

<https://doi.org/10.15255/KUI.2022.069>

KUI-27/2023

Izvorni znanstveni rad

Prispjelo 13. listopada 2022.

Prihvaćeno 29. ožujka 2023.

# Priprema i karakterizacija mješavina na osnovi termoplastičnog poliuretana i fibroina svile

E. Govorčin Bajsić,\* M. Meheš i L. Benić

Ovo djelo je dano na korištenje pod  
Creative Commons Attribution 4.0  
International LicenseSveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Trg Marka Marulića 19,  
10 000 Zagreb

## Sažetak

Fibroin svile (FS) jedinstven je i obećavajući prirodni polimer te zbog svoje biokompatibilnosti, biorazgradivosti i netoksičnosti ima velik potencijal za primjenu kao biomedicinski materijal. Unatoč svojoj čvrstoći, sam FS nije prikladan zbog svoje slabe fleksibilnosti. S druge strane, termoplastični poliuretan (TPU) vrlo je poželjan materijal za medicinsku primjenu upravo zbog njegove fleksibilnosti. Problem slabe fleksibilnosti FS-a mogao bi se riješiti miješanjem fleksibilnog TPU-a s FS-om. Cilj ovog rada bio je pripremiti mješavine na osnovi TPU-a i prirodnog polimera FS-a. Mješavine TPU-a s FS-om pripremljene su umješavanjem FS-a u TPU u omjerima 5, 10, 15 i 20 mas. % FS-a u laboratorijskoj gnjetilici Brabender. Uzorci su dobiveni prešanjem na hidrauličkoj preši. Određena je struktura te toplinska i viskoelastična svojstva čistog TPU-a, FS-a i mješavina TPU/FS primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama (FTIR), diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), dinamičko-mehaničke analize (DMA) i termogravimetrijske analize (TGA). Dobiveni rezultati FTIR analize pokazuju da je FS ugrađen u TPU matricu. Rezultati dobiveni mjerenjem DSC i DMA pokazali su da se dodatkom FS-a u TPU temperature staklastog prijelaza ( $T_g$ ) izražene kao  $T_{\text{eig}}$ ,  $T_{\text{mg}}$  i  $T_{\text{efg}}$  snižavaju zbog smještanja amorfnog FS-a (asparaginska kiselina) u amorfnu fazu TPU-a, čime dolazi do veće pokretljivosti polimernih lanaca. Temperature taljenja ( $T_m$ ) izražene kao  $T_{\text{eim}}$ ,  $T_{\text{pm}}$  i  $T_{\text{efm}}$  u mješavinama TPU/FS neznatno se snižavaju u odnosu na čisti TPU zbog nastajanja slabije uređene kristalne strukture dodatkom FS-a. Toplinska postojanost neznatno se smanjuje dodatkom FS-a zbog njegove slabije toplinske postojanosti.

## Ključne riječi

Termoplastični poliuretan, fibroin svile, toplinska svojstva, viskoelastična svojstva

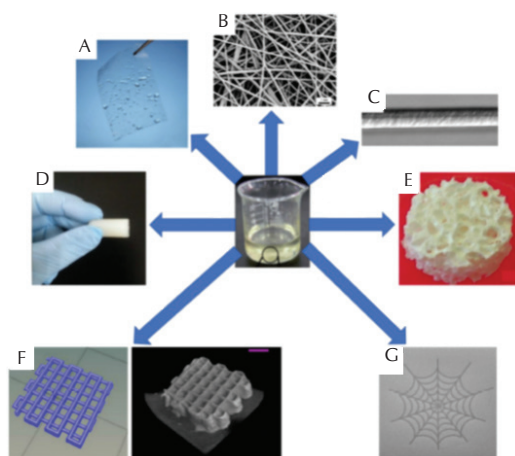
## 1. Uvod

Biomaterijali zauzimaju važno mjesto u biomedicinskoj primjeni zbog njihove netoksičnosti, biorazgradivosti u organizmu te biokompatibilnosti, poroznosti i mogućnosti adhezije stanica.<sup>1</sup> Biomaterijali mogu biti u obliku implantata (zubne plombe, srčani zalisci, ligamenti itd.) ili medicinskih uređaja (biosenzori, elektrostimulatori srca itd.). Budući da se upotrebljavaju za zamjenu ili poboljšanje funkcija tkiva i organa koji su oštećeni ili degenerirani, uvelike poboljšavaju kvalitetu života pacijenata. Svojstva biomaterijala koji se upotrebljavaju u regenerativnoj medicini ovisе o vrsti materijala (polimer, keramika, metal, kompozit) koji se upotrebljavaju za njihovu pripremu, obliku materijala (čvrst, porozan), strukturi te fizikalnim i kemijskim svojstvima. Tkivno inženjerstvo je interdisciplinarno područje u kojem se primjenjuju najsuvremenija dostignuća iz područja genetike, stanične i molekularne biologije, biokemije, biomedicine te znanosti o materijalima s ciljem razvoja bioloških nadomjestaka koji vraćaju, održavaju ili poboljšavaju funkcije tkiva ili cijelih organa.<sup>2,3</sup> U tkivnom inženjerstvu stanice koje potječu iz tkiva zasijavaju se u/na porozne matrice koje služe kao privremeni nosači i na kojima dolazi do rasta i razmnožavanja stanica.<sup>4</sup> Nosači mogu biti sintetski ili prirodni polimeri. Sintetski polimeri imaju bolja fizikalna i mehanička svojstva od prirodnih, dok su prirodni polimeri kao nosači

netoksični i biokompatibilni. Velika prednost prirodnih nosača je i mogućnost biorazgradnje. Prirodni polimeri upotrebljavaju se u tkivnom inženjerstvu za zamjenu oštećenog tkiva kao što je kost, hrskavica i koža, kao umjetni organi, za dostavu lijekova i kontrolirano otpuštanju lijekova, ortopedskim pomagalicama itd. Zbog svoje biokompatibilnosti i specifičnih mehaničkih svojstava poliuretani (PU) su pronašli svoje mjesto u biomedicinskoj primjeni. Wang i sur. sintetizirali su biorazgradive PU elastomere u svrhu regeneracije koštanog tkiva.<sup>5</sup> Osim kao materijali za regeneraciju kosti, PU se može upotrebljavati u regeneraciji kože s obzirom na to da je netoksičan, nealergijski i nenadražujuć za kožu. S obzirom na fleksibilnost PU-a, najčešće se upotrebljavaju u vaskularnoj kirurgiji te za izradu katetera.<sup>6</sup> PU su pronašli primjenu i kao nosači za ciljanu isporuku lijekova kao antitumorski lijekovi, proteini i antibiotici. Fibroin svile (FS) pronalazi primjenu u regeneraciji zbog svoje biokompatibilnosti, termomehaničke stabilnosti i biorazgradnje.<sup>7-10</sup> FS se može upotrebljavati za regeneraciju vaskularnih, nervnih, koštanih, kožnih, srčanih i okularnih tkiva, ali i intervertebralnih diskova i leđne moždine.<sup>11-14</sup> Različitim postupcima prerade FS-a mogu se dobiti hidrogelovi, vlakna, spužve i filmovi i druge strukture koje nalaze svoju primjenu u elektronici, medicini i drugim područjima (slika 1). Međutim, zbog visokog udjela kristalnih područja u FS-u, elastičnost FS-a nije dovoljna za razvoj nosača prikladnih za upotrebu u mekim tkivima, jer se dobivaju vrlo krhki materijali. Taj nedostatak može se riješiti dodatkom elastičnih materijala kao što je termoplastični poliuretan (TPU), koji je na-

\* Autor za dopisivanje: prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić  
e-pošta: [egovor@fkit.hr](mailto:egovor@fkit.hr)

šao svoju primjenu u proizvodnji nadomjestaka za meka tkiva. Miješanjem FS-a i TPU-a mogu se dobiti materijali koji posjeduju elastična svojstva od TPU-a kombinirana s čvrstoćom od FS-a. U ovom radu pripremljeni su materijali na osnovi FS-a čija je elastičnost poboljšana dodatkom TPU-a i koji se mogu primijeniti u medicini kao zamjena za meka tkiva.<sup>15</sup>



Slika 1 – Različita struktura nosača na osnovi FS-a: (A) film, (B) elektroispredeni nosač, (C) vlakna, (D) hidrogel, (E) spužva, (F) 3D printani nosači, (G) V inkjet tiskani FS

Fig. 1 – SF-based scaffolds with different representative structures: (A) film, (B) mat, (C) fibre, (D) hydrogel, (E) sponge, (F) 3D structure printed scaffold, (G) inkjet-printed silk

## 2. Eksperimentalni dio

### 2.1. Materijali

U ovom radu upotrijebljen je fibroin svile (FS) ( $M_w = 250\,000\text{ g mol}^{-1}$ ) u obliku praha, proizvođača Huzhou Xintiansi Biotech Co, Ltd, Kina. FS upotrijebljen u radu ne sadrži sericin, što je važno za dobivanje necitotoksičnih i nealergijskih biomaterijala koji nalaze primjenu u medicini. Termoplastični poliuretani (TPU) trgovačkog naziva Desmopan 588E s eter/ester poliolom (Leverkusen, Njemačka), gustoće  $1,2\text{ g cm}^{-3}$ , proizvođača Bayer.

### 2.2. Priprema mješavina TPU/FS

Mješavine na osnovi TPU-a i FS-a s različitim udjelom FS-a (5; 10; 15 i 20 mas. % FS) pripravljene su umješavanjem u laboratorijskoj gnjetilici Brabender pri temperaturi od  $170\text{ °C}$  uz brzinu miješanja  $10\text{ okr min}^{-1}$  u trajanju od 1 min, a nakon toga 3 min miješanja pri brzini  $40\text{ okr min}^{-1}$ . Nakon umješavanja uzorci su dobiveni prešanjem pri temperaturi  $190\text{ °C}$  u trajanju od 3 min na hidrauličkoj preši Fontune, Nizozemska (SRB 140, EC 320×320NB). U tablici 1 prikazan je sastav uzoraka.

Tablica 1 – Sastav uzoraka

Table 1 – Composition of the samples

Uzorak Sample	TPU/mas. % TPU/wt. %	FS/mas. % SF/wt. %
TPU	100	–
FS	–	100
TPU/FS5	95	5
TPU/FS10	90	10
TPU/FS15	85	15
TPU/FS20	80	20

### 2.3. Karakterizacija mješavina TPU/FS

#### 2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR)

Upotrijebljen je spektrometar Spectrum One, Perkin Elmer, (Waltham, MA, SAD) upotrebom ATR komore (na kristalu ZnSe). Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi u području valnih brojeva od  $4000\text{ do }650\text{ cm}^{-1}$ . Uzorci su snimljeni u svojem osnovnom obliku, bez prethodne pripreme.

#### 2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Za određivanje faznih prijelaza čistih komponenata (FS, TPU) i njihovih mješavina (TPU/FS) upotrijebljen je DSC analizator Mettler Toledo DSC822e (Mettler Toledo, Greifensee, Švicarska). Uzorci mase oko  $10\text{ mg}$  analizirani su u inertnoj atmosferi dušika ( $40\text{ ml min}^{-1}$ ) pri brzini zagrijavanja i hlađenja  $10\text{ °C min}^{-1}$  u temperaturnom području od  $-100\text{ do }250\text{ °C}$ , kroz dva ciklusa zagrijavanja i dva ciklusa hlađenja.

#### 2.3.3. Dinamička mehanička analiza (DMA)

Dinamički mehanički analizator Du Pont DMA 983 (New Castle, DE, USA) upotrijebljen je za određivanje primarnih viskoelastičnih funkcija, modula pohrane  $E'$  i modula gubitka  $E''$ . Mjerenja su provedena u mjernom području od  $-100\text{ do }150\text{ °C}$  brzinom zagrijavanja  $3\text{ °C min}^{-1}$ . Za hlađenje uzoraka na niske temperature upotrijebljen je tekući dušik. Mjerenja su provedena na konstantnoj frekvenciji od  $1\text{ Hz}$  uz amplitudu od  $0,3\text{ mm}$ . Dimenzije uzorka bile su približno  $20 \times 10 \times 1\text{ mm}$ .

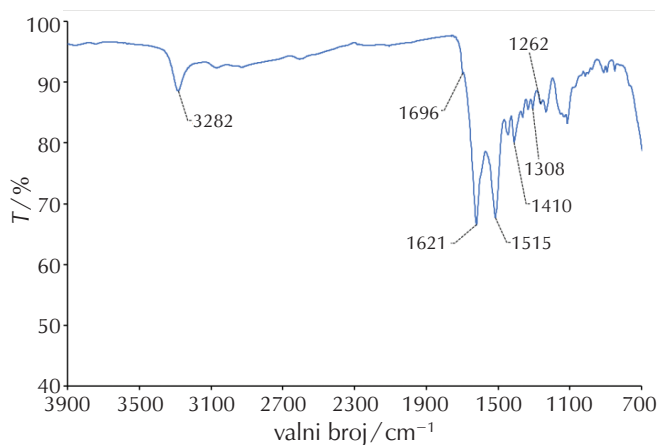
#### 2.3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinska stabilnost čistog FS-a i TPU-a te mješavina TPU/FS ispitana je na TGA analizatoru Q500 tvrtke TA Instruments (New Castle, DE, SAD). Uzorci mase oko  $10\text{ mg}$  analizirani su u inertnoj atmosferi dušika ( $60\text{ ml min}^{-1}$ ) u temperaturnom području  $25 - 600\text{ °C}$  pri brzini zagrijavanja  $10\text{ °C min}^{-1}$ .

### 3. Rezultati i rasprava

#### 3.1. FTIR spektroskopija

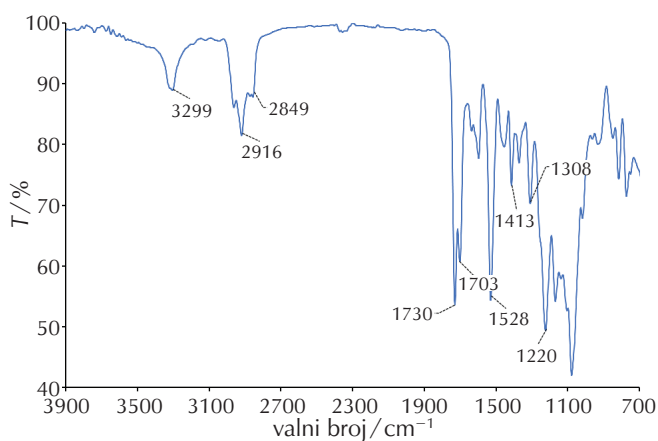
FTIR spektroskopija je korisna tehnika za istraživanje strukturnih i konformacijskih promjena u materijalu. Na slici 2 prikazan je FTIR spektar čistog FS-a. Osnovne konformacije vezane za FS uključuju statistička klupka (svila I) i  $\beta$ -pločaste nanokristale (svila II). Svila I je metastabilna struktura poput poluge ili S cik-cak strukturne prostorne konformacije, a pripada ortorompskom sustavu. Svila II je antiparalelna  $\beta$ -pločasta struktura te pripada monoklinskom sustavu. Najznačajnije apsorpcijske vrpce FS-a javljaju se u području valnih brojeva  $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ , a vezane su za amid I, amid II i amid III. Apсорpcijske vrpce na IR spektru unutar  $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju peptidnom lancu amida I ( $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) i amida II ( $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ), dok se apсорpcijske vrpce amida III javljaju u području valnih brojeva  $1350 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ . Na FTIR spektru FS-a karakteristične apсорpcijske vrpce javljaju se na  $1621$ ,  $1515$ ,  $1262$  i  $3282 \text{ cm}^{-1}$  (slika 2). Apсорpcijski vrpca na  $1621 \text{ cm}^{-1}$  pripisuje se istezanju amida I, odnosno C=O veze u konformaciji  $\beta$ -pločastih nanokristala, dok je apсорpcijska vrpca na  $1515 \text{ cm}^{-1}$  vezana za amid II i to za savijanje N-H veze u konformaciji  $\beta$ -pločastih kristala.<sup>16</sup> Apсорpcijska vrpca na  $1262 \text{ cm}^{-1}$  vezana je za amid III odnosno istezanje C-N veze. Apсорpcijska vrpca na  $3282 \text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju N-H veze u aminu.<sup>17,18</sup> Apсорpcijska vrpca na  $1696 \text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju amida I u  $\beta$ -konformaciji, dok apсорpcijska vrpca na  $1410 \text{ cm}^{-1}$  odgovara savijanju  $\text{CH}_2$  veze.



Slika 2 – FTIR spektar fibroina svile  
Fig. 2 – FTIR spectrum for silk fibroin

Na slici 3 prikazan je FTIR spektar čistog TPU-a. Apсорpcijska vrpca na  $3299 \text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju N-H veze iz uretanske skupine.<sup>19</sup> Sljedeće dvije apсорpcijske vrpce koje se pojavljuju na spektru pri  $2916 \text{ cm}^{-1}$  i  $2849 \text{ cm}^{-1}$  vezane su za asimetrično i simetrično istezanje  $\text{CH}_2$  skupine.

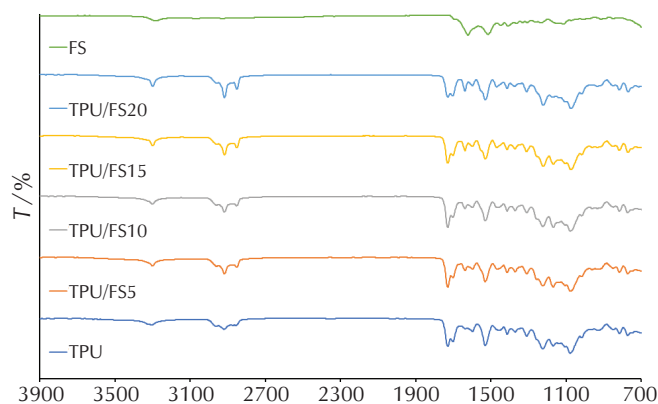
Apсорpcijska vrpca na  $1730 \text{ cm}^{-1}$  vezana je za istezanje slobodne veze C=O, dok sljedeća vrpca na  $1703 \text{ cm}^{-1}$  predstavlja veze C=O vezane vodikovim vezama.<sup>19</sup> Na



Slika 3 – FTIR spektar za TPU  
Fig. 3 – FTIR spectrum for TPU

$1528 \text{ cm}^{-1}$  pojavljuje se apсорpcijska vrpca koja se pripisuje istezanju veze N-H iz uretanske skupine.<sup>19</sup> Apсорpcijska vrpca na  $1413 \text{ cm}^{-1}$  odgovara savijanju veza iz  $\text{CH}_2$  skupina. Apсорpcijska vrpca na  $1220 \text{ cm}^{-1}$  odgovara istezanju veza C=O-O.

FTIR spektri za TPU, FS i mješavine TPU/FS prikazani su na slici 4. Na svim FTIR spektrima mješavina TPU/FS vidljiva je pojava apсорpcijske vrpce pri  $1621 \text{ cm}^{-1}$  koja se pripisuje istezanju amida I, na  $1515 \text{ cm}^{-1}$  javlja se vrpca od amida II i vrpca na  $1262 \text{ cm}^{-1}$  koja odgovara amidu III. Pojava tih karakterističnih vrpca ukazuje na prisutnost FS-a u TPU matrici. Na FTIR spektru također je vidljivo preklapanje vrpca FS-a pri  $3282 \text{ cm}^{-1}$  (istezanje N-H veze u aminu) i vrpca od TPU-a pri  $3299 \text{ cm}^{-1}$  (istezanje N-H veze iz uretanske skupine) kao i porasta intenziteta te vrpce. Povećanjem udjela FS-a u mješavinama dolazi do porasta intenziteta apсорpcijskih vrpca na  $2916 \text{ cm}^{-1}$  i  $2849 \text{ cm}^{-1}$  koje se pripisuju asimetričnom i simetričnom istezanju  $\text{CH}_2$  skupina u TPU-u.



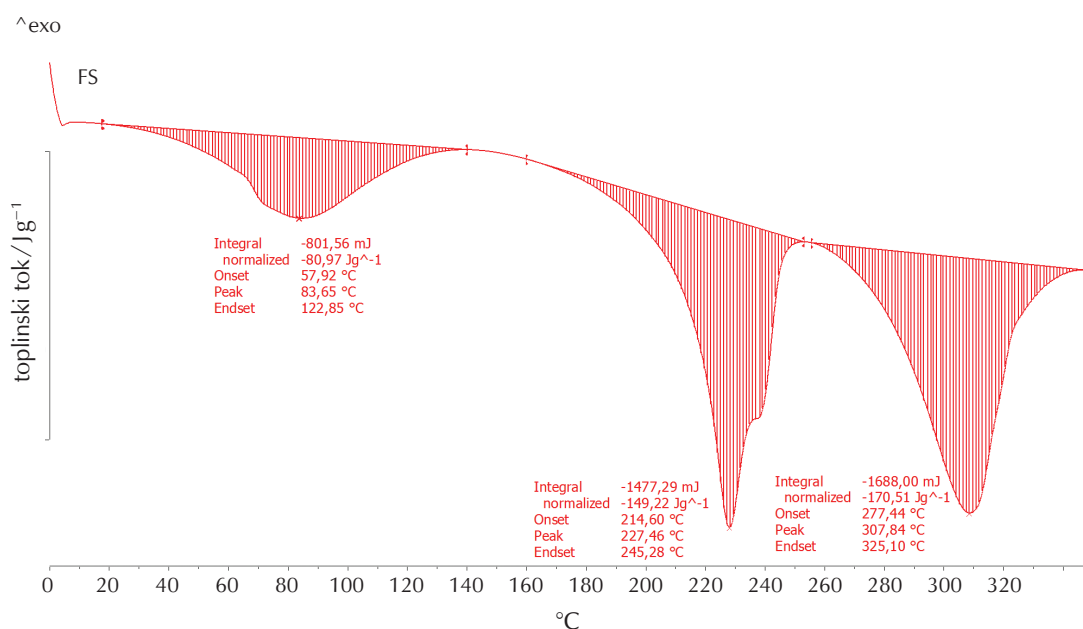
Slika 4 – FTIR spektri FS, TPU i mješavina TPU/FS s različitim udjelom FS-a  
Fig. 4 – FTIR spectra of FS, TPU, and TPU/FS blends with different SF content

### 3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) dobiveni su karakteristični fazni prijelazi u mješavinama TPU/FS i istražen je utjecaj udjela FS-a na toplinska svojstva mješavina. Određeni su fazni prijelazi: temperatura staklastog prijelaza,  $T_g$ , (izraženog preko ekstrapolirane početne temperature staklastog prijelaza ( $T_{eig}$ ), temperature na polovini ukupne promjene toplinskog toka u području staklastog prijelaza ( $T_{mg}$ ) i ekstrapolirane konačne temperature staklastog prijelaza ( $T_{efg}$ ), temperatura taljenja,  $T_m$ , (izražena preko ekstrapolirane početne temperature taljenja ( $T_{eim}$ ), temperature u minimumu endoterma taljenja ( $T_{pm}$ ) i ekstrapolirane konačne temperature taljenja ( $T_{efm}$ ) i temperatura kristalizacije,  $T_c$ , (izražena kao ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije ( $T_{eic}$ ), temperatura u maksimumu egzoterma kristalizacije ( $T_{pc}$ ) i ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije ( $T_{efc}$ ) (tablica 2). Toplinsko ponašanje FS-a opisano je u mnogim radovima, počevši od ranog rada *Magoshija i sur.*<sup>20</sup> *Magoshi i sur.* pokazali su da na oko 100 °C dolazi do isparavanja vode, dok u temperaturnom području 150 – 180 °C dolazi do pucanja intramolekularnih i intermolekularnih vodikovih veza između molekula fibroina u  $\beta$ -pločastoj strukturi uslijed čega gibljivost fibroina raste. Na 173 °C javlja se  $T_g$ , ovisno o strukturi FS-a vrijednosti  $T_g$  nalaze se u rasponu od oko 170 do 200 °C. Iznad 180 °C dolazi do taljenja  $\beta$ -pločastih kristala (sekundarna struktura polipeptidnih lanaca). Na slici 5 prikazana je DSC krivulja FS-a na kojoj se javlja široki endotermni prijelaz u intervalu od 40 do 150 °C s pikom pri temperaturi 90 °C koji odgovara isparavanju vezane vode u FS-u zagrijavanjem.<sup>21</sup> Sadržaj vode u FS-u koji je upotrijebljen

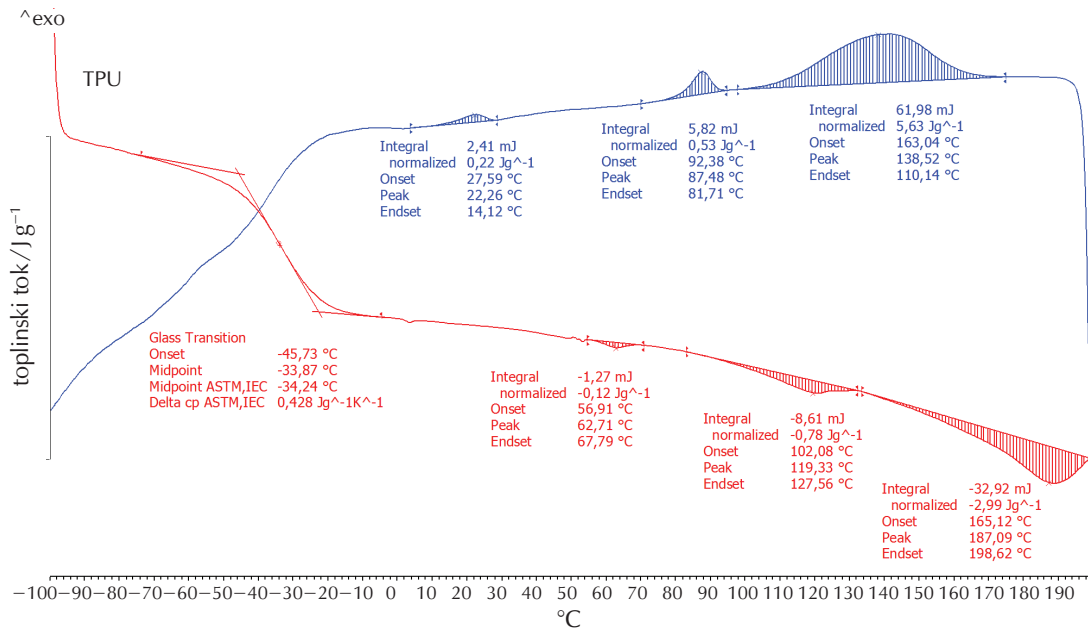
u ovom radu dobiven TG analizom iznosi oko 6 %. Endotermni prijelaz u području temperatura od 180 do 260 °C s pikom pri temperaturi 230 °C, prema literaturnim podacima,<sup>20,22,23</sup> odgovara taljenju  $\beta$ -pločastih nanokristala u svili II s manjim stupnjem urednosti. Također pri oko 170 °C javlja se  $T_g$  koji je vezan za amorfnu fazu FS-a.<sup>20</sup> U području temperatura od 260 do 350 °C (pik na 310 °C) dolazi do toplinske razgradnje FS-a s orijentiranom  $\beta$ -pločastom kristalnom strukturom.<sup>22,23</sup> Prema istraživanjima *Tsukada i sur.*, toplinska razgradnja FS-a ovisi o njegovim morfološkim i fizikalnim svojstvima, ali jedan od njegovih najznačajnijih parametara je stupanj urednosti.<sup>24</sup>

Na slici 6 prikazane su DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja i hlađenja za čisti TPU. Vrijednosti očitane iz krivulja prikazane su u tablici 2. TPU je linearni segmentirani blok kopolimer u čijoj se strukturi izmjenično ponavljaju meki i tvrdi segmenti. Zbog nepolarnih mekih segmenata i polarnih tvrdih segmenata oni su međusobno nekompatibilni i dolazi do njihovog faznog odjeljivanja. Na DSC krivulji zagrijavanja TPU-a dobiven je  $T_g$  pri –34 °C koji se pripisuje pokretljivosti amorfne faze kod TPU-a to je meki segment (poliol). Vidljiva su i tri endotermna prijelaza: endo<sub>I</sub> pri 63 °C, vezan za taljenje niskouređenih domena tvrdog segmenta, endo<sub>II</sub> pri 119 °C vezan za taljenje visokouređenih domena tvrdog segmenta i široki endoterm, endo<sub>IV</sub> pri 187 °C koji potječe od taljenja mikrokristalastih tvrdih segmenata.<sup>25–27</sup> Na DSC krivulji dobivenoj nakon 2. ciklusa hlađenja vidljiva su tri egzotermna prijelaza vezana za kristalizaciju niskouređenih domena tvrdog segmenta egz<sub>II</sub> pri 22 °C, visokouređenih domena tvrdoga segmenta egz<sub>III</sub> pri 87 °C te široki egzoterm, egz<sub>IV</sub> vezan za kristalizaciju mikrokristalastih domena tvrdog segmenta pri 139 °C.

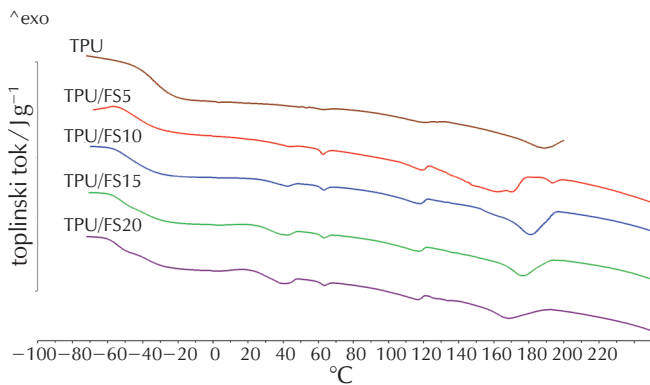


Slika 5 – DSC krivulja FS-a

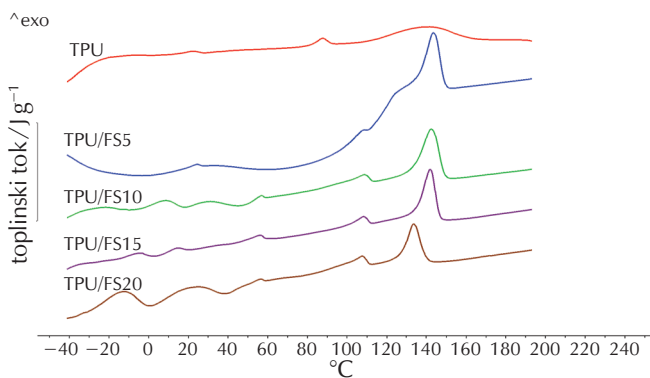
Fig. 5 – DSC curve of SF



Slika 6 – DSC krivulje dobivene nakon 2. ciklusa zagrijavanja i hlađenja za čisti TPU  
Fig. 6 – DSC curves of 2<sup>nd</sup> heating and cooling cycle for the neat TPU



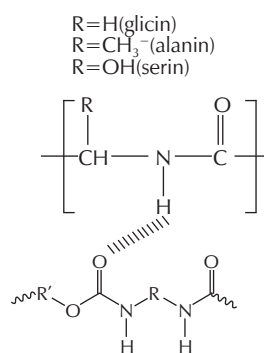
Slika 7 – DSC krivulje dobivene nakon 2. ciklusa zagrijavanja za TPU i mješavine TPU/FS s različitim udjelom FS-a  
Fig. 7 – DSC curves of 2<sup>nd</sup> heating cycle for TPU and TPU/SF blends with different SF content



Slika 8 – DSC krivulje dobivene nakon 2. ciklusa hlađenja za TPU i mješavine TPU/FS s različitim udjelom FS-a  
Fig. 8 – DSC curves of 2<sup>nd</sup> cooling cycle for TPU and TPU/SF blends with different SF content

Na slici 7 prikazane su DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja mješavina TPU/FS,  $T_g$  vrijednosti očitane iz krivulja prikazane su u tablici 2. Iz tablice 2 vidljivo je da se vrijednosti  $T_g$  izražene kao  $T_{eig}$ ,  $T_{mg}$  i  $T_{efg}$  u svim mješavinama TPU/FS pomiču na niže temperature u odnosu na čisti TPU, što ukazuje na povećanu pokretljivost polimernih lanaca. Snižanje vrijednosti  $T_g$  može ukazivati na povećanje udjela amorfnog segmenta zbog smještanja amorfnog segmenta FS-a u meki segment TPU-a, što ima kao posljedicu veću pokretljivost amorfnog mekog segmenta u TPU-u dodatkom FS-a. S druge strane, postoje određene interakcije između N–H skupine iz FS-a i atoma kisika iz karboksilne skupine u TPU-u, pri čemu nastaje vodikova veza kako je prikazano na slici 9. Iz vrijednosti u tablici 2 vidljivo je da se temperatura na polovini ukupne promjene toplinskog toka u području staklastog prijelaza ( $T_{mg}$ ) dodatkom 5 mas. % FS snižava za 10 °C, dok daljnjim povećanjem udjela FS u mješavinama TPU/FS ne dolazi do promjene vrijednosti  $T_{mg}$ . Vrijednosti  $T_{eig}$  znatno se snižavaju povećanjem udjela FS-a, dok se temperature  $T_{efg}$  povišuju povećanjem udjela FS-a. Vrijednosti temperatura taljenja izražene kao  $T_{eim}$  za niskouređene domene tvrdog segmenta ( $endo_{II}$ ) ne pokazuju promjene dodatkom i povećanjem udjela FS-a, također su dobivene neznatne promjene kod  $endo_{III}$ , dok vrijednosti  $T_{eim}$  pokazuju značajnije sniženje kod taljenja mikrokristalastih domena tvrdog segmenta,  $endo_{IV}$ . Vrijednosti  $T_{pm}$  za niskouređene i visokouređene domene tvrdog segmenta ( $endo_{II}$  i  $endo_{III}$ ) gotovo se ne mijenjaju dodatkom FS-a u TPU i povećanjem njegovog udjela, dok se  $T_{pm}$  mikrokristalastih domena tvrdih segmenata znatno snižavaju povećanjem udjela FS-a ( $endo_{IV}$ ) i do 20 °C dodatkom 20 mas. % FS-a u odnosu na čisti TPU. Dobiveno sniženje vrijednosti  $T_{pm}$  može se pripisati smještanju  $\beta$ -pločastih nanokristala u svili II s manjim stupnjem uređenosti u mikrokristalaste domene tvrdog segmenta u TPU-u uslijed čega dolazi do stvaranja manjih nesavršenih kristala s manjim stupnjem uređenosti. Vrijednosti temperatura taljenja izra-

žene kao  $T_{\text{eim}}$  su za niskouređene domene, visokouređene domene kao i mikrokristalaste domene tvrdog segmenta blago snižene u odnosu na čisti TPU, ali se povećanjem udjela FS-a neznatno mijenjaju. Dodatkom FS-a u TPU kod svih mješavina TPU/FS javlja se novi endoterm  $\text{endo}_I$  koji se proširuje povećanjem udjela FS-a, a vrijednosti temperatura  $T_{\text{eim}}$  i  $T_{\text{pm}}$  neznatno se snižavaju povećanjem udjela FS-a, dok se  $T_{\text{efm}}$  ne mijenja dodatkom 10, 15 i 20 mas. % FS-a. Prema istraživanjima *Lee i sur.* taj endoterm može se pripisati vezanoj vodi u FS-u, što je dobiveno i TG analizom.<sup>28</sup> Na slici 8 prikazane su DSC krivulje drugog ciklusa hlađenja mješavina TPU/FS, a vrijednosti očitane iz krivulja prikazane su u tablici 2. Temperature kristalizacije izražene kao  $T_{\text{eic}}$  u egzotermu II i III snižavaju se u odnosu na čisti TPU, ali se ne mijenjaju dodatkom 10, 15 i 20 mas. % FS-a. Temperatura  $T_{\text{eic}}$  mikrokristalastih domena tvrdog segmenta ( $\text{egzo}_{\text{IV}}$ ) nije dobivena za čisti TPU i mješavinu TPU/FS 5. Vrijednosti  $T_{\text{eic}}$  snižavaju se povećanjem udjela FS-a od 10 do 20 mas. %. Vrijednosti  $T_{\text{pc}}$  u egzotermu II, III i IV povisuju se u odnosu na čisti TPU, ali ostaju gotovo na istim vrijednostima temperatura povećanjem udjela FS-a. Taj rezultat može ukazivati na raniji početak kristalizacije tvrdih domena u TPU-u dodatkom FS-a. Vrijednosti  $T_{\text{efc}}$  u egzotermu I, III i IV snižavaju se u odnosu na čisti TPU kao i povećanjem udjela FS-a, a najveće promjene vrijednosti  $T_{\text{efc}}$  dobivene su za mikrokristalaste domene tvrdog segmenta ( $\text{egzo}_{\text{IV}}$ ).



Slika 9 – Vodikova veza između FS-a i TPU-a u mješavinama TPU/FS

Fig. 9 – Intermolecular hydrogen bond between SF and TPU in TPU/SF blends

### 3.3. Dinamička mehanička analiza (DMA)

Primjenom dinamičko mehaničke analize (DMA) određuju se viskoelastična svojstva materijala. Komponenta naprezanja koja je u fazi s deformacijom naziva se modul pohrane ( $E'$ ), a povezana je sa svojstvom elastične komponente u polimernom viskoelastičnom materijalu, dok se komponenta naprezanja vezana za viskoznu komponentu naziva modulom gubitka ( $E''$ ). Modul gubitka je proporcionalan izgubljenju mehaničkoj energiji, odnosno energiji koja se pri deformaciji zbog unutarnjeg trenja u materijalu pretvara u toplinu. Dobiveni relaksacijski maksimumi daju uvid u strukturu materijala. Na slici 10 prikazane su krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi,  $E''/T$ , za čisti TPU te mješavine TPU/FS s različitim udjelom FS-a, a

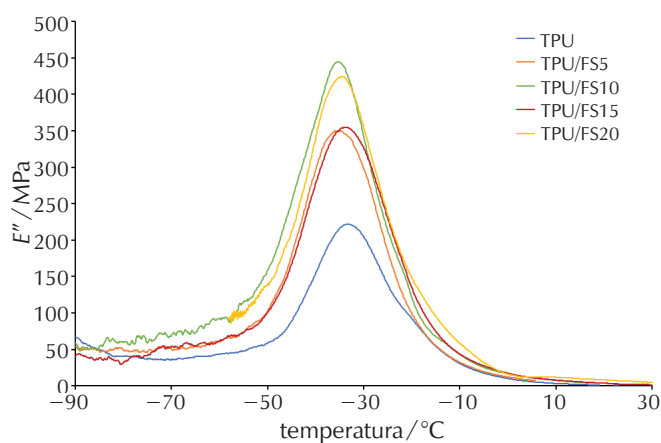
Tablica 2 – Značajke DSC krivulja 2. ciklusa zagrijavanja i hlađenja za TPU i mješavine TPU/FS

Table 2 – DSC results after 2<sup>nd</sup> heating and cooling cycle for TPU and TPU/SF blends

Značajke TPU TPU/FS5		Uzorak/Sample					
		TPU/FS					
		TPU/FS10	TPU/FS15	TPU/FS20			
$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eig}}$	-31	-52	-55	-57	-61	
	$T_{\text{mg}}$	-34	-44	-45	-44	-45	
	$T_{\text{efg}}$	-23	-33	-29	-25	-18	
$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eim}}$	$\text{endo}_I$	-	36	29	34	32
		$\text{endo}_{II}$	60	60	60	60	60
		$\text{endo}_{III}$	107	105	104	106	106
		$\text{endo}_{IV}$	189	185	183	179	177
	$T_{\text{pm}}$	$\text{endo}_I$	-	43	42	39	38
		$\text{endo}_{II}$	63	62	63	63	63
		$\text{endo}_{III}$	119	118	117	116	116
		$\text{endo}_{IV}$	187	-	180	175	167
	$T_{\text{efm}}$	$\text{endo}_I$	-	49	49	49	48
		$\text{endo}_{II}$	68	65	66	66	66
		$\text{endo}_{III}$	126	122	121	120	120
		$\text{endo}_{IV}$	199	198	194	193	191
$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eic}}$	$\text{egzo}_I$	28	-	18	20	36
		$\text{egzo}_{II}$	93	-	59	60	59
		$\text{egzo}_{III}$	159	136	112	112	112
		$\text{egzo}_{IV}$	-	-	149	146	140
	$T_{\text{pc}}$	$\text{egzo}_I$	-	-	8	14	21
		$\text{egzo}_{II}$	22	24	57	56	56
		$\text{egzo}_{III}$	87	107	109	108	108
		$\text{egzo}_{IV}$	139	143	143	142	134
	$T_{\text{efc}}$	$\text{egzo}_I$	21	-	14	5	2
		$\text{egzo}_{II}$	80	-	50	47	46
		$\text{egzo}_{III}$	112	108	103	101	101
		$\text{egzo}_{IV}$	-	-	155	134	127

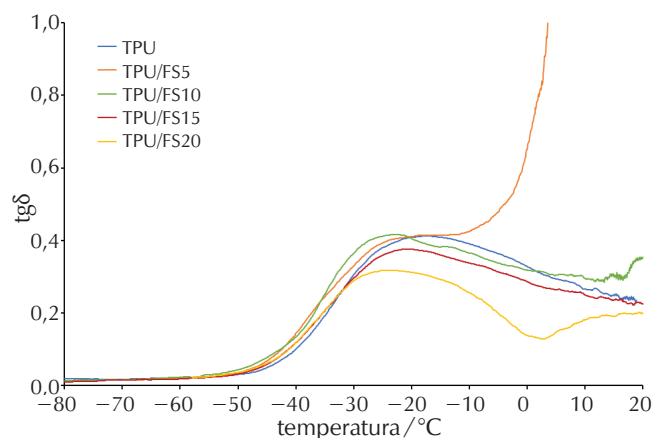
karakteristične vrijednosti dobivene iz krivulja unesene su u tablicu 2. Na krivulji  $E''/T$  za čisti TPU javlja se relaksacijski maksimum pri temperaturi ispod sobne temperature (-33,6 °C) i odgovara temperaturi staklastog prijelaza ( $T_g$ ) mekog segmenta u TPU-u.<sup>29,30</sup> Na  $E''/T$  krivuljama za mješavine TPU/FS također se javlja relaksacijski maksimum čija visina u području staklastog prijelaza raste dodatkom FS-a. Budući da je visina relaksacijskog maksimuma vezana za gubitak energije u viskoelastičnom području, može se zaključiti da dodatkom FS-a dolazi do porasta gubitka energije. Iz tablice 3 vidljivo je da dodatkom 5 mas. % FS-a u TPU dolazi do sniženja staklišta za 1 °C na  $E''/T$  krivulji i 8 °C na  $\text{tg}\delta/T$  krivulji (slika 11) u odnosu na čisti TPU i također se može vidjeti da se  $T_g$  ne mijenja dodatkom 10,

15 i 20 mas. % FS-a. U slučaju sniženja staklišta može se zaključiti da se amorfna faza FS-a (koji u svojoj strukturi ima amorfnu i kristalnu fazu) dijelom smješta u amorfnu fazu (meki segment) TPU-a i dolazi do veće pokretljivosti mekog segmenta i pomaka  $T_g$  vrijednosti na niže temperature. Kako je prikazano na slici 12 i tablici 3, vrijednost modula pohrane u ovisnosti o temperaturi za mješavine TPU/FS raste u usporedbi s čistim TPU-om i povećava se s porastom udjela FS-a. Modul  $E'$  raste u prisutnosti FS-a te se takvo ponašanje može pripisati kombiniranom utjecaju ugradnje FS-a u viskoelastičnu matricu i ograničenom pokretljivošću dodatkom FS-a. Kod većih udjela FS-a, FS ograničava (smanjuje) pokretljivost matrice i njezinu deformaciju; u tom se slučaju naprezanje može prenijeti s TPU matrice na FS ojačanje. S druge strane TPU povećava elastičnost FS-a. Također je vidljivo da  $E'$  vrijednosti naglo opadaju između temperature od  $-45$  do  $-20$  °C odnosno u području temperature staklastog prijelaza.



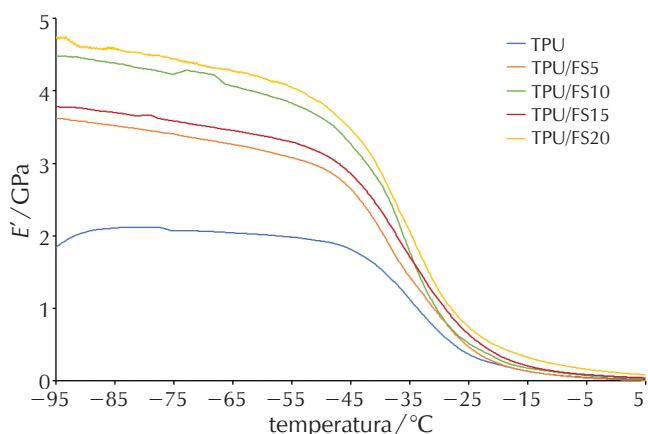
Slika 10 – Modulus gubitka ( $E''$ ) u ovisnosti o temperaturi za čisti TPU i mješavine TPU/FS s različitim udjelom FS-a

Fig. 10 – Loss modulus ( $E''$ ) as a function of temperature for TPU and TPU/SF blends with different SF content



Slika 11 – Vrijednost  $tg\delta$  u ovisnosti o temperaturi za TPU i mješavine TPU/FS s različitim udjelom FS-a

Fig. 11 –  $Tg\delta$  as a function of temperature for TPU and TPU/SF blends with different SF content



Slika 12 – Modul pohrane ( $E'$ ) u ovisnosti o temperaturi za TPU i mješavine TPU/FS s različitim udjelom FS-a

Fig. 12 – Storage modulus ( $E'$ ) as a function of temperature for TPU and TPU/SF blends with different SF content

Tablica 3 – DMA rezultati za čisti TPU i mješavine TPU/FS s različitim udjelom FS-a

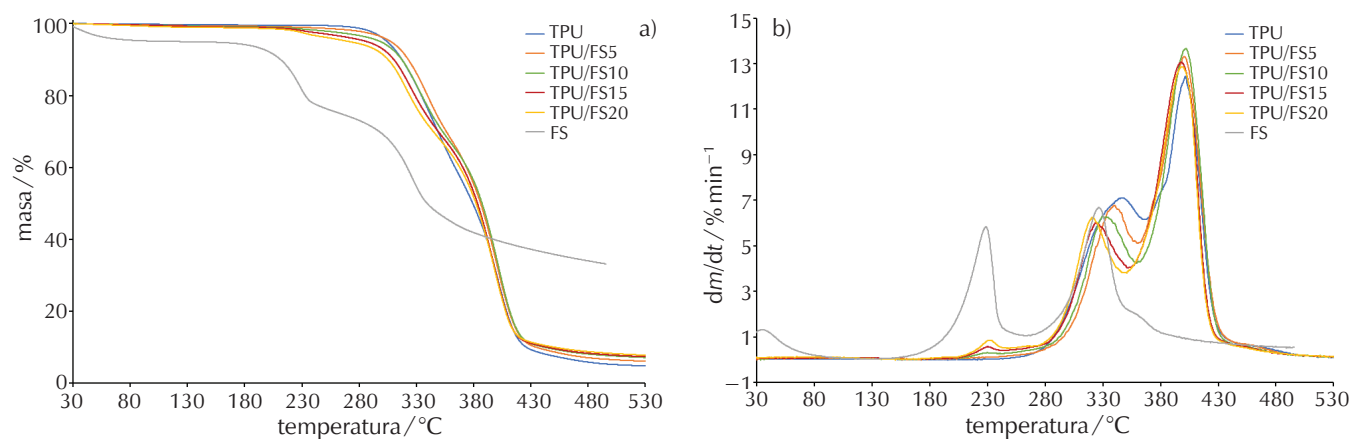
Table 3 – DMA results of neat TPU and TPU/SF blends with different SF content

Uzorak Sample	$T_{g,E''}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g,tg\delta}/^{\circ}\text{C}$	$E'_{25^{\circ}\text{C}}/\text{GPa}$
TPU 100	-34	-17	0,003010
TPU/FS5	-35	-25	0,005352
TPU/FS10	-35	-23	0,006446
TPU/FS15	-35	-23	0,011400
TPU/FS20	-35	-23	0,032540

### 3.4. TG analiza

TG mjerenja provedena su s ciljem određivanja toplinske postojanosti mješavina TPU/FS. Na slici 13 prikazane su krivulje TG (slika 13 a) i DTG (slika 13 b) za čisti TPU i FS te mješavina TPU/FS s različitim udjelom FS-a. Mjerenja su provedena u inertnoj atmosferi dušika, a vrijednosti dobivene iz krivulja prikazane su u tablici 4. Iz krivulja TG i DTG određene su: temperatura početka razgradnje kod koje uzorak izgubi 5 % mase ( $T_{5\%}$ ), temperatura kraja razgradnje ( $T_{kon}$ ), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max}$ ), promjena mase za svaki stupanj razgradnje ( $\Delta m$ ) i ostatak pri 600 °C.

Iz krivulje DTG za FS vidljivo je da se on toplinski razgrađuje u dva stupnja razgradnje s početkom razgradnje pri 111 °C (slika 13 b, tablica 3). U području temperatura od 30 do 100 °C s temperaturom pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max}^1$ ) pri 35 °C, dolazi do gubitka vezane vode. Sadržaj prisutne vezane vode iznosi 5,6 %. Prvi stupanj razgradnje javlja se u temperaturnom području od 150 do 250 °C s  $T_{max}^2$  pri 228,7 °C uz gubitak mase od 19,9 %. U tom stupnju razgradnje dolazi do gubitka drugih hlapljivih komponenti u FS-u. Drugi stupanj razgradnje FS-a javlja se



Slika 13 – TG a) i DTG b) krivulje za TPU, FS i mješavine TPU/FS s različitim udjelom FS-a

Fig. 13 – TG a) and DTG b) curves for TPU, SF, and TPU/SF blends with different SF content

Tablica 4 – Rezultati TGA analize

Table 4 – TGA results

Uzorak Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{kon}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}^1/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m_1/\%$	$T_{\text{max}}^2/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m_2/\%$	$T_{\text{max}}^3/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m_3/\%$	Ostatak na 600 °C Residue at 600 °C/%
FS	111	419	308	35	5,6	229	19,9	326	41,2	33,3
TPU	304	420	116	345	42,3	400	53,5	–	–	2,9
TPU/FS5	307	422	115	230	2,9	340	30,9	400	60,5	5,7
TPU/FS10	298	422	124	230	2,3	330	31,6	402	59,4	6,7
TPU/FS15	286	418	132	232	2,4	324	27,9	398	61,3	6,9
TPU/FS20	270	417	148	230	2,3	321	28,4	398	60,2	7,3

u temperaturnom području od 250 do 380 °C s vrijednosti  $T_{\text{max}}^3$  pri 326,4 °C i gubitak mase od 41,2 % – taj stupanj razgradnje odgovara razgradnji  $\beta$ -pločastih kristala. Vrijednost čvrstog ostatka pri 600 °C iznosi 33,3 % i vezan je za čađu nakon razgradnje FS-a. Iz krivulje DTG za čisti TPU vidljivo je da se TPU toplinski razgrađuje u dva stupnja s početkom razgradnje pri 304 °C (slika 13b), tablica 3). Prvi stupanj razgradnje javlja se u području temperatura od 200 do 350 °C s vrijednosti  $T_{\text{max}}^1$  pri 345 °C i uz gubitak mase od 42,3 %. U ovom stupnju razgradnje dolazi do razgradnje tvrdog segmenta u TPU-u. Na krivulji DTG drugi stupanj razgradnje za TPU javlja se u području temperatura od 350 do 480 °C s vrijednosti  $T_{\text{max}}^2$  pri 400 °C uz gubitak mase od 53,5 %. Prema istraživanjima koje su priveli Lee i sur., u drugom stupnju razgradnje dolazi do toplinske razgradnje mekog segmenta.<sup>31</sup> Čvrsti ostatak pri 600 °C iznosi 2,9 % i može se javiti uslijed nastajanja umreženih struktura u TPU-u.

Na DTG krivulji mješavina TPU/FS vidljiva su tri stupnja toplinske razgradnje. Prvi stupanj razgradnje vezan je uz razgradnju hlapljivih komponenti. U drugom stupnju dolazi do preklapanja drugog stupnja razgradnje FS-a s prvim stupnjem razgradnje TPU-a, odnosno u tom stupnju razgradnje dolazi do miješanja izocijanata iz TPU-a (kristalna struktura) i  $\beta$ -pločastih nanokristala iz FS-a. U trećem stupnju toplinske razgradnje dolazi do razgradnje mekog segmenta iz TPU-a. Temperature maksimalne brzine raz-

gradnje su pri 230 °C (prvi stupanj razgradnje), 340 do 321 °C (drugi stupanj razgradnje) i 400 do 398 °C (treći stupanj razgradnje), ovisno o udjelu FS-a. Porastom udjela FS-a u mješavini dolazi do smanjenja temperature početka razgradnje zbog manje toplinske stabilnosti FS-a. Iz tablice 4 vidljivo je da porastom udjela FS-a u mješavinama dolazi do proširenja temperaturnog intervala razgradnje, ali i povećanja ostatka pri 600 °C. Temperatura kraja razgradnje ( $T_{\text{kon}}$ ) mješavina TPU/FS pomiče se prema nižim vrijednostima porastom udjela FS-a u mješavinama.

#### 4. Zaključak

U ovom radu su miješanjem u talini pripravljene mješavine na osnovi TPU-a i prirodnog polimera FS-a s ciljem određivanja utjecaja udjela FS-a na toplinska i viskoelastična svojstva mješavina TPU/FS te toplinsku postojanost. Za karakterizaciju čistih komponenata (TPU i FS) i mješavina TPU/FS primijenile su se toplinske tehnike: diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), dinamičko-mehanička analiza (DMA) i termogravimetrijska analiza (TGA), a informacije o kemijskom sastavu i strukturi uzorka dobivene su spektroskopijom FTIR-ATR.

FTIR-ATR analizom dokazano je da je FS uspješno ugrađen u TPU matricu. Na spektrima FTIR vidljivo je preklapanja



vrpci FS-a (slobodne veze O–H) te vrpci TPU-a (istezanje veza N–H) porastom udjela FS-a u mješavinama. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) ispitan je utjecaj FS-a na fazne prijelaze u mješavinama TPU/FS (temperaturu staklastog prijelaza ( $T_g$ ), na temperaturu taljenja ( $T_m$ ) i temperaturu kristalizacije ( $T_c$ )).

Dodatkom FS-a u TPU dolazi do snižavanja temperature staklastog prijelaza (izražene kao  $T_{eig}$ ,  $T_{mg}$  i  $T_{efg}$ ) uslijed smještanja amorfnе faze FS-a u amorfnu fazu TPU-a. Tehnikom DSC zabilježen je pomak temperatura taljenja niskouređenih domena tvrdog segmenta prema temperaturama taljenja  $\beta$ -pločastih nanokristala amida II s manjim stupnjem uređenosti, što rezultira preklapanjem endoterma taljenja. Prisutnost amida II potvrđena je FTIR analizom. Najveće promjene toplinskih prijelaza dodatkom i povećanjem udjela FS-a dobivene su na mikrokristalastim domenama tvrdog segmenta. Naime, povećanjem udjela FS-a dolazi do narušavanja mikrokristalastih domena tvrdog segmenta. DMA mjerenja potvrdila su rezultate DSC mjerenja vezane za blago sniženje  $T_g$  u mješavinama TPU/FS povećanjem udjela FS-a. Vrijednosti modula pohrane blago rastu povećanjem udjela FS-a, što ukazuje na odgovarajuće interakcije između tvrdog segmenta u TPU-u i FS-u. TG analiza pokazala je da se dodatkom FS-a toplinska postojanost mješavina TPU/FS neznatno smanjuje zbog toplinske razgradnje FS-a koja započinje na nižoj temperaturi. Na osnovi svih dobivenih rezultata može se zaključiti da su TPU i FS međusobni modifikatori svojstava. Konkretno, elastičnost krhkog FS-a poboljšala se dodatkom elastičnog TPU-a, što se vidi iz sniženja modula pohrane povećanjem udjela TPU-a, tako da ti materijali možda mogu biti dobri kandidati za razvoj nosača prikladnih za upotrebu u mekim tkivima.

## Popis kratica i simbola

### List of abbreviations and symbols

FS	– fibroin svile – silk fibroin
TPU	– termoplastični poluretan – thermoplastic polyurethane
$M_w$	– maseni prosjek molekulske mase – weight average molecular weight
$T_g$	– temperatura staklastog prijelaza – temperature of glass transition
$T_{eig}$	– ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza – extrapolated starting temperature of glass transition
$T_{mg}$	– temperatura na polovici ukupne promjene toplinskog toka u području staklastog prijelaza – temperature at half of total heat flow change in glass transition
$T_{efg}$	– ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza – extrapolated final temperature of glass transition
$T_m$	– temperatura taljenja – melting temperature
$T_{eim}$	– ekstrapolirana početna temperatura taljenja – extrapolated starting melting temperature
$T_{pm}$	– temperatura u minimumu endoterma taljenja – temperature at melting endotherm minimum

$T_{efm}$	– ekstrapolirana konačna temperatura taljenja – extrapolated final melting temperature
$T_c$	– temperatura kristalizacije – crystallisation temperature
$T_{eic}$	– ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije – extrapolated starting crystallisation temperature
$T_{pc}$	– temperatura u maksimumu egzoterma kristalizacije – temperature at crystallisation exotherm maximum
$T_{efc}$	– ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije – extrapolated final temperature of crystallisation
$E'$	– modul pohrane – storage modulus
$E''$	– modul gubitka – loss modulus
$tg\delta$	– tangens kuta gubitka – tangent loss angle
$T_{5\%}$	– temperatura početka razgradnje kod 5 % gubitka mase – degradation starting temperature at 5 % mass loss
$T_{kon}$	– temperatura kraja razgradnje – degradation final temperature
$T_{max}$	– temperatura maksimuma razgradnje – degradation maximum temperature
$\Delta m$	– promjena mase za pojedini stupanj razgradnje – mass change for each degradation step
$\Delta T$	– razlika temperature razgradnje – difference of temperature degradation

## Literatura References

1. B. D. Ratner, S. J. Bryant, Biomaterials: where we have been and where we are going. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **6** (2004) 41–75, doi: <https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.6.040803.140027>.
2. D. Howard, L. D. Buttery, K. M. Shakesheff, S. J. Roberts, Tissue engineering: strategies, stem cells and scaffolds, *J. Anat.* **213** (2008) 66–72, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1469-7580.2008.00878.x>.
3. F. J. O'Brien, Biomaterials & scaffolds for tissue engineering, *Mater. Today* **14** (2011) 88–90, doi: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70058-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70058-X).
4. S. F. Badylak, The extracellular matrix as a biologic scaffold material, *Biomaterials* **28** (2007) 3587–3593, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.04.043>.
5. Y. J. Wang, U. S. Jeng, S. H. Hsu, Biodegradable Water-Based Polyurethane Shape Memory Elastomers for Bone Tissue Engineering, *ACS Biomater. Sci. Eng.* **4** (2018) 1397–1406, doi: <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.8b00091>.
6. I. Adipurnama, M. C. Yang, T. Ciach, B. Butruk-Raszeja, Surface modification and endothelialization of polyurethane for vascular tissue engineering applications: a review, *Biomater. Sci.* **5** (2017) 22–37, doi: <https://doi.org/10.1039/C6BM00618C>.
7. B. Kundu, R. Rajkhowa, S. C. Kundu, X. Wang, Silk fibroin biomaterials for tissue regenerations, *Adv. Drug Del. Rev.* **65** (2013) 457–470, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.043>.
8. B. Kundu, N. E. Kurland, S. Bano, C. Patra, F. B. Engel, V. K. Yadavalli, S. C. Kundu, Silk proteins for biomedical applications: bioengineering perspectives. *Prog. Poly. Sci.* **39** (2014) 251–267, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpoly>

- sci.2013.09.002.
- G. H. Altman, F. Diaz, C. Jakuba, T. Calabro, R. L. Horan, J. Chen, H. Lu, J. Richmond, D. L. Kaplan, Silk-based biomaterials, *Biomaterials*, **24** (2003) 401–416, doi: [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(02\)00353-8](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(02)00353-8).
  - C. Vepari, D. L. Kaplan, Silk as a biomaterial, *Prog. Poly. Sci.* **32** (2007) 991–1007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.013>.
  - J. Melke, S. Midha, S. Ghosh, K. Ito, S. Hofmann, Silk fibroin as biomaterial for bone tissue engineering, *Acta Biom.* **31** (2016) 1–16, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.09.005>.
  - L. Meinel, D. L. Kaplan, Silk constructs for delivery of musculoskeletal therapeutics. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **64** (2012) 1111–1122, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.03.016>.
  - Z. Zhao, Y. Li, M. B. Xie, Silk fibroin-based nanoparticles for drug delivery, *Int. J. Mol. Sci.* **16** (2015) 4880–4903, doi: <https://doi.org/10.3390/ijms16034880>.
  - Y. Nakazawa, M. Sato, R. Takahashi, D. Aytemiz, C. Takabayashi, T. Tamura, S. Enomoto, M. Sata, T. Asakura, Development of small-diameter vascular grafts based on silk fibroin fibers from *Bombyx mori* for vascular regeneration, *J. Biom. Sci. Polymer Edition* **22** (2011) 195–206, doi: <https://doi.org/10.1163/092050609X12586381656530>.
  - J. Du, T. Zhu, H. Yu, J. Zhu, C. Sun, J. Wang, S. Chen, J. Wang, X. Guo, Potential applications of three-dimensional structure of silk fibroin/poly (ester-urethane) urea nanofibrous scaffold in heart valve tissue engineering, *Appl. Surf. Sci.* **447** (2018) 269–278, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2018.03.077>.
  - A. Alessandrino, B. Marelli, C. Arosio, S. Fare, M. C. Tanzi, G. Freddi, Electrospun Silk Fibroin Mats for Tissue Engineering, *Eng. Life Sci.* **8** (2008) 219–225, doi: <https://doi.org/10.1002/elsc.200700067>.
  - N. D. Manshadia, S. Fattahia, M. Hadizadeha, H. Nikukarb, S. M. Moshtaghiound, B. Aflatoonianb, *Eur. Polym. J.* **121** (2019) 109294, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109294>.
  - J. Huang, L. Liu, J. Yao, Electrospinning of Bombyx Mori Silk Fibroin Nanofiber Mats Reinforced by Cellulose Nanowhiskers, *Fibers Polym.* **12** (2011) 1002–1006, doi: <https://doi.org/10.1007/s12221-011-1002-7>.
  - N. Luo, D. N. Wang, S. K. Ying, Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly(urethane urea) copolymer, *Macromolecules* **30** (1997) 4405–4409, doi: <https://doi.org/10.1021/ma951386e>.
  - J. Magoshi, Y. Magoshi, S. Nakamura, N. Kasai, M. Kakudo, Physical properties and structure of silk. V. Thermal behavior of silk fibroin in the random-coil conformation. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **15** (1977) 1675–1683, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1977.180150915>.
  - Y. S. Yang, L. J. Lee, S. K. T. Lo, P. J. Menardi, Monitoring the cure of unsaturated polyester resins by pressure DSC and FTIR-PLC, *J. Appl. Polym. Sci.* **37** (1989) 2313–2330, doi: <https://doi.org/10.1002/app.1989.070370821>.
  - I. C. Um, J. Y. Kweon, Y. H. Park, S. Hudson, Structural characteristics and properties of the regenerated silk fibroin prepared from formic acid, *Int. J. Biol. Macromol.* **29** (2001) 91–97, doi: [https://doi.org/10.1016/s0141-8130\(01\)00159-3](https://doi.org/10.1016/s0141-8130(01)00159-3).
  - Y. Liu, L. Yang, C. Ma, Thermal analysis and kinetic study of native silks, *J. Therm. Anal. Calorim.* **139** (2020) 589–595, doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08420-4>.
  - M. Tsukada, M. Obo, M. Kato, G. Freddi, F. J. Zanetti, Structure and dyeability of Bombyx mori silk fibers with different filament sizes, *Appl. Polym. Sci.* **60** (1996) 1619–1627, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)10974628\(19960606\)60:10<1619::AID-APP14>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)10974628(19960606)60:10<1619::AID-APP14>3.0.CO;2-%23).
  - J. T. Koberstein, A. F. Galambos, L. M. Leung, Compression-molded polyurethane block copolymers. 1. Microdomain morphology and thermomechanical properties, *Macromolecules* **25** (1992) 6195–6204, doi: <https://doi.org/10.1021/ma00049a017>.
  - A. Saiani, C. Rochas, G. Eeckhaut, W. A. Daunch, J. W. Leenslag, J. S. Higgins, Origin of Multiple Melting Endotherms in a High Hard Block Content Polyurethane, 1. Thermodynamic Investigation, *Macromolecules* **37** (2004) 1411–1421, doi: <https://doi.org/10.1021/ma034604+>.
  - A. Saiani, L. Novak, G. Rodier, G. Eeckhaut, J. W. Leenslag, J. S. Higgins, Origin of Multiple Melting Endotherms in a High Hard Block Content Polyurethane. 2. Structural Investigation, *Macromolecules* **40** (2007) 7252–7262, doi: <https://doi.org/10.1021/ma034604+>.
  - K. Y. Lee, W. S. Ha, DSC studies on bound water in silk fibroin/S-carboxymethyl keratine blend films, *Polymer* **40** (1999) 4131–4134, url: <https://cpsm.kpi.ua/polymer/1999/14/4131-4134.pdf>.
  - Y. Kim, W. J. Cho, C. S. Ha, Dynamic mechanical and morphological studies on the compatibility of plasticized PVC/thermoplastic polyurethane blends, *J. Appl. Polym. Sci.* **71** (1999) 415–422, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990118\)71:3%3C415::AID-APP7%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990118)71:3%3C415::AID-APP7%3E3.0.CO;2-Z).
  - P. Pötschke, K. Wallheinke, H. Fritsche, H. Stutz, Morphology and properties of blends with different thermoplastic polyurethanes and polyolefines, *J. Appl. Polym. Sci.* **64** (1997) 749–762, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970425\)64:4%3C749::AID-APP14%3E3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970425)64:4%3C749::AID-APP14%3E3.0.CO;2-P).
  - H. K. Lee, S. W. Ko, Structure and thermal properties of polyether polyurethane urea elastomers, *J. Appl. Polym. Sci.* **50** (1993) 1269–1280, doi: <https://doi.org/10.1002/app.1993.070500718>.

## SUMMARY

### Preparation and Characterisation of Mixtures Based on Thermoplastic Polyurethane and Silk Fibroin

*Emi Govorčin Bajsić,\* Mario Meheš, and Luka Benić*

Silk fibroin (SF), a unique and promising natural material extracted from silkworm, has gained much attention for its use as biomedical material, because of its biocompatibility, biodegradability, and nontoxicity. Despite its strength, SF alone is not appropriate because of its poor flexibility. Thermoplastic polyurethane (TPU) is a very desirable material for medical applications because of its flexibility. A solution to the problem of SF's poor flexibility can be achieved by mixing flexible TPU with SF. The aim of this work was to examine the influence of SF content on the physical and thermal properties of TPU/SF blends. Blends of SF and TPU were prepared with melt mixing of TPU with 5, 10, 15, and 20 wt% of SF in a laboratory Brabender kneading chamber. The specimens of the neat components and their blends were moulded in a hydraulic press. The structural characteristics, thermal, and viscoelastic properties of neat TPU, SF and their blends (TPU/SF blends) were examined by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), and thermogravimetric analysis (TGA). The FTIR results showed that the SF was successfully introduced to TPU matrix. Results obtained with DSC and DMA measurements showed that, when the SF content increased in the TPU/SF blends, the  $T_g$ , expressed as  $T_{eig}$ ,  $T_{mgf}$ , and  $T_{efg}$  of the TPU, slightly shifted to lower temperature due to the incorporation of the amorphous phase of SF (aspartic acid) in the amorphous phase of TPU, and mobility of polymer chains increased. The melting temperature ( $T_m$ ), expressed as  $T_{eim}$ ,  $T_{pm}$ , and  $T_{efm}$ , decreased because of the less organised crystal structure with the addition of SF. Thermal stability was determined by TGA, which showed that, with the addition of SF, the thermal stability decreased because of the lower thermal stability of SF.

#### Keywords

*Thermoplastic polyurethane, silk fibroin, thermal properties, viscoelastic properties*

*University of Zagreb, Faculty of Chemical  
Engineering and Technology, Trg Marka  
Marulića 19, 10 000 Zagreb, Croatia*

*Original scientific paper  
Received October 13, 2022  
Accepted March 29, 2023*