestabilniji uzorak je mješavina LDPE/PCL 10/90. To je i za očekivati obzirom da se zaključilo kako je PCL toplinski nestabilniji od LDPE, a u ovoj mješavini predstavlja

matricu za LDPE. Temperatura početka razgradnje mješavine LDPE/PCL 10/90 je 347,1°C, a temperatura kraja razgradnje 403,3°C. Navedene temperature čine uski (i najmanji od navedenih) temperaturni interval razgradnje što ukazuje da se mješavina LDPE/PCL 10/90 razgradila najvećom brzinom. Osim po temperaturnom intervalu razgradnje, u prilog tome da je mješavina LDPE/PCL 10/90 toplinski najnestabilnija ide i temperatura maksimalne razgradnje drugog stupnja. Temperatura maksimalne razgradnje drugog stupnja za ovu mješavinu iznosi 415,3°C. To je ujedno i najniža temperatura maksimalne razgradnje u odnosu na čiste komponente te njihove mješavine. Obzirom na to da je ostatak pri 700°C kod ove mješavine 0,1853%, da se zaključiti kako se nije razgradila cjelokupna mješavina. Razlog tome je vjerojatno LDPE koji sadrži antioksidans.

Što se tiče mješavine LDPE/PCL 70/30, ona je toplinski stabilnija od mješavina LDPE/PCL 50/50 i LDPE/PCL 30/70 i to obzirom na temperaturu početka razgradnje. Mješavina LDPE/PCL 70/30 počinje se razgrađivati na 366,0°C, što je za 6,9°C veća temperatura u odnosu na mješavinu LDPE/PCL 50/50, odnosno za 14,0°C u odnosu na mješavinu LDPE/PCL 30/70.

Smanjenjem udjela LDPE u mješavini, povećava se gubitak mase prvoga stupnja. To je i razumljivo obzirom da raste udio PCL koji se razgrađuje na nižim temperaturama od LDPE. Suprotno, porastom udjela PCL u mješavini, smanjuje se gubitak mase drugog stupnja obzirom da se LDPE razgrađuje na temperaturama višim od PCL.



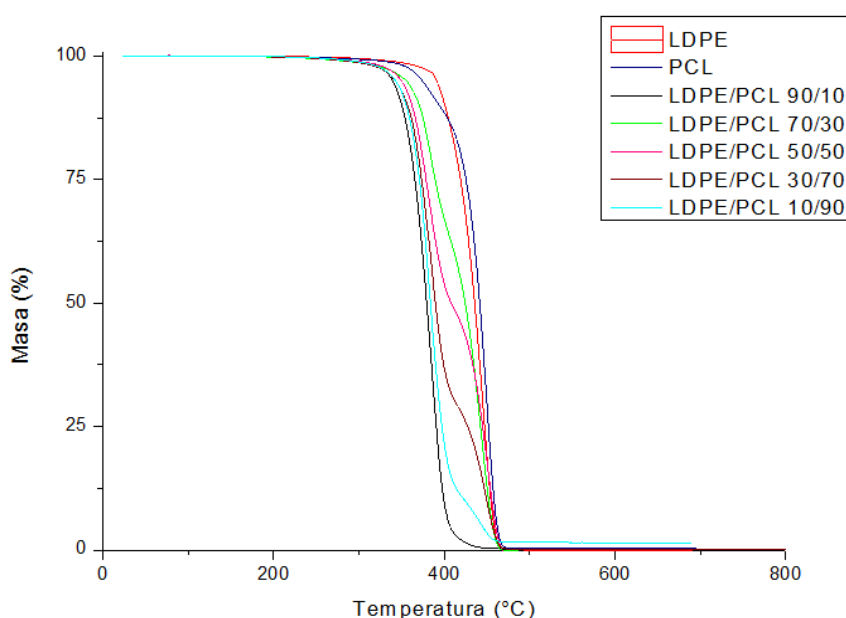
Slika 41. TG krivulje uzoraka čistih LDPE i PCL te mješavina LDPE/PCL u različitim omjerima nakon 10 dana izlaganja UV zračenju

Tablica 6. Karakteristični parametri očitani iz TG krivulja uzoraka nakon 10 dana UV zračenja

Uzorak	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max},1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max},2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m_1/\%$	$\Delta m_2/\%$	$T_{\text{kon}}/^{\circ}\text{C}$	Ostatak $700^{\circ}\text{C}/\%$	Temperaturni interval razgradnje/ $^{\circ}\text{C}$
LDPE	407,2	451,8	-	98,89	-	463,4	1,035	407,2 – 463,4 (56,2)
PCL	337,8	-	385,4	-	99,16	397,1	0	337,8 – 397,1 (59,3)
LDPE/PCL 90/10	377,4	382,4	450,2	9,67	89,98	431,8	0	377,4 – 431,8 (54,4)
LDPE/PCL 70/30	362,1	381,4	450,0	27,60	67,43	433,4	0	362,1 – 433,4 (71,3)
LDPE/PCL 50/50	356,3	383,3	440,4	53,69	40,87	426,7	0	356,3 – 426,7 (70,4)
LDPE/PCL 30/70	348,2	380,7	450,0	64,78	29,05	403,4	1,151	348,2 – 403,4 (55,2)
LDPE/PCL 10/90	344,4	384,9	446,0	84,66	10,09	405,1	0,318	344,4 – 405,1 (60,7)

Nakon 10 dana UV zračenja (slika 42), najstabilnija mješavina obzirom na temperaturu početka razgradnje je mješavina LDPE/PCL 90/10. Ta mješavina počinje se razgrađivati na 377,4°C, a kraj razgradnje joj je na 431,8°C što su najviše temperature početka i kraja razgradnje u odnosu na ostale mješavine. Toplinski najnestabilnija mješavina, i to prema temperaturi početka razgradnje, je LDPE/PCL 10/90. Ta mješavina počinje se razgrađivati na najnižoj temperaturi u odnosu na sve ostale mješavine.

Ostataka na 700°C za PCL te mješavine LDPE/PCL u omjerima 90/10, 70/30 i 50/50 nema, stoga se da zaključiti kako su se u potpunosti razgradili. Ostaci na 700°C za LDPE te mješavine LDPE/PCL u omjerima 30/70 i 10/90 su registrirani, stoga se da zaključiti kako se nisu u potpunosti razgradili.



Slika 42. TG krivulje uzoraka čistih LDPE i PCL te mješavina LDPE/PCL u različitim omjerima nakon 20 dana izlaganja UV zračenju

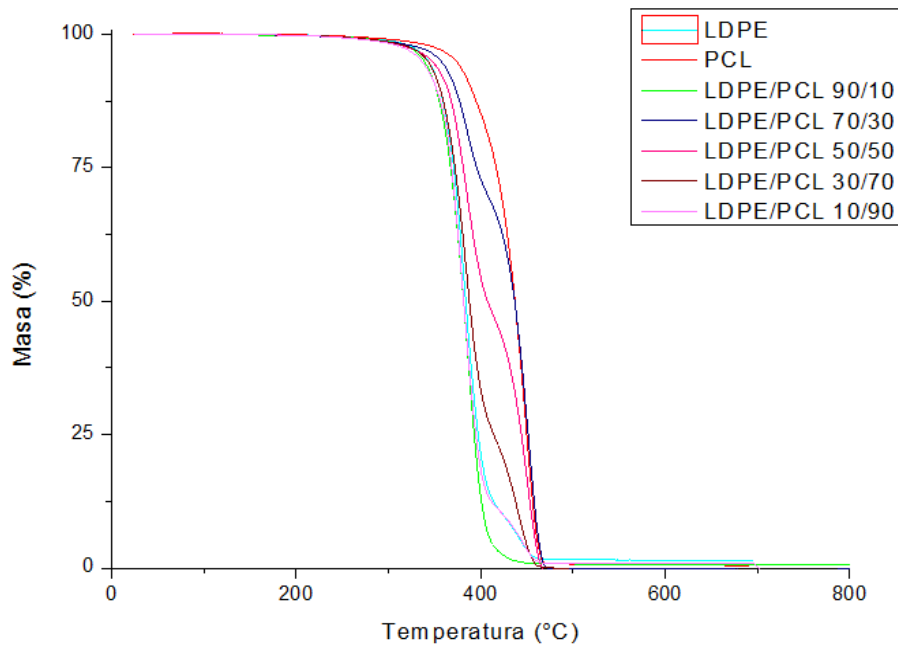
Tablica 7. Karakteristični parametri očitani iz TG krivulja uzoraka nakon 20 dana UV zračenja

Uzorak	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max},1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max},2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m_1/\%$	$\Delta m_2/\%$	$T_{\text{kon}}/^{\circ}\text{C}$	Ostatak 700°C/%	Temperaturni interval razgradnje/ $^{\circ}\text{C}$
LDPE	391,8	445,1	-	95,14	-	458,2	0	391,8 – 458,2 (66,4)
PCL	339,1	-	386,0	-	94,85	401,4	0,1414	339,1 – 401,4 (62,3)
LDPE/PCL 90/10	373,7	386,1	450,4	6,77	87,85	461,3	0,433	373,7 – 461,3 (87,6)
LDPE/PCL 70/30	355,6	385,1	443,2	31,67	64,08	457,8	0	355,6 – 457,8 (102,2)
LDPE/PCL 50/50	350,0	381,4	450,7	46,12	49,34	463,2	0	350,0 - 463,2 (113,2)
LDPE/PCL 30/70	342,1	384,6	448,3	64,82	30,05	419,4	0,619	342,1 – 419,4 (77,3)
LDPE/PCL 10/90	342,5	381,0	441,7	84,07	9,43	405,8	1,475	342,5 – 405,8 (63,3)

Nakon 20 dana UV zračenja (slika 43), najstabilnija mješavina je LDPE/PCL 90/10. Ta mješavina počinje se razgrađivati na 373,7°C što je najviša temperatura u odnosu na temperature početka razgradnje svih ostalih mješavina.

Prema temperaturi početka razgradnje, najmanju toplinsku stabilnost pokazuje mješavina LDPE/PCL 30/70 koja se počinje razgrađivati na 342,1°C što je najniža temperatura u odnosu na temperature početka razgradnje svih ostalih mješavina.

Ostatka na 700°C za čisti LDPE te mješavine LDPE/PCL u omjerima 70/30 i 50/50 nema, što ukazuje da su se u potpunosti razgradili. Ostaci na 700°C za čisti PCL te mješavine LDPE/PCL u omjerima 90/10, 30/70 i 10/90 su registrirani, stoga se da zaključiti kako se nisu u potpunosti razgradili.



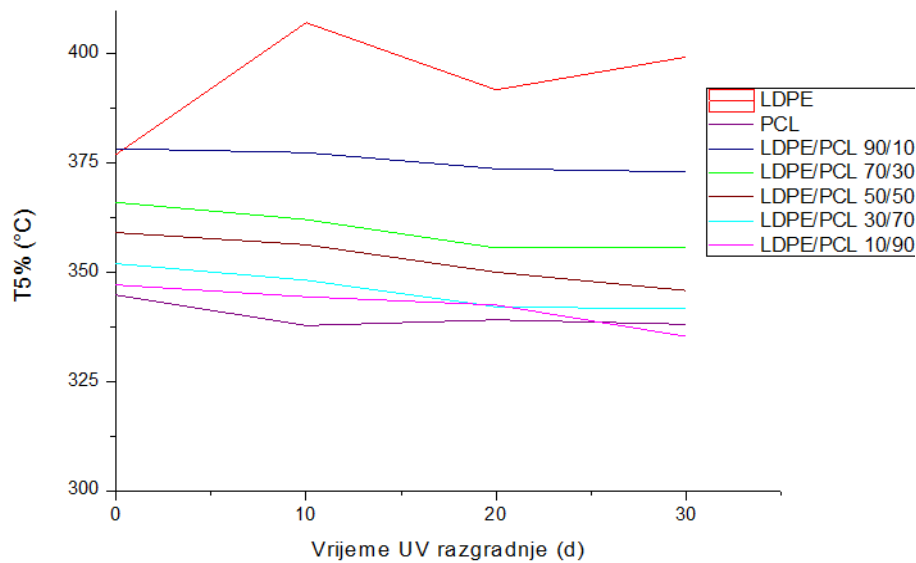
Slika 43. TG krivulje uzoraka čistih LDPE i PCL te mješavina LDPE/PCL u različitim omjerima nakon 30 dana izlaganja UV zračenju

Tablica 8. Karakteristični parametri očitani iz TG krivulja uzoraka nakon 30 dana UV zračenja

Uzorak	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max},1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max},2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m_1/\%$	$\Delta m_2/\%$	$T_{\text{kon}}/^{\circ}\text{C}$	Ostatak $700^{\circ}\text{C}/\%$	Temperaturni interval razgradnje/ $^{\circ}\text{C}$
LDPE	399,3	450,0	-	94,46	-	461,5	0,5849	399,3 – 461,5 (62,2)
PCL	338,1	-	386,7	-	94,29	403,6	0,7267	338,1 – 403,6 (65,5)
LDPE/PCL 90/10	373,0	383,7	450,5	13,54	80,99	461,5	0,4855	373,0 – 461,5 (88,5)
LDPE/PCL 70/30	355,8	384,5	452,1	26,27	69,11	464,2	0	355,8 – 464,2 (108,4)
LDPE/PCL 50/50	345,8	384,1	451,1	47,50	48,74	463,1	0	345,8 – 463,1 (117,3)
LDPE/PCL 30/70	341,6	385,1	438,8	70,38	25,78	416,5	0	341,6 – 416,5 (74,9)
LDPE/PCL 10/90	335,3	381,9	446,3	83,76	10,41	404,8	0,8895	335,3 – 404,8 (69,5)

Nakon 30 dana UV zračenja (slika 44), najstabilnija mješavina obzirom na temperaturu početka razgradnje je LDPE/PCL u omjeru 90/10. Počinje se razgrađivati na 373,0°C što je najveća temperatura početka razgradnje u odnosu na sve ostale mješavine. Kraj razgradnje mješavine LDPE/PCL 90/10 je na temperaturi od 461,5°C.

Utjecaj vremena UV razgradnje na temperaturu početka razgradnje



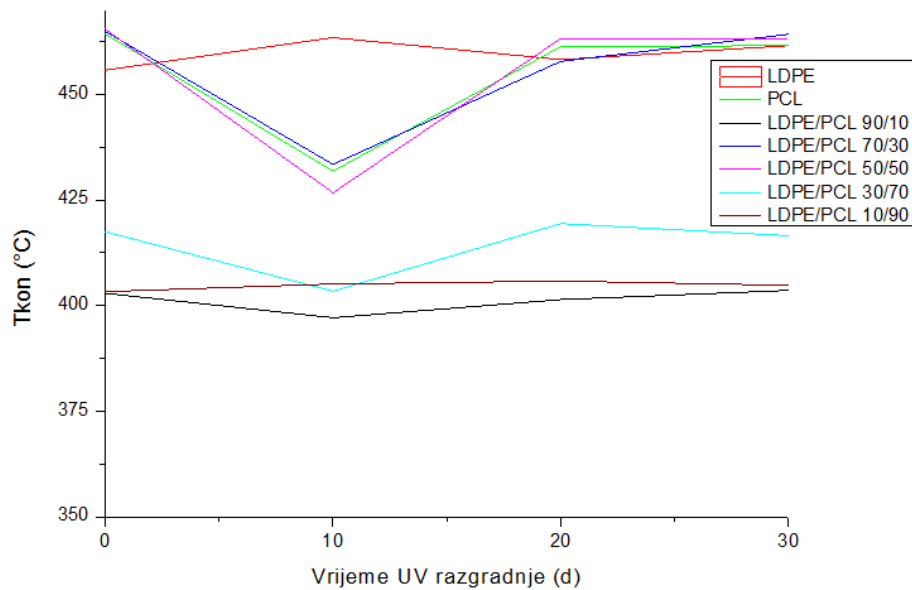
Slika 44. Grafički prikaz ovisnosti temperature početka razgradnje pri gubitku mase od 5% o vremenu UV razgradnje za uzorke čistih LDPE i PCL te LDPE/PCL mješavina u različitim omjerima

Iz grafičkog prikaza ovisnosti temperature početka razgradnje o vremenu UV razgradnje koji je prikazan na slici 44, da se zaključiti nekoliko stvari. Prvo, vrijeme UV razgradnje ima najveći utjecaj na čisti LDPE. Nakon 10 dana UV razgradnje, temperatura početka razgradnje čistog LDPE naglo raste, što znači da postaje toplinski stabilniji. No, zračenjem u vremenskom periodu od 20 dana ta temperatura ponovno pada da bi nakon 30 dana zračenja ponovno porasla.

Dakle, da se zaključiti kako LDPE nema adekvatnu toplinsku stabilnost.

Kod čistog PCL i LDPE/PCL mješavina, s porastom vremena razgradnje dolazi do smanjenja toplinske stabilnosti.

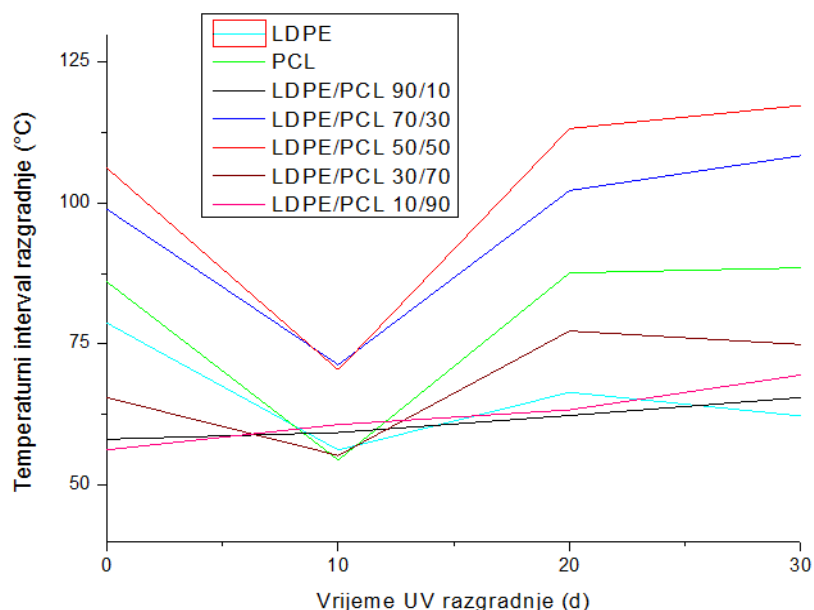
Utjecaj vremena UV razgradnje na temperaturu kraja razgradnje



Slika 45. Grafički prikaz ovisnosti temperature kraja razgradnje o vremenu UV razgradnje za uzorke čistih LDPE i PCL te LDPE/PCL mješavina u različitim omjerima

Suprotno utjecaju vremena UV razgradnje na temperaturu početka razgradnje, vrijeme UV razgradnje ima značajan utjecaj na temperaturu kraja razgradnje (slika 45). Kod čistog LDPE te kod mješavina LDPE/PCL 10/90 i 30/70, taj utjecaj nije značajan. No, kod PCL te mješavina LDPE/PCL u omjerima 90/10, 70/30 i 50/50, vrijeme UV razgradnje značajno utječe na temperaturu kraja razgradnje. Mješavina LDPE/PCL 30/70 nema dobru toplinsku stabilnost.

Utjecaj vremena UV razgradnje na temperaturni interval razgradnje



Slika 46. Grafički prikaz ovisnosti širine temperaturnog intervala razgradnje o vremenu UV razgradnje za uzorke čistih LDPE i PCL te LDPE/PCL mješavina u različitim omjerima

Iz grafičkog prikaza ovisnosti širine temperaturnog intervala razgradnje o vremenu UV razgradnje (slika 46) da se zaključiti kako se odvija najznačajnija promjena pri 10 dana UV zračenja.

Do 10 dana zračenja, širina temperaturnog intervala linearno se sužava za LDPE, PCL te mješavine LDPE/PCL u omjerima 70/30, 50/50 i 30/70.

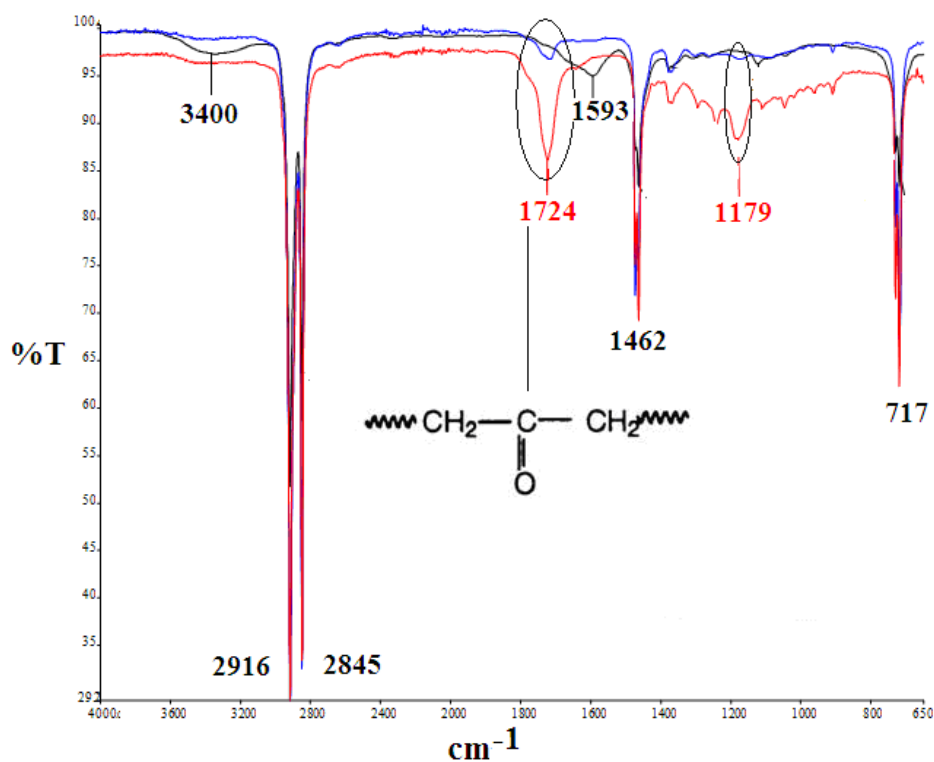
Od 10 do 20 dana zračenja vrijednosti temperaturnog intervala razgradnje linearno rastu za sve uzorke.

Od 20 do 30 dana zračenja vrijednosti temperaturnog intervala razgradnje neznatno rastu za mješavine LDPE/PCL u omjerima 70/30 i 50/50. Istovremeno neznatno opadaju za čisti LDPE te mješavinu LDPE/PCL 30/70. Kod čistog PCL nema značajnije promjene u širini temperaturnog intervala razgradnje.

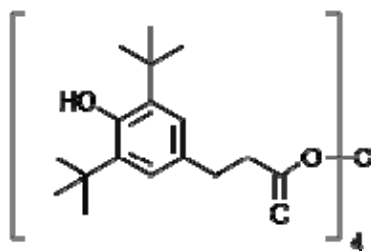
Za mješavine LDPE/PCL u omjerima 90/10 i 10/90, vrijednosti temperaturnog intervala kontinuirano rastu od početka do kraja zračenja.

4.2. REZULTATI FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJE

Promjene koje se događaju u strukturi čistih polimera (LDPE i PCL) te LDPE/PCL mješavina prije i nakon izlaganja UV zračenju u vremenu od 10 i 30 dana praćene su FTIR-ATR spektroskopijom. Na slici 47 prikazani su FTIR spektri LDPE prije i nakon UV zračenja. Kod FTIR spektra dobivenog za LDPE prije UV zračenja dobivena je apsorpcijska vrpca na 3400 cm^{-1} karakteristična za hidroksilnu (OH) skupinu iz fenola prisutnog u antioksidansu (Irganox, slika 48).³⁸ Zračenjem se intenzitet ove vrpce smanjuje.



Slika 47. FT-IR-ATR spektri čistog LDPE prije UV zračenja te nakon 10 i 30 dana UV zračenja



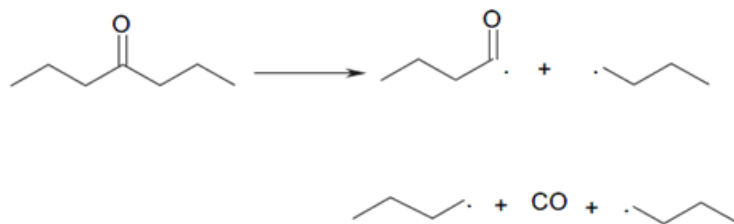
Slika 48. Kemijska formula Irganoxa (benzenopropanonska kiselina) „3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroksi-1,1'-[2,2-bis[[3-[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroksifenil]-1-oksopropoksi]metil]-1,3-propanedil] ester“

Kod neozračenog LDPE javljaju se i apsorpcijske vrpce na 2916 cm^{-1} i 2845 cm^{-1} koje su posljedica asimetričnog i simetričnog C-H istežanja iz $-\text{CH}_2$ skupine kao i apsorpcijska vrpca na 1593 cm^{-1} vezana za istežanje aromatskog prstena Irganoxa. Ova vrpca nestaje nakon UV zračenja što se može objasniti porastom koncentracije antioksidansa koji je migrirao na površinu polimera tijekom pripreme uzorka prešanjem. Također se javlja i apsorpcijska vrpca na 717 cm^{-1} karakteristična za CH_2 veze u skupini $-(\text{CH}_2)_4-$.

Djelovanjem UV zračenja dolazi do fotokatalitičke razgradnje LDPE uslijed direktne apsorpcije fotona na površini PE lanca što ima za posljedicu pucanje lanca, grananje, umrežavanje i reakcija oksidacije. Kako je prikazano na slici 47, nakon 10 i 30 dana UV zračenja javlja se nova apsorpcijska vrpca na 1724 cm^{-1} koja odgovara istežanju C=O veze iz ketonske skupine.³⁹

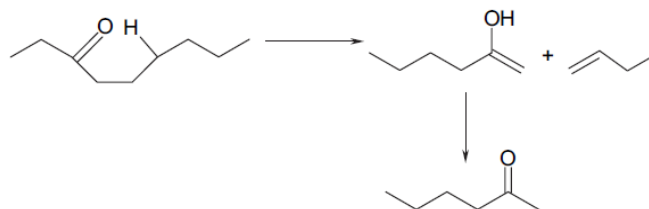
Intenzitet ove vrpce raste s vremenom UV zračenja što ukazuje na razgradnju površine LDPE. Oblik ove vrpce ukazuje na nastajanje više funkcionalnih skupina koje apsorbiraju u području karbonilne skupine. Nakon UV zračenja nastaje apsorpcijska vrpca na 1179 cm^{-1} karakteristična za istežanje veze u C-O skupini. Kod fotorazgradnje PE, osnovni produkti razgradnje su hidroperoksidi koji su i inicijatori za daljnju razgradnju. Zatim su značajne karbonilne skupine koje su u osnovi rezultat dekompozicije hidroperoksida. Karbonilne skupine apsorbiraju UV zračenje i prelaze u singlet i triplet stanje koja se dalje razlažu preko Norrish reakcije tipa I, II i III.⁴⁰

Norrish reakcija tip I (shema I) obuhvaća radikalni mehanizam cijepanja veze između karbonilne skupine i α -C-atoma (α -cijepanje) uz nastajanje CO.



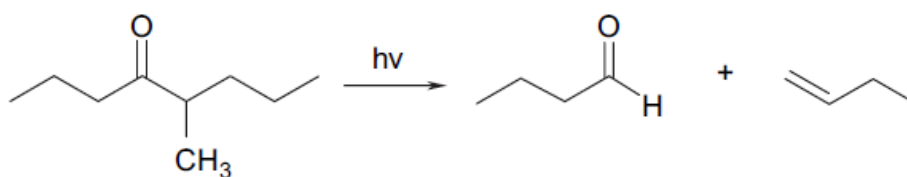
Shema 1. Norrish reakcija tipa I

Kod Norrish reakcije II (shema II), koja pripada u neradikalni mehanizam, nastaje šest cikličkih intermedijera intramolekulskim procesom.



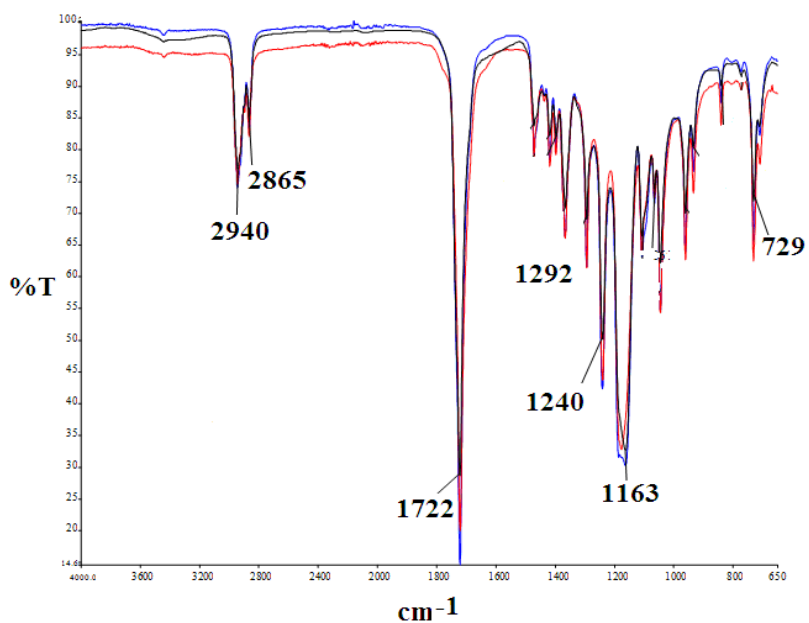
Shema 2. Norrish reakcija tipa II

Norrish reakcija tipa III (shema III) također je neradikalna reakcija cijepanja lanca PE kod koje dolazi do prijelaza H-atoma na β -C-atomu pri čemu nastaje olefin ili aldehid.



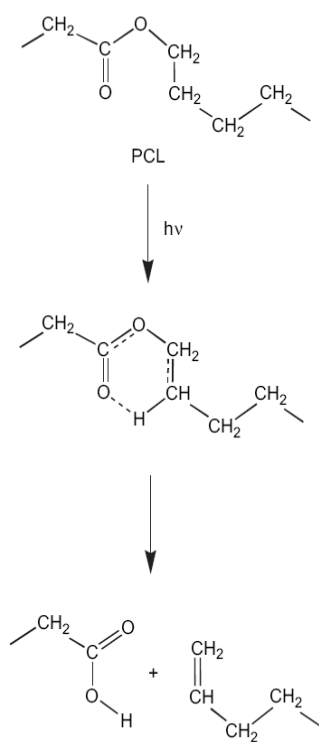
Shema 3. Norrish reakcija tipa III

Na slici 49 prikazani su FTIR spektri PCLa prije i nakon 10 i 30 dana UV zračenja. Kod PCLa prije, kao i nakon UV zračenja, primijećene su vibracijske vrpce koje odgovaraju karakterističnim vrpčama na 2940 cm^{-1} i 2865 cm^{-1} vezane za asimetrično i simetrično C-H istezanje veza⁴¹, 1722 cm^{-1} odgovara istezanju C=O veze, vrpca na 1292 cm^{-1} odgovara istezanju asimetrične C-O-C veze i simetrične C-O-C veze na 1163 cm^{-1} te na 729 cm^{-1} dolazi do istezanja $-(\text{CH}_2)-$ skupina.⁴²



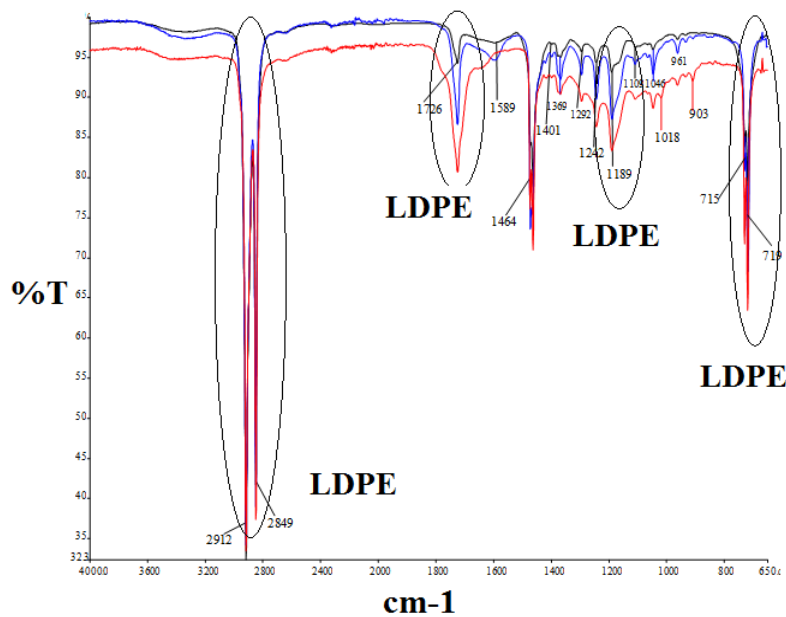
Slika 49. FTIR-ATR spektri čistog PCL prije UV zračenja te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

Fotorazgradnja PCL-a odvija se preko Norrish II mehanizma na esterskoj skupini kako je prikazano na shemi 4.⁴³

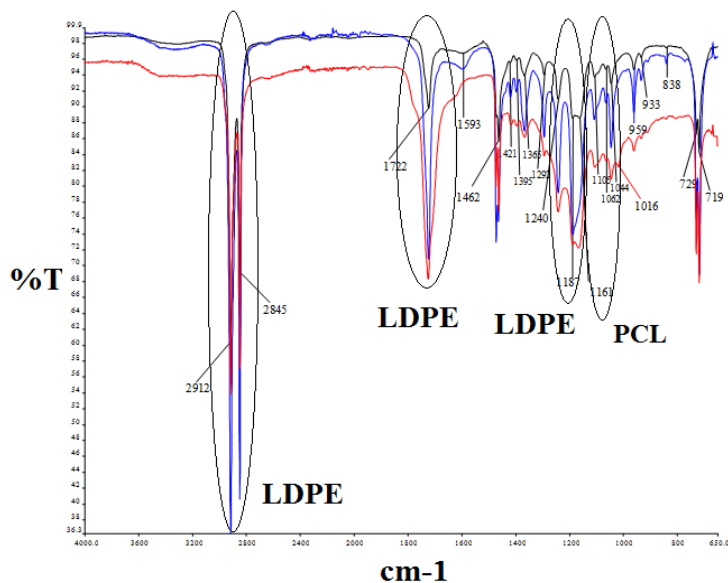


Shema 4. Norrish reakcija tipa II fotorazgradnje PCL-a

FTIR spektri LDPE/PCL mješavina s različitim udjelima LDPE i PCL prije i nakon UV zračenja prikazani su na slikama 50-54. Iz spektara je vidljivo da se kod udjela PCL od 10 mas % (slika 50) i 30 mas % (slika 51) u LDPE javljaju izrazite apsorpcijske vrpce karakteristične za LDPE.

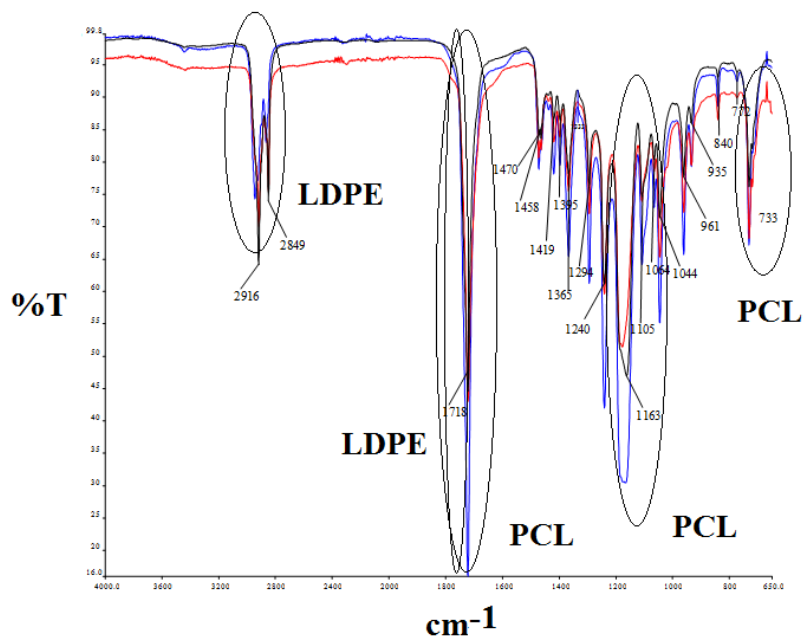


Slika 50. FT-IR-ATR spektri mješavine LDPE/PCL 90/10 prije UV zračenja te nakon 10 i 30 dana UV zračenja



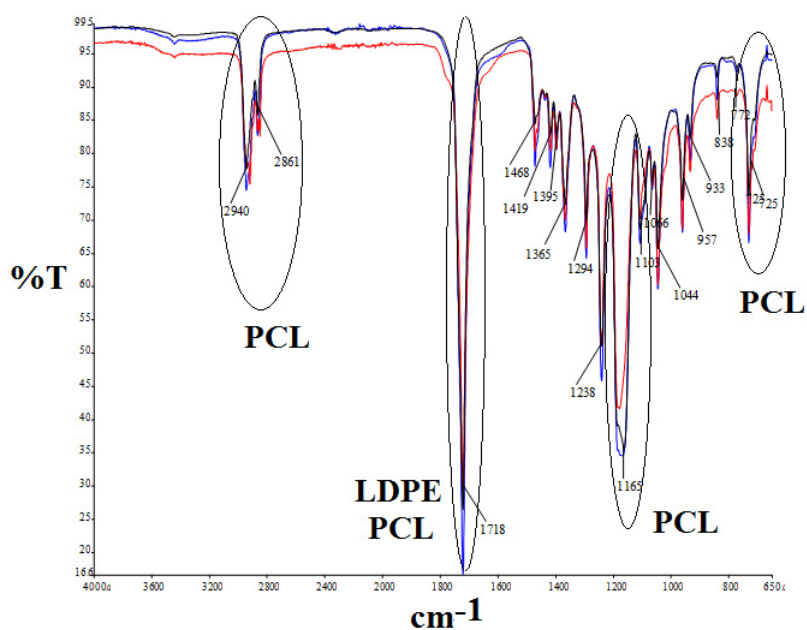
Slika 51. FT-IR-ATR spektri mješavine LDPE/PCL 70/30 prije UV zračenja te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

Kod jednakog udjela PCL i LDPE (50 mas %, slika 52) uz apsorpcijske vrpce LDPE uočavaju se vrpce od PCL i preklapanja vrpce LDPE i PCL.

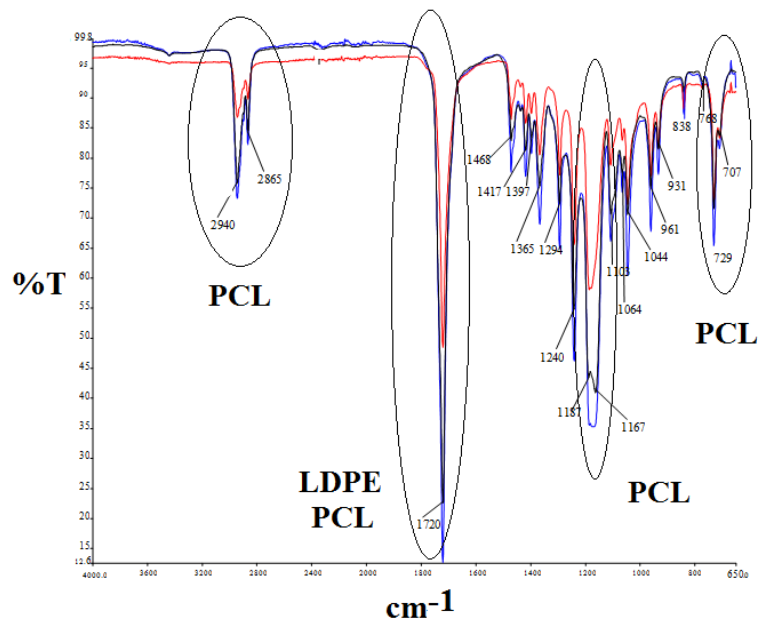


Slika 52. FT-IR-ATR spektri mješavine LDPE/PCL 50/50 prije UV zračenja te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

Na FTIR spektrima mješavina s većim udjelom PCL, 70 mas % (slika 53) i 90 mas % PCL (slika 54) prevladavaju apsorpcijske vrpce karakteristične za PCL uz vrpce gdje dolazi do preklapanja PCL i LDPE.



Slika 53. FT-IR-ATR spektri mješavine LDPE/PCL 30/70 prije UV zračenja te nakon 10 i 30 dana UV zračenja



Slika 54. FT-IR-ATR spektri mješavine LDPE/PCL 10/90 **prije UV zračenja** te nakon **10 i 30** dana UV zračenja

Na FTIR spektrima LDPE/PCL mješavina s većim udjelom PCL (slike 53 i 54) uočava se smanjenje karakterističnih apsorpcijskih vrpci nakon 10 i 30 dana UV zračenja. Ovo ponašanje može se dovesti u vezu s fotooksidacijskim procesima u ovim mješavinama.

5. ZAKLJUČAK

1. Termogravimetrijskom analizom dokazalo se smanjenje toplinske stabilnosti mješavina dodatkom PCL.
2. Ostatak na 700°C uzorka LDPE prije UV zračenja uzrokovan je antioksidansom Irganox čija je prisutnost dokazana FT-IR-ATR spektroskopijom.
3. Mješavina LDPE/PCL u omjeru 90/10 mas.% pokazuje najbolju toplinsku stabilnost prije UV zračenja, kao i nakon 10, 20 i 30 dana UV zračenja.
4. Kod čistog PCL i LDPE/PCL mješavina, porastom vremena razgradnje dolazi do smanjenja toplinske stabilnosti.
5. FT-IR-ATR spektroskopijom dokazano je nestajanje postojećih i nastajanje novih apsorpcijskih vrpca ovisno o vremenu ozračivanja.
6. Djelovanjem UV zračenja dolazi do fotokatalitičke razgradnje LDPE uslijed direktne apsorpcije fotona na površini PE lanca što ima za posljedicu pucanje lanca, grananje, umrežavanje i reakcije oksidacije.
7. Na FTIR spektrima LDPE/PCL mješavina s većim udjelom PCL uočava se smanjenje karakterističnih apsorpcijskih vrpca nakon 10 i 30 dana UV zračenja.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

A – apsorbancija

AIBN – 2-2'-azo-bis-izobutironitril

ATR – prigušena totalna refleksija

BMP100 – stodnevni potencijal test biogenog metana

c – koncentracija tvari koja apsorbira zračenje [mol cm^{-3}]

DBO – dibenzoil-peroksid

DMA – dinamičko – mehanička analiza

DR4 – dinamički respiracijski indeks

DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija

DTG – derivirana termogravimetrijska krivulja

E" – modul gubitka

E' – modul pohrane

FTIR – Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

HDPE – linearni polietilen visoke gustoće

I – intenzitet propuštenog svjetla

I₀ – intenzitet upadnog svjetla

IR – infracrveno

L - promjena valne duljine pri prolasku kroz uzorak [cm]

LDPE – polietilen niske gustoće

LLDPE – linearni polietilen niske gustoće

m_k – krajnja masa uzorka pri termogravimetrijskoj analizi [mg]

m_p – početna masa uzorka pri termogravimetrijskoj analizi [mg]

PCL – polikaprolakton

PE – polietilen

T_{kon} – temperatura kraja razgradnje [°C]

$T_{max,1}$ - temperatura maksimalne razgradnje prvog stupnja [°C]

$T_{max,2}$ – temperatura maksimalne razgradnje drugog stupnja [°C]

$T_{5\%}$ - temperatura početka razgradnje pri 5%-tnom gubitku mase materijala [°C]

T_c – temperatura kristališta [°C]

T_g – temperatura staklastog prijelaza [°C]

$\text{tg } \alpha$ – tangens kuta gubitka

TGA – termogravimetrijska analiza

T_m – temperatura tališta [°C]

UHMWPE – polietilen ultravelikih molekulskih masa

UV – ultraljubičasti dio spektra elektromagnetskog zračenja

VIS – vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja

Δm_1 – gubitak mase prvog stupnja [%]

Δm_2 – gubitak mase drugog stupnja [%]

ΔT – temperaturni interval razgradnje [$^{\circ}\text{C}$]

ε – molarni apsorpcijski (ekstincijski) koeficijent [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

7. LITERATURA

1. Kratofil-Krehula, Lj., Materijali za predavanja iz kolegija „Degradacija i modifikacija polimera“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
2. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.760040309/epdf>
3. Gijsman P., PolymerDegradationandStability, 433-441, 65, 1999.
4. Govorčin-Bajsić, E. „Materijali za predavanje iz kolegija „Struktura i svojstva polimernih materijala“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
5. <https://www.intechopen.com/books/metal-ceramic-and-polymeric-composites-for-various-uses/biocomposites-based-on-new-monomer-systems-reinforced-with-micro-nanoparticles-and-glass-fibers>
6. <http://polymerscience.physik.hu-berlin.de/docs/manuals/degradation.pdf>
7. Hrnjak-Murgić, Z., Materijali za predavanje iz kolegija „Polimeri i polimerizacijski procesi“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
8. <https://www.slideshare.net/sadiqpa/biodegradation-of-synthetic-products-40987281>
9. Lucas N., PolymerBiodegradation: Mechanisms and estimation techniques, Chemosphere, 429-442, 73, 2009.
10. https://www.researchgate.net/publication/296896016_The_Role_of_Microbes_in_Plastic_Degradation
11. Hrnjak-Murgić, Z. , Interna skripta „Prirodni i sintetski polimeri“, 8-9, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2004.
12. https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527317104_c01.pdf
13. <http://www.resinex.hr/polimer-vrste/pe.html>
14. http://www.che.hw.ac.uk/teaching/B11MS1/Material/Week%204/lecture_11PolymerStructureandArchitecture.htm
15. <http://slurrypipes.com.au/uhmwpe-pipe/>
16. <http://cen.acs.org/articles/88/i42/Metalloenes-Rise-Again.html>
17. http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/1469/va%C5%A1ek_2006_bp.pdf?sequence=1
18. Erceg, M. Materijali za predavanje iz kolegija „Prerada plastike i gume“, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015.
19. <http://www.upcinc.com/resources/materials/LDPE.html>
20. https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527330860_c01.pdf

21. Čondrić, A., Priprema i karakterizacija PE/PCL mješavina, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
22. <https://www.google.com/patents/US8349954>
23. <http://www.lookchem.com/Stannous-octoate/>
24. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.21111892.html>
25. Fujimoto E., Fujimaki T., Effect of Pendant Methyl Groups and Lengths of Methylene Segments in Main-Chains on Photodegradation of Aliphatic Polyesters, 649, 1998.
<https://www.nature.com/pj/journal/v31/n8/pdf/pj1999121a.pdf?origin=ppub>
26. https://www.jstage.jst.go.jp/article/photopolymer1988/11/1/11_1_23/pdf
27. Macan, J., Interna skripta za laboratorijske vježbe iz kolegija „Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
28. http://www.mt.com/hk/en/home/phased_out_products/PhaseOut_Ana/DSC822e_200_DSC822e_400.html
29. <https://www.slideshare.net/1918225/15ab1s0308>
30. <https://www.hitechtrader.com/Thermal-Analysis/DMA/TA-Instruments-Dynamic-Mechanical-Analyzer-DMA-983/88548-p>
31. <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-15-experimental-aspects-dynamic-mechanical-analysis-dma/>
32. Govorčin-Bajsić, E. Interna skripta za predavanja iz kolegija „Polimerne mješavine“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
33. <http://www.labx.com/item/ta-instruments-tga-q500-thermogravimetric-analyzer/3857629>
34. <http://www.bestech.com.au/thermogravimetric-analysis-tga-thermogravimetry-tg/>
35. Škorić, I. Nastavni tekst za predavanja iz kolegija „Molekulska spektroskopija“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
36. Hrnjak-Murgić, Z., Materijali za predavanja iz kolegija „Karakterizacija materijala“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
37. https://www.researchgate.net/figure/264695359_fig3_Figure-4-FTIR-spectra-of-nonstabilized-PP-subjected-to-UV-light-exposure-for-0-2-3-5
38. Guadagno L., Naddeo, C., Vittoria V., Camino, G., Cagnani, C. 2001. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE).

Polym.Degrad.Stab. 72 (1), 175-186. Ikada, E., 1993. Role of The molecular structure in the photodecomposition

39. Khabbaz F., Albertsson AC., Karlsson S., Polym. Degrad. Stab. 1998; 61:229-342

40. Tibor K., PolymerDegradation, New York: Van Nostrand Reinhold Company; 1983

41. T.S. Petrova, N. Manolova, I. Raskov, S. Li, M. Vert, PolyInt45 (1998), 419

42. N. Huang, M. Vert, MacromolChemPhys204 (2003), 1994-2001

43. E. Ikada, J Photo PolymSciTechnol10 (1997), 265-270

