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

Download date / Datum preuzimanja: 2021-02-04
Luka Benić

UTJECAJ VREMENA UV RAZGRADNJE NA SVOJSTVA LDPE/PCL MJESAVINA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajić, FKIT

Dr. sc. Vesna Ocelić 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.

Sadržaj

1. UVOD ......................................................................................................................... 1

2. OPĆI DIO ....................................................................................................................... 2
   2.1. POLIMERNE MJЕŠAVINE ......................................................................................... 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
         2.4.1.5. KEMIJSKA SVOJSTVA POLIETILENA ....................................................... 17
      2.4.1.6. MEHANIČKA SVOJSTVA POLIETILENA ...................................................... 17
      2.4.1.7. 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
**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


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 materijala

<table>
<thead>
<tr>
<th>Uzrok degradacije</th>
<th>Tip degradacije</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Toplina</td>
<td>Toplinska</td>
</tr>
<tr>
<td>Kisik</td>
<td>Oksidacijska</td>
</tr>
<tr>
<td>Ozon</td>
<td>Ozonizacijska</td>
</tr>
<tr>
<td>Elektromagnetsko zračenje</td>
<td>Fotokemijska</td>
</tr>
<tr>
<td>Radioaktivno zračenje</td>
<td>Ionizacijska</td>
</tr>
<tr>
<td>Kemijski čimbenici</td>
<td>Kemijska</td>
</tr>
<tr>
<td>Mehanička naprezanja</td>
<td>Mehanička</td>
</tr>
<tr>
<td>Atmosferski čimbenici</td>
<td>Starenje</td>
</tr>
<tr>
<td>Biološki čimbenici</td>
<td>Biorazgradnja</td>
</tr>
</tbody>
</table>

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 razgraduju bez obzira na napore koji se poduzimaju da se to spriječi. 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.

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.
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, vlagenosti) i o vrsti polimera.3

UV razgradnja je rezultat kombiniranog djelovanja posljедica 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 disocijacijijskih 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, carbonilna 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 RADIKALSKIH REAKCIJA
Sam mehanizam radikalnih reakcija 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 alkoksiradikal i hidroksilni radikal. U završnom stupnju radikalne 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. 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 svojevrstan premaz na površini polimernog materijala kako bi se usporio proces obezbojenja i raslojavanja.
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 2. Primjeri UV stabilizatora](image)

![Slika 3. Grafički prikaz ovisnosti promjene stupnja polimerizacije ovisno o količini otkinutih monomernih jedinica za dva mehanizma: fragmentaciju i depolimerizaciju](image)
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 proizvode u biološkoj okolini i to enzymskom ili neenzimskom hidrolizom.4

Biorazgradnja je razgradnja izazvana samo enzymskim djelovanjem mikroorganizama, gljivica ili bakterija. U reakciji s biološkim enzymom, 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:

<table>
<thead>
<tr>
<th>PODRIJETLO</th>
<th>PREDNOSTI</th>
<th>NEDOSTATCI</th>
<th>PREDSVTAVNICI</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td><strong>Prirodni polimeri (Biopolimeri)</strong></td>
<td>Obevljeni, uglavnom jeftini</td>
<td>Mala ponovljivost i raznolikost svojstva materijala</td>
<td>Skrob, celuloza, PHB</td>
</tr>
<tr>
<td><strong>Monomeri proizvedeni fermentacijom</strong></td>
<td>Obevljiv, dobra ponovljivost svojstava i kontrola strukture materijala</td>
<td>Visoka cijena</td>
<td>Polilakridi (PLA) Polikaprolakton (PCL)</td>
</tr>
<tr>
<td><strong>Monomeri proizvedeni iz petrokemijskih</strong></td>
<td>Dobra ponovljivost, dobra svojstva materijala, jeftini, brza sinteza</td>
<td>Neobmislivi izvori (nafta i zemni plin)</td>
<td>Poliester amid, poliester uretan, alifatski homopolister, alifatsko-aromatski kopolyester</td>
</tr>
<tr>
<td><strong>Modificirani prirodni polimeri</strong></td>
<td>Djelomično iz obnovljivih izvora, raznolikost svojstava</td>
<td>Skupi, otežana kontrola strukture</td>
<td>Celulozniacetat, skrobniiacetat</td>
</tr>
</tbody>
</table>

**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.

\[ \text{Polimer} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{biomasa} \]

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

\[ \text{Polimer} + \text{vlaga} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{biomasa} \]

Sami mehanizam biorazgradnje polimernih materijala temelji se na nekoliko procesa. Ti procesi mogu se zaustaviti u bilo kojoj fazi. Procesi 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 izljučivanjem mikrobnih katalizatora (enzima, slobodnih radikala). Mikrobeni 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 mikrobnii metabolizam i proizvode energiju, novu biomasu i brojne primarne i sekundarne metabolite. 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.). Ti metaboliti mogu se izlučiti u izvanstanični prostor. Jednostavnije molekule poput CO₂, N₂, CH₄, H₂O i raznih soli produktni 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 PRAČENJA BIORAZGRADNJE

Prije samog primjera metoda pračenja 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 metabolitičkim 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 poliolefinja 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 poliolefinski 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.\textsuperscript{12} Njihova 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.\textsuperscript{13}

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

\textbf{Slika 7.} Strukturna formula polietilena (PE)\textsuperscript{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)

\textbf{Slika 8.} Vrste polietilena ovisno o gustoćii grananja\textsuperscript{14}
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 katalizator\(^{16}\)
Inicijatori u procesi polimerizacije dobivanja LDPE su 2-2'-azo-bis-izobutironitrl (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.

\[\begin{align*}
-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- & \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_2^- + \cdot \text{CH}_2-\text{CH}_2- \\
& \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_2^- \cdot \text{CH}_2-\text{CH}_2^- + \text{H}^- \\
\text{CH}_2-\text{CH}_2^- \cdot \text{CH}_2-\text{CH}_2^- & \rightarrow \text{CH}_2-\text{CH}_2^- \cdot \text{CH}_2-\text{CH}_2^- \\
& \quad \quad | \\
& \quad \quad \quad \text{H}^- + \cdot \text{H} \rightarrow \text{H}_2
\end{align*}\]

Slika 11. Reakcije koje se odvijaju pri izlaganju PE UV zračenju\(^17\)

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 sam polimer. Produkti oksidacije su CO i CO\(_2\).
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

<table>
<thead>
<tr>
<th>Svojstvo</th>
<th>LDPE i LLDPE</th>
<th>HDPE</th>
<th>UHMWPE</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Gustoma/ g/cm³</td>
<td>0,915 – 0,945</td>
<td>0,96 – 0,98</td>
<td>0,93 – 0,935</td>
</tr>
<tr>
<td>Temperatura taljenja/ °C</td>
<td>110 – 120</td>
<td>125 – 135</td>
<td>144 – 152</td>
</tr>
<tr>
<td>Temperatura mešanja/ °C</td>
<td>85 – 87</td>
<td>110</td>
<td>80</td>
</tr>
<tr>
<td>Staklište/ °C</td>
<td>-60</td>
<td>-</td>
<td>&lt; - 70</td>
</tr>
<tr>
<td>Mechanička svojstva</td>
<td>Elastičan</td>
<td>Tvrd, žilav, čvrst</td>
<td>Otporan na habanje</td>
</tr>
</tbody>
</table>

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 žilavost.18

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 tetraklorugljiku.19

Tablica 3. Prednosti i nedostaci uporabe LDPE19

<table>
<thead>
<tr>
<th>Prednosti</th>
<th>Nedostaci</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Niska cijena</td>
<td>Visoka toplinska širljivost</td>
</tr>
<tr>
<td>Otporan na lom</td>
<td>Loša otpornost na UV zračenje</td>
</tr>
<tr>
<td>Inertan na utjecaj vlage</td>
<td>Zapaljiv</td>
</tr>
<tr>
<td>Dobra kemijkska otpornost</td>
<td>Neadekvatna čvrstoća</td>
</tr>
<tr>
<td>Lako preradljiv svim termoplastičnim metodama</td>
<td>Neadekvatna toplinska stabilnost</td>
</tr>
</tbody>
</table>
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.

<table>
<thead>
<tr>
<th>Polimer</th>
<th>Kratica</th>
<th>Kemijska struktura</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Poli(glikolna kiselina)</td>
<td>PGA</td>
<td><img src="image" alt="PGA" /></td>
</tr>
<tr>
<td>Poli(laktidna kiselina)</td>
<td>PLA</td>
<td><img src="image" alt="PLA" /></td>
</tr>
<tr>
<td>Poli(4-hidroksIBUTIRAT)</td>
<td>4PHB</td>
<td><img src="image" alt="4PHB" /></td>
</tr>
<tr>
<td>Poli(3-hidroksIBUTIRAT)</td>
<td>PHB</td>
<td><img src="image" alt="PHB" /></td>
</tr>
<tr>
<td>Poli(para-dioksanon)</td>
<td>PDO</td>
<td><img src="image" alt="PDO" /></td>
</tr>
<tr>
<td>Poli(beta-maleinska kiselina)</td>
<td>PMLA</td>
<td><img src="image" alt="PMLA" /></td>
</tr>
<tr>
<td>Poli(valerolakton)</td>
<td>PVL</td>
<td><img src="image" alt="PVL" /></td>
</tr>
<tr>
<td>Poli(hidroksi-valerat)</td>
<td>PHV</td>
<td><img src="image" alt="PHV" /></td>
</tr>
<tr>
<td>Poli(kaprolakton)</td>
<td>PCL</td>
<td><img src="image" alt="PCL" /></td>
</tr>
<tr>
<td>Poli(etilen sukcinat)</td>
<td>PES</td>
<td><img src="image" alt="PES" /></td>
</tr>
<tr>
<td>Poli(dekalakton)</td>
<td>PDL</td>
<td><img src="image" alt="PDL" /></td>
</tr>
</tbody>
</table>

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. 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). 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.

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 15. Strukturna formula kositar-oktoata\textsuperscript{23}

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

Slika 16. Strukturna formula aluminijevog izopropoksida\textsuperscript{24}

2.5.1.2. MEHANIZAM UV RAZGRADNJE POLIKAPROLAKTONA

Slika 17. Mehanizam UV razgradnje nekih alifatskih poliestera\textsuperscript{25}
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.

\[
\text{Norrishova reakcije tipa II za PCL}
\]

**Slika 18. Mehanizam UV razgradnje PCL**

**Slika 19. Razlika Norrishove reakcije tipa I i Norrishove reakcije tipa II**

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 $\gamma$-vodika od strane pobuđene karbonilne skupine. $\gamma$-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 $\gamma$-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°C te prosječnim brojem molekulske mase od 3000 do 8000 g/mol.

Temperatura razgradnje PCL je oko 350°C.

2.5.1.4. KemijeSka svojstva polikaprolaktona
Na sobnoj temperaturi PCL je topljiv u kloroformu, diklormetanu, ugljikovom tetrakloridu, benzenu, toluenu, cikloheksanu i 2-nitropanonu.

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 hlađi 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 priredenih 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\(^{27,28}\)
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 (Tg), temperatura taljenja (Tm) i temperatura kristalizacije (Tc).

Temperatura staklastog prijelaza predstavlja prijelaz materijala iz staklastog stanja, u kojemu nema pokretnosti makromolekula, u viskoelastično stanje, u kojemu je pokretnost 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 DSC

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 faza 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 faza pomaka (tg α) 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, Υ i αc prijelaze. α prijelaz odgovara pokretanju cijelog sustava makromolekula pri temperaturi staklastog prijelaza, odnosno pri najvećem intenzitetu. Tu naglo dolazi do porasta pokretnjivosti makromolekula. β i Υ prijelazi odnose se na pokretanje manjih kinetičkih jedinica prisutnih u materijalu i pojavljuju se prije temperature staklastog prijelaza. αc 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 Instruments

30
Temperaturni interval u kojemu je moguć rad na DMA instrumentu je od -150°C do +500°C. Zagrijavanje se vrši grijalicima. 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 temperaturi.

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, staklište 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 B.\(^{32}\)

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

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

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 Instruments

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.
Karakteristični parametri koji se mogu odrediti tehnikom termogravimetrijske analize su temperature 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 jeapsorbancija 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 tehniku 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 \(\mu m\) do 15,0 \(\mu m\).\(^{35}\)

![Slika 27. Spektar elektromagnetskog zračenja](image)

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 VIBRACIJA\(^{35}\)

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.

![Diagram savijanja i vibracija](image)

**Slika 28. Vrste vibracija**[^35]

### 2.6.2.2. FTIR SPECTROSKOPIJA

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:

a) Valnih duljina određenih vrsta veze obzirom na porast jakosti veze

#### Tablica 4. Vrsta veze i područje apsorpcije infracrvenog zračenja[^36]

<table>
<thead>
<tr>
<th>Vrsta veze</th>
<th>Područje apsorpcije/ cm⁻¹</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>C-C, C-O, C-N</td>
<td>1300-800</td>
</tr>
<tr>
<td>C=C, C=O, C=N</td>
<td>2000-900</td>
</tr>
<tr>
<td>C=N, C=N</td>
<td>2300-2000</td>
</tr>
<tr>
<td>C-H, O-H, N-H</td>
<td>3800-2700</td>
</tr>
</tbody>
</table>

b) Područje valnih duljina funkcionalnih skupina (3600-1250 cm⁻¹) i „otiska prsta“ (1200-700 cm⁻¹)^[36]
2.6.2.2.1. PREDNOSTI FTIR TEHNIKE\textsuperscript{36}

a) Kratkoća postupka (cijeli IR spektar istovremeno prolazi kroz uzorak)

b) Visoka rezolucija: 0,001 cm\textsuperscript{-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 spektere 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.

\begin{figure}[h]
\centering
\includegraphics[width=\textwidth]{fig29.png}
\caption{IR spektrogrami polimera nakon određenog broja sati izlaganja UV zračenju\textsuperscript{37}}
\end{figure}

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

2.6.2.2.2. PRIPRAVA UZORAKA ZA FTIR\textsuperscript{36}

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 vedene 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. Za ATR tehniku koriste se samo kruti uzorci, a prati se refleksija IR zračenja.

Slika 30. Shematski prikaz principa ATR tehnike

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 mješavinama može se postići mehaničkim miješanjem, otapanjem u pogodnom otapalu, polimerizacijom i reaktivnim miješanjem.

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

2.7.1.1. EKSTRUZIJA
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 ekstrudera

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 GNJETILICI

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 gnjetilica
2.8. POSTUPCI PREŠANJA POLIMERNIH MJEŠAVINA
Postupci prešanja polimernih mješavina obuhvaćaju postupke prešanja u kalupu i injekcijskog prešanja.

2.8.1. PREŠANJE U KALUPU
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. Pripravljeni izradak izbacuje se iz kalupa istiskivačem.

Slika 33. Shematski prikaz kalupa za prešanje

2.8.2. INJEKCIJSKO PREŠANJE
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 hlađi odgovarajuće vrijeme. Nakon hlađenja, kalup se otvara, a izradak se izbacuje pomoću istiskivača.

Slika 34. Shematski prikaz injekcijske preše
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 korišćen 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


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

<table>
<thead>
<tr>
<th>Uzorak</th>
<th>T_{5%}/°C</th>
<th>T_{max,1}/°C</th>
<th>T_{max,2}/°C</th>
<th>Δm_1/%</th>
<th>Δm_2/%</th>
<th>T_{kon}/°C</th>
<th>Ostatak 700°C/%</th>
<th>Temperaturni interval razgradnje/°C</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>LDPE</td>
<td>377,0</td>
<td>440,5</td>
<td>-</td>
<td>94,79</td>
<td>-</td>
<td>455,7</td>
<td>0,2954</td>
<td>377,0 – 455,7 (78,7)</td>
</tr>
<tr>
<td>PCL</td>
<td>344,8</td>
<td>-</td>
<td>387,6</td>
<td>94,13</td>
<td>402,9</td>
<td>0,908</td>
<td>344,8 – 402,9 (58,1)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 90/10</td>
<td>378,3</td>
<td>383,7</td>
<td>453,3</td>
<td>6,99</td>
<td>90,21</td>
<td>464,3</td>
<td>0</td>
<td>378,3 – 464,3 (86,0)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 70/30</td>
<td>366,0</td>
<td>383,4</td>
<td>452,9</td>
<td>26,27</td>
<td>69,28</td>
<td>464,9</td>
<td>0</td>
<td>366,0 – 464,9 (98,9)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 50/50</td>
<td>359,1</td>
<td>381,1</td>
<td>453,3</td>
<td>47,32</td>
<td>48,76</td>
<td>465,4</td>
<td>0</td>
<td>359,1 – 465,4 (106,2)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 30/70</td>
<td>352,0</td>
<td>383,2</td>
<td>452,2</td>
<td>66,49</td>
<td>28,21</td>
<td>417,5</td>
<td>0,3876</td>
<td>352,0 – 417,5 (65,5)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 10/90</td>
<td><strong>347,1</strong></td>
<td>381,9</td>
<td>415,3</td>
<td>86,79</td>
<td>8,11</td>
<td>403,3</td>
<td>0,1853</td>
<td>347,1 – 403,3 (56,2)</td>
</tr>
</tbody>
</table>
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 razgradivati 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 temperaturni 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 razgradjuju 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, iđu 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. Ostatka 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 cijelokupna 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

<table>
<thead>
<tr>
<th>Uzorak</th>
<th>T&lt;sub&gt;5%/°C&lt;/sub&gt;</th>
<th>T&lt;sub&gt;max,1/°C&lt;/sub&gt;</th>
<th>T&lt;sub&gt;max,2/°C&lt;/sub&gt;</th>
<th>Δm&lt;sub&gt;1&lt;/sub&gt;/%</th>
<th>Δm&lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;/%</th>
<th>T&lt;sub&gt;kon/°C&lt;/sub&gt;</th>
<th>Ostatak 700°C/%</th>
<th>Temperaturni interval razgradnje/°C</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>LDPE</td>
<td>407,2</td>
<td>451,8</td>
<td>-</td>
<td>98,89</td>
<td>-</td>
<td>463,4</td>
<td>1,035</td>
<td>407,2 – 463,4 (56,2)</td>
</tr>
<tr>
<td>PCL</td>
<td>337,8</td>
<td>-</td>
<td>385,4</td>
<td>-</td>
<td>99,16</td>
<td>397,1</td>
<td>0</td>
<td>337,8 – 397,1 (59,3)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 90/10</td>
<td>377,4</td>
<td>382,4</td>
<td>450,2</td>
<td>9,67</td>
<td>89,98</td>
<td>431,8</td>
<td>0</td>
<td>377,4 – 431,8 (54,4)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 70/30</td>
<td>362,1</td>
<td>381,4</td>
<td>450,0</td>
<td>27,60</td>
<td>67,43</td>
<td>433,4</td>
<td>0</td>
<td>362,1 – 433,4 (71,3)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 50/50</td>
<td>356,3</td>
<td>383,3</td>
<td>440,4</td>
<td>53,69</td>
<td>40,87</td>
<td>426,7</td>
<td>0</td>
<td>356,3 – 426,7 (70,4)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 30/70</td>
<td>348,2</td>
<td>380,7</td>
<td>450,0</td>
<td>64,78</td>
<td>29,05</td>
<td>403,4</td>
<td>1,151</td>
<td>348,2 – 403,4 (55,2)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 10/90</td>
<td>344,4</td>
<td>384,9</td>
<td>446,0</td>
<td>84,66</td>
<td>10,09</td>
<td>405,1</td>
<td>0,318</td>
<td>344,4 – 405,1 (60,7)</td>
</tr>
</tbody>
</table>
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

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

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. Ostatci 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

<table>
<thead>
<tr>
<th>Uzorak</th>
<th>T5%/°C</th>
<th>Tmax,1/°C</th>
<th>Tmax,2/°C</th>
<th>Δm1/%</th>
<th>Δm2/%</th>
<th>Tkon/°C</th>
<th>Ostatak 700°C/%</th>
<th>Temperaturni interval razgradnje/°C</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>LDPE</td>
<td>399,3</td>
<td>450,0</td>
<td>-</td>
<td>94,46</td>
<td>-</td>
<td>461,5</td>
<td>0,5849</td>
<td>399,3 – 461,5 (62,2)</td>
</tr>
<tr>
<td>PCL</td>
<td>338,1</td>
<td>-</td>
<td>386,7</td>
<td>-</td>
<td>94,29</td>
<td>403,6</td>
<td>0,7267</td>
<td>338,1 – 403,6 (65,5)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 90/10</td>
<td>373,0</td>
<td>383,7</td>
<td>450,5</td>
<td>13,54</td>
<td>80,99</td>
<td>461,5</td>
<td>0,4855</td>
<td>373,0 – 461,5 (88,5)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 70/30</td>
<td>355,8</td>
<td>384,5</td>
<td>452,1</td>
<td>26,27</td>
<td>69,11</td>
<td>464,2</td>
<td>0</td>
<td>355,8 – 464,2 (108,4)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 50/50</td>
<td>345,8</td>
<td>384,1</td>
<td>451,1</td>
<td>47,50</td>
<td>48,74</td>
<td>463,1</td>
<td>0</td>
<td>345,8 – 463,1 (117,3)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 30/70</td>
<td>341,6</td>
<td>385,1</td>
<td>438,8</td>
<td>70,38</td>
<td>25,78</td>
<td>416,5</td>
<td>0</td>
<td>341,6 – 416,5 (74,9)</td>
</tr>
<tr>
<td>LDPE/PCL 10/90</td>
<td>335,3</td>
<td>381,9</td>
<td>446,3</td>
<td>83,76</td>
<td>10,41</td>
<td>404,8</td>
<td>0,8895</td>
<td>335,3 – 404,8 (69,5)</td>
</tr>
</tbody>
</table>

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

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). 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 (benzenpropanonska 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 absorpcijske vrpce na 2916 cm⁻¹ i 2845 cm⁻¹ koje su posljedica asimetričnog i simetričnog C-H istezanja iz -CH₂ skupine kao i absorpcijska vrpca na 1593 cm⁻¹ vezana za istezanje 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 absorpcijska vrpca na 717 cm⁻¹ karakteristična za CH₂ veze u skupini -(CH₂)₄-.

Djelovanjem UV zračenja dolazi do fotokatalitičke razgradnje LDPE uslijed direktnе 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 absorpcijska vrpca na 1724 cm⁻¹ koja odgovara istezanju C=O veze iz ketonske skupine.

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 absorpcijska vrpca na 1179 cm⁻¹ karakteristična za istezanje 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.
Norrish reakcija tip I (shema I) obuhvaća radikalski mehanizam cijepanja veze između karbonilne skupine i α-C-atom (α-cijepanje) uz nastajanje CO.

\[
\text{Ketone} \rightarrow \text{Carbonyl} + \cdot
\]

\[
\cdot + \text{CO} + \cdot
\]

**Shema 1. Norrish reakcija tipa I**

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

\[
\text{Ketone} \rightarrow \text{Alcohol} + \text{Alcohol} \rightarrow \text{Aldehyde}
\]

**Shema 2. Norrish reakcija tipa II**

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

\[
\text{PE} \xrightarrow{hv} \text{Aldehyde} + \text{Allyl}
\]

**Shema 3. Norrish reakcija tipa III**

Na slici 49 prikazani su FTIR spektri PCLa prije i nakon 10 i 30 dana UV zračenja. Kod PCL prije, kao i nakon UV zračenja, primijećene su vibracijske vrpce koje odgovaraju karakterističnim vrpcaima na 2940 cm\(^{-1}\) i 2865 cm\(^{-1}\) vezane za asimetrično i simetrično C-H istezanje veza\(^{41}\), 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 –(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
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) uzapsorpcijske 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 vrpca 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 direktnе 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]

$\tan \alpha$ – 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

$\Delta m_1$ – gubitak mase prvog stupnja [%]

$\Delta m_2$ – gubitak mase drugog stupnja [%]
ΔT – temperaturni interval razgradnje [°C]

ε – molarni apsorpcijski (ekstincijski) koeficijent [L mol⁻¹ cm⁻¹]
7. LITERATURA

12. https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527317104_c01.pdf
14. http://che.hw.ac.uk/teaching/B11MS1/Material/Week%204/lecture_11PolymerStructureandArchitecture.htm
17. http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/1469/va%C5%A1ek_2006_bp.pdf?sequence=1
20. https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527330860_c01.pdf
29. https://www.slideshare.net/1918225/15ab1s0308
35. Škorić, I. Nastavni tekst za predavanja iz kolegija „Molekulska spektroskopija“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
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

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


2013. godine polažem državnu maturu te upisujem preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Tijekom studiranja, 2014. godine kao demonstrator sudjelujem u izvođenju laboratorijskih vježbi kolegija Analitička kemija II, koji se redovno izvodi na smjeru Primijenjena kemija.

2016. godine sudjelovao sam u izvođenju radionice povodom Dana otvorenih vrata Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije pod mentorstvom prof.dr.sc. Sandre Babić, Zavod za analitičku kemiju.

2017. godine obavio sam stručnu praksu u tvornici Plamen d.o.o. pod mentorstvom Snježane Zeljko, dipl.ing.met.

Iste godine, prijavljujem se na Case Study Competition u sklopu studentske udruge eStudent na temu Value Stream Mapping – Mapiranje toka vrijednosti (PLIVA), s kojom ulazim u finale natjecanja.

Tijekom 2017. godine radim Završni rad na temu „Utjecaj vremena UV razgradnje na svojstva LDPE/PCL mješavina“ na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije pod mentorstvom prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajić.

Jezične vještine: engleski jezik

Informatičke vještine: Rad u Microsoft Officeu, poznavanje rada programa MATLAB, rad u programskom paketu Origin Pro 8.0