Priprava i karakterizacija PLA kompozita s kalcij karbonatnim punilma

Lovrinov, Tea

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:324071

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tea Lovrinov

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA PLA KOMPOZITA S KALCIJ KARBONATNIM PUNILIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović
Dr. sc. Fabio Faraguna
Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2015.

SAŽETAK

U ovom su radu provedena istraživanja utjecaja dodatka kalcij karbonata kao punila u polimernu matricu polilaktida. Pritom su korištena dva oblika kalcij karbonata: Socal (S) i Solvay (U). Uzorci su pripremljeni umiešavanjem u Brabender gnjetalici (masenih udjela punila 0,1; 0,5; 1 i 5 %) i umješavanjem u otopini (0,1 i 1 mas. %).

Ispitivana su mehanička i toplinska svojstva dobivenih kompozita koristeći dinamičko mehaničku analizu, diferencijalno pretražnu kalorimetriju, termogravimetrijsku analizu, univerzalnu kidalicu, te goniometar za mjerenja kontaktnog kuta.

Rezultati su pokazali poboljšanje svojstava s dodatkom kalcij karbonata kao punila u polimernu matricu. Rezultati DMA analize dali su uvid u primarne viskoelastične funkcije materijala. Moduli pohrane dobiveni DMA analizom viši su kod kompozita u odnosu na čisti polilaktid što pokazuje veću mogućnost materijala da podnese opterećenja. Iz DSC analize dobivene temperature i iznosi entalpije faznih prijelaza: staklišta, kristalizacije i taljenja pokazuju pomake prema višim temperaturama. TGA analiza pokazala je kako dodatak punila poboljšava toplinsku stabilnost materijala, a najbolje je rezultate imao kompozit s 0,1 mas. % oba punila. Također, znatno su poboljšana mehaniča svojstva za sve udjele punila. Ispitivanja goniometrom nisu dala jasne rezultate kako dodatak punila utječe na kontaknti kut kompozita i testnih kapljevina (voda, formamid i dijodometan).

Ključne riječi: polilaktid, kompoziti, punilo, kalcij karbonat

ABSTRACT

In this study the addition of calcium carbonate as filler in PLA matrix was investigated. Two kinds of calcium carbonate were used: Socal (S) and Solvay (U). Samples were prepared by melt mixing in Brabender plasticoder (share of filler 0.1, 0.5, 1 and 5 wt. %) and in solution mixing (0.1 and 1 wt. %).

Mechanical and thermal properties were investigated using dynamic mechanical analysis, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, universal testing machine as well as surface properties by measuring contact angle with goniometer.

The results showed increased performance with the addition of calcium carbonate as filler in a polymeric matrix. DMA analysis results gave an insight into the primary viscoelastic material functions. Storage modules obtained are higher in the composite compared to pure polylactide indicating a greater ability of materials to withstand the load. The temperatures and enthalpy of phase transitions: glass transition, crystallization and melting obtained by DSC analysis show shifts towards higher temperatures. TGA analysis showed that the addition of filler improves the thermal stability of the materials, whereat the best results showed both composites containing 0.1 wt. % filler. Also, mechanical properties have been significantly improved for all shares of fillers. The results obtained on goniometer didn't give any clear conclusion on influence of added fillers on contact angle of composite and test liquids (water, formamide and diiodomethane).

Key words: polylactide, composite, filler, calcium carbonate

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 2

2.1. Biopolimeri 2

2.2. Dobivanje PLA 4

2.2.1. Polimerizacija laktida 5

2.3. Svojstva i primjena polilaktda 6

2.4. Kompoziti 7

2.4.1. Kompoziti PLA – kalcijev karbonat kao punilo 6

3. EKSPERIMENTALNI DIO 10

3.1. MATERIJALI 10

3.2. PRIPRAVA KOMPOZITNIH MATERIJALA 10

3.2.1. Umješavanje u Brabender gnjetalici 11

3.2.2. Miješanje u otopini 12

3.2.3. Prešanje u kalupu 13

3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE 14

3.3.1. Dinamičko mehanička analiza 14

3.3.2. Diferencijalno pretražna kalorimetrija 15

3.3.3. Termogravimetrijska analiza 16

3.3.4. Kontaktni kut 17

3.3.5. Univerzalna mehanička kidalica 19

4. REZULTATI I RASPRAVA 20

4.1. Dinamičko mehanička analiza 20

4.2. Diferencijalno pretražna kalorimetrija 31

4.3. Termogravimetrijska analiza 52

4.4. Kontaktni kut 57

4.5. Univerzalna mehanička kidalica 61

5. ZAKLJUČCI 66

6. LITERATURA 67

1. UVOD

Polimerni kompoziti su sustavi koji se sastoje od minimalno dva dijela - polimerne matrice i punila. Svojstva nastalih kompozita ovise kako o polimernoj matrici tako i o korištenom punilu, odnosnu vrsti i udjelu punila, obliku, veličini i raspodjeli veličina čestica punila, specifičnoj površini te o međudjelovanja između matrice i punila. Takvi kompoziti imaju vrlo široku primjenu, a ukupna potrošnja punila se samo u Europi procjenjuje na 4,8 milijuna tona od čega kalcij karbonat i dolomit kao punilo ima udio od 1,5 milijuna tona.

Polilaktid, alifatski poliester, otkriven je 1932. godine a već se 1960. – ih godina počeo koristiti u medicinske svrhe kao biorazgradiva smola. Upravo zbog svoje biorazgradivosti, PLA danas privlači mnogo pažnje te se brojnim istraživanjima pokušava modificirati i poboljšati njegova svojstva kako bi mogao biti konkurentan na tržištu materijala. PLA je vrlo cijenjen zbog lakog dobivanja mikrobiološkom fermentacijom.

U ovom je radu istraživan utjecaj dodatka kalcij karbonata kao punila polilaktidnoj polimernoj matrici. Pripremljeni su uzorci sa 0,1, 0,5, 1 i 5 mas. % dva različita punila u Brabender gnjetalici te s 0,1 i 1 mas. % punila umješavanjem u otopini. Korištene tehnike karakterizacije bile su dinamičko mehanička analiza, diferencijalno pretražna kalorimetrija, termogravimetrijska analiza, mjerenje kontakntog kuta te univerzalna mehanička kidalica.

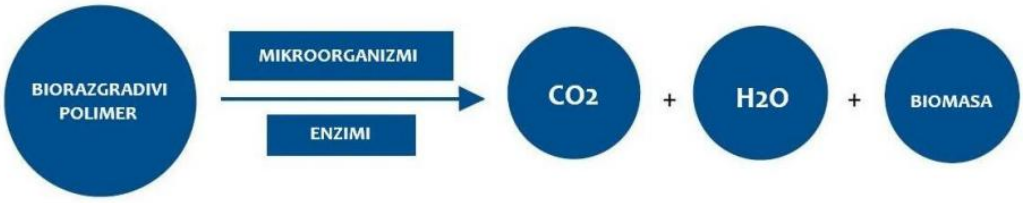
2.TEORIJSKI UVOD

2.1. Biopolimeri

Biorazgradivi polimeri koriste se kao nosači u inženjerstvu tkiva, za fiksaciju koštanih fraktura, za izdradu konaca koji se koriste pri šivanju u medicini, itd. Sam proces biorazgradnje obuhvaća nekoliko koraka koji se mogu odvijati paralelno, a uključuju i klasičnu enzimsku hidrolizu. Sama brzina i način biorazgradnje ovisi o:

- hidrofilnim skupinama unutar i na krajevima lanaca
- reaktivnosti hidrolitičkih skupina
- udjelu amorfnih i kristaličnih faza
- poroznosti i molekulskoj masi polimera

Tijekom biorazgradnje dolazi do razgradnje polimera uz smanjenje njegovih mehaničkih osobina. Smatra se da prvo dolazi do razgradnje u amorfnim fazama polimera. [1] Dakle, „*biopolimeri ili biorazgradivi polimerni materijali proizvode se različitim postupcima iz obnovljivih izvora životinjskog ili biljnog podrijetla i mogu se razgraditi kompostiranjem na ugljični dioksid, vodu, anorganske sastojke i biomasu. Tijekom tog procesa ne stvaraju nikakve štetne spojeve.“* [2]



Slika 2.1. Produkti aerobne razgradnje biorazgradivih polimera [3]

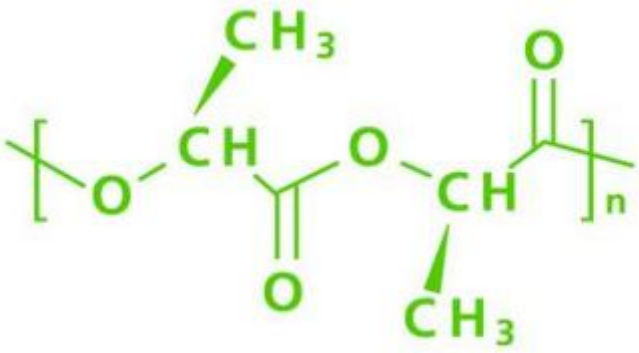
Biorazgradivi polimerni materijali poznati su već tri desetljeća, no tek posljednjih godina njihova proizvodnja je dosegla komercijalnu razinu. Mogućnost upotrebe ovakvih materijala dobiva sve više na važnosti. Biopolimeri se proizvode iz obnovljivih izvora kao što su škrob iz žitarica i krumpira ili celuloza iz slame i drva. Pomoću različitih fizikalnih, kemijskih i biokemijskih procesa, navedeni materijali se pretvaraju u polimere, za čiju su proizvodnju do sada bila potrebna fosilna goriva.

Postoji svakako čitav niz polimernih materijala koje dobivamo (proizvodimo) iz prirodnih izvora. To su prije svega prirodni polimeri, ali i oni koji su prošli brojne kemijske i fizikalne preinake kako bi ih se moglo nazvati biopolimerima.

Razlikuju se dvije skupine komercijalno važnih biorazgradivih polimera. Prva skupina obuhvaća prirodno proizvedene nemodificirane polimere, koji su prirodno podložni razgradnji pomoću enzima mikroorganizama. To su polimeri na osnovi škroba i polihidroksialkanoati (PHA). U drugu skupinu ubrajaju se sintetički dobiveni polimeri, uglavnom poliesteri, koji su podložnji biorazgradnji. To su polimeri na osnovi polimliječne kiseline (PLA). [2]

2.1.1. Polilaktid (PLA)

„Polilaktid (PLA) je termoplastični biorazgradivi polimer, odnosno poliester koji se može pripraviti iz obnovljivih izvora energije. Lako se dobiva mikrobiološkom fermentacijom. Od posebnog je interesa istraživanje dodatka nanopunila koja zbog svoje velike specifične površine ostvaruju veliki kontakt s matricom i time i u maloj količini mogu mijenjati PLA matrice.“ [2]



Slika 2.2. Struktura polilaktida

Polilaktid je dakle biorazgradivi termoplastični linerarni poliester. Sirovina za dobivanje polilaktida (PLA) je mliječna kiselina dobivena fermentacijom glukoze iz škroba ili drugih izvora. U aerobnim uvjetima potpuno se razgrađuje preko mliječne kiseline u vodu i ugljični dioksid, a biorazgradnja u povoljnim uvjetima traje 3-4 tjedna. [2]

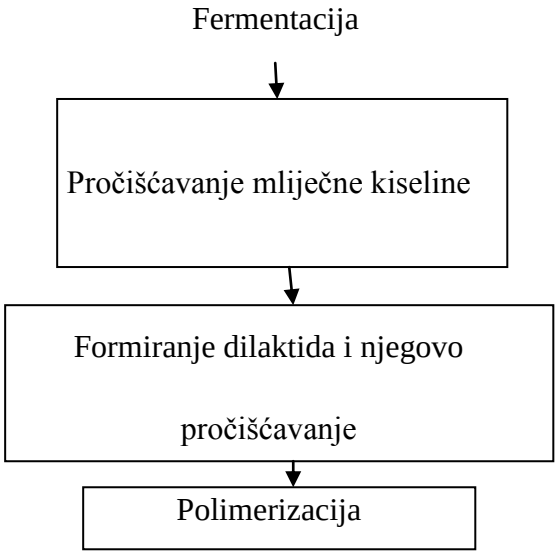
Polilaktid (PLA) izvrsno propušta vodenu paru što je važno primjerice pri pakiranju svježe hrane, gdje je nužno da vodena para što brže ispari uz istodobno smanjnenje orošavanja

ambalaže. PLA se najvećim dijelom prerađuje u toplo oblikovane podloške i spremnike za pakiranje i serviranje hrane, filmove te boce i drugu puhanu ambalažu.

Svoju primjenu polilaktid (PLA) još pronalazi u medicini kod konaca, kao i kirurških implantanata zbog svoje sposobnosti da se u organizmu razgradi u mliječnu kiselinu koja je bezopasna. Primjerice kirurški vijci, igle, šipke ili mrežice jednostavno nestanu u tijelu nakon šest mjeseci do dvije godine. PLA se koristi i za izradu jednokratne odjeće ili pak higijenskih proizvoda. [5]

2.2. Dobivanje PLA

Polilaktid je polimer koji je dobiven polimerizacijom laktida. Formula polikaltida je $H[OCH(CH_3)CO]_n$-OH. Hidroliza polilaktida daje mliječnu kiselinu, neotrovnu komponentu koja se iz organizma eliminira kroz Krebsov ciklus kao H_2O i CO_2. [6]



Slika 2.3. Shemastki prikaz dobivanja polilaktida [6]

Industrijska sinteza mliječne kiseline se provodi fermentacijom iz obnovljivih izvora kao što su kukuruz, šećer, surutka ili škorb krumpira (slika 2.3.) Monomerni laktid se dobiva fermentacijom ugljičnih hidrata pomoću mikroorganizama. Vrste roda *Lactobacillus* su poznate industrijske bakterije za ovaj tip fermentacije. Brojne analize su potvrdile da je moguća sinteza polilaktida koja je katalizirana specifičnim enzimima, kao što je proteaza K.

Zbog postojanja kiralnog ugljikovog atoma, mliječna kiselina se javlja u dvije različite konfiguracije, S i R-mliječna kiselina.

Najveći dio svjetske proizvodnje mliječne kiseline se odvija pomoću bakterijske fermentacije ugljikovodika, korištenjem homolitičkih organizama kao što su optimizirane ili modificirane podvrste roda *Lactobacilli*, koja svojom aktivnošću proizvodi mliječnu kiselinu. Navedene bakterije dovode do visoke konverzije ugljika iz sirovina pri standardim uvjetima fermentacije, kao što su relazivno nizak pH, temeperature oko 40 °C i mala koncentracija kisika.

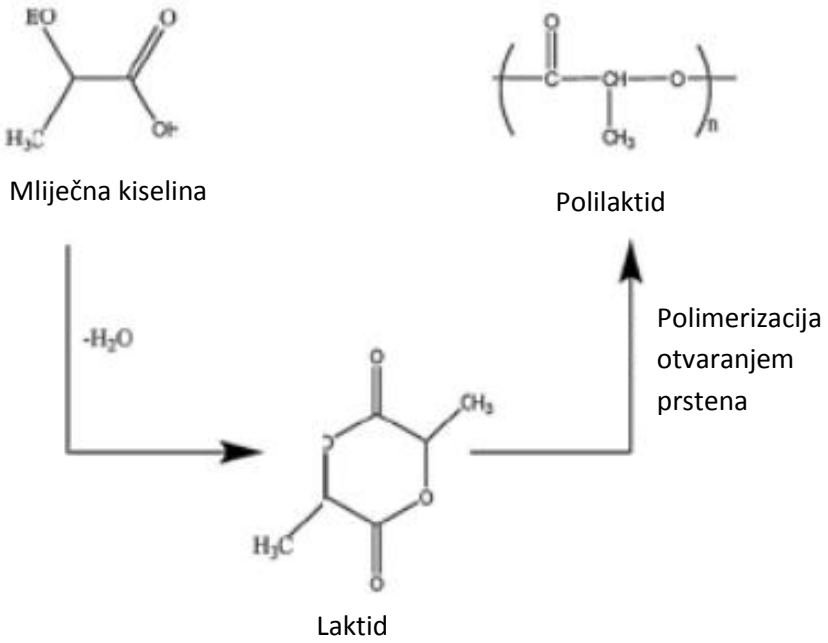
2.2.1. Polimerizacija laktida

Glavna gradivna jedinica polilaktida je mliječna kiselina, koju je po prvi puta izolirao švedski kemičar Scheele još davne 1780. godine. Prvi puta se počela komercijalno proizvoditi tek 1881. godine. [7]

Mliječna kiselina se može dobiti fermentacijom ugljikovodika ili pak kemijskom sintezom, premda je fermentacija najčešći postupak. Mliječna kiselina ima karboksilnu i hidroksilnu skupinu, stoga se polimerizira reakcijom polikondenzacije. [8] Hidroksilne kiseline mogu se direktno prevesti u linearne polimere intermolekulskom esterifikacijom. U zavisnosti od molekulskih masa, polikondenzati su čvrsto-tekući sistemi. Da bi se osigurala dobra polimerizabilnost, monomer mora biti izuzetno čist i neophodno je ukloniti vodu i kiseline. Visoka čistoća je potrebna za odobravanje materijala za primjenu u medicini. [6]

Prvi korak u sintezi je direktna kondenzacija kiseline u oligo-laktid uklanjajući vodu, koristeći zagrijavanje i vakuum. Katalizatore se ne koristi u ovom koraku. Iz oligomera se primjenom vakuuma i katalizatora dobiva ciklični diester mliječne kiseline, laktid. Kondezati se mogu odvojiti i skladištiti za buduće korištenje.

Slijedeći korak je reakcija otvaranja prstena. Polimeri visokih molekulskih masa dobivaju se isključivo polimerizacijom otvaranja prstena. [9] Ovaj proces se može voditi kationski, anionski i neanionskim mehaniznom ubacivanja.



Slika 2.4. Polimerizacija polilaktida otvaranjem prstena [4]

Polimerizaciju laktida otvaranjem pristena prvi je obavio Carothers 1932. godine, ali polilaktid velike molekulske mase nije dobiven sve dok DuPont nije unaprijedio proces pročišćavanja laktida, 1954. godine. Danas se sve više radi na unaprijeđenju reakcije polimerizacija laktida, prije svega u cilju smanjenja vremena trajanja polimerizacije. [6]

Polimerizacija otvaranjem prstena (Slika 2.4.) najčešće je primjenjivana sinteza za dobivanje polilaktida, zbog moguće kontrole svojstava materijala. Polimerizacija otvaranjem prstena uključuje polikondenzaciju mliječne kiseline i potom depolimerizaciju u dehidrirani ciklički dimer zvan laktid. [4]

2.3. Svojstva i primjena polilaktida

PLA makromolekula ima oblik polimernog heliksa, sa ortorombskim jediničnim ćelijama. Svojstva mu ovise o izomerima mliječne kiseline koji ulaze u proces polimerizacije, procesnoj temperaturi, vremenu zagrijavanja i molekulskoj masi. Proziran je, bezbojan termoplast, sličan polistirenu. Može se, poput svih termoplasta, razvlačiti u filmove i vlakna. [4]

Polilaktid je pažnju privukao zbog svoje razgradivosti. Polilaktid predstavlja alternativu poli(olefinima) zbog toga što se mliječna kiselina, koja se koristi za dobivanje laktida, proizvodi fermentacijom glukoze iz škroba ili šećerne repe. [10]

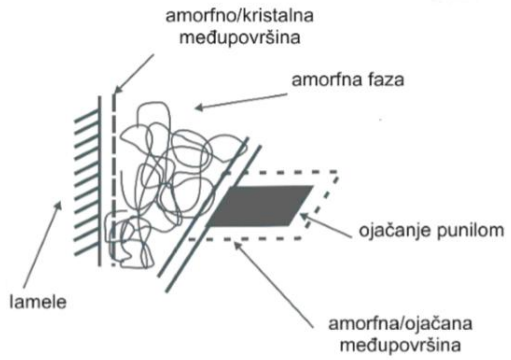
Osim upotrebe u medicini, ova skupina polimera se koristi i kao materijal tehničke primjene, zbog svoje čvrstoće. PLA je termoplastični poliester s temperaturom taljenja oko 155 °C. Svojstva PLA odgovaraju velikom broju metoda prerade polimera kao što su oblikovanje injektiranjem, oblikovanje ekspanzijom, itd. Kombinacija vrlo pogodnih fizičkih svojstava, kao što je transparentsnost i biorazgradivost čini polilaktide pogodnim za uporebu u pakiranju prehrambenih proizvoda.

U Japanu se primjerice PLA uspješno primjenjuje kao dio komponenti računala, ili pak u Sony-jevim zvučnicima. Pored toga, Toyota Motor Corp. je prva primjenila PLA u svojim automobilima kao dijelove prekrivača za rezervne gume. [6]

2.4. KOMPOZITI

„Kompozitni materijali ili kompoziti su proizvedeni umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s jasnom granicom između njih. Posljedica je dobivanje materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe.“ [10]

U samoj građi kompozita razlikujemo jednu kontinuiranu fazu (matricu) i jednu ili više diskontinuiranih faza (punila) obuhvaćenih matricom. Matrica ima ulogu da u kompozitnim materijalima razdjeljuje i prenosi opterećenje na punila te štiti punila od vanjskih utjecaja.



Slika 2.5. Shematski prikaz interakcija između djelomično kristalnog polimera i čestica punila [11]

Neka od svojstva punila koja utječu na polimerni materijal su kemijski sastav, oblik čestica punila, slobodna energija površine, tvrdoća itd. Dodatkom punila u polimernu matricu može doći do nastajanja heterogene strukture kao posljedica aglomeracije čestica punila u odnosu na homogenu raspodjelu čestica pa tako interakcije punilo – punilo dovode do nastajanja aglomerata, a interakcije matrica – punilo do nastanka međusloja. [11]

Na mehanička svojstva polimera također utječu svojstva punila kao što su veličina, oblik i raspodjela čestica punila. Tako veće čestice mogu uzrokovati pogoršanje svojstava, promjenu oblika (deformaciju) i lom materijala, dok sitnije čestice sa svojom većom specifičnom površinom uvjetuju bolji kontakt između matrice i punila i samim time bolju adheziju te poboljšanje svojstava. S druge strane, manje čestice punila sklonije su aglomeriranju te mogu dovesti do lošije homogenosti, krutsoti te male savojne žilavosti. [11]

Najčešća ojačavala su ugljikova i staklena vlakna, a područje primjene kompozitnih materijala je raznoliko pa se stoga upotrebljavaju primjerice u brodogradnji, zrakopolovnoj i automobilskoj industriji, medicini i drugdje.

2.4.1. Kompoziti PLA – Kalcijev karbonat kao punilo

Materijali u koje je dodano punilo najčešće pokazuju veću čvrstoću, krutost, toplinsku stabilnost, toplinsku vodljivost i druga svojstva. Poznato je kako dodatak mineralnih punila, kao što je kalcij karbonat, u polimernu matricu poboljšava krutost, smanjuje žilavost i povećava toplinsku stabilnost polimernih materijala. Umiješavanje kalcij karbonata, talka, silike i drugih mineralnih punila koristi se u svrhu modifikacije svojstava novih polimernih materijala, kao i zbog smanjenja troškova proizvodnje. [11]

Kalcijev karbonat je glavni sastojak stijena vapnenca, krede i mramora. Za razliku od magmatskih stijena karbonatne stijene su podvrgnute vrlo malim promjenama, ali su jako topive u vodi koja sadrži ugljikov dioksid. Prirodni kalcijev karbonat je neotrovan, bez mirisa i okusa te zadovoljava propise pakiranja prehrambenih proizvoda u plastiku. [12] Kalcijev karbonat je jednostavna sol nastala reakcijom ugljikovog dioksida i živog ili gašenog vapna:

$$CaO+H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3+H_2O$$

$$Ca(OH)_2+ H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3+2H_2O$$

Kacijev karbonat kao punilo u plastici koristi se sa sljedećim namjenama:

- visoke kemijske čistoće – eliminira negativni katalitički utjecaj na starenje polimera
- visoka bjelina i niski refrakcijski indeks – smanjnje skupih abrazivnih pigmenata poput titanovog oksida
- proizvodnja obojenih finalnih proizvoda
- niska abrazivnost doprinosi niskom trošenju strojnih dijelova

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Polimerna matrica

Kao polimerna matrica u eksperimentu se koristio alifatski poliester polilaktid (PLA) tvrtke NaturWorks LLC pod nazivom IngeoBiopolymer 3251D, čija specifična gustoća (ASTM) u odnosu na deioniziranu vodu istog volumena iznosi 1,24, temperatura tališta kristalinične faze 155 °C i staklište 55 °C. Polilaktid je bezbojan materijal visoke čvrstoće, sjaja te otpornosti na UV zračenje.

Punila

Ispitivanje utjecaja punila na svojstva polimera provodilo se s dva različita punila kalcij karbonata, u daljnjem tekstu nazivana Solvay i Socal. Oba punila su ultrafini precipitirani kalcij karbonat (PCC) općenite formule $CaCO_3$ i molekulske mase 100,09 g/mol. U1S2 (Solvay Chemicals International) je precipitirani kalcij karbonat s ultrafinom površinom. Dolazi se u obliku pudera bijele boje gustoće 2,71 g/cm^3. Primjenjuje za premazivanje površina, kao ljepilo ili kao boja za tintu. Kao dodatak PVC-u može se naći u okvirima prozora, ogradama te u kreditnim karticama. Veličina čestica iznosi 0,07 – 0,13 μm. Pericipitirani kalcijev karbonat pod nazivom SOCAL COATED 312 (SOLVAY CHEMICALS INTERNATIONAL) koristi se u obliku bijelog pudera s premazom masnih kiselina. Koncetracija $CaCO_3$ je veća ili jednaka 95 %. Veličina čestica je manja od 0,1 μm, a gustoća 300 – 600 g/cm^3.

Otapalo

Prilikom pripreme kompozita iz otopine koristio se kloroform tvrtke Carlo Erba Reagenti SpA čija je gustoća pri 20 °C u rasponu od 1,479 do 1,483 g/cm^3, a temperatura vrelišta u rasponu od 61,0 do 61,5 °C.

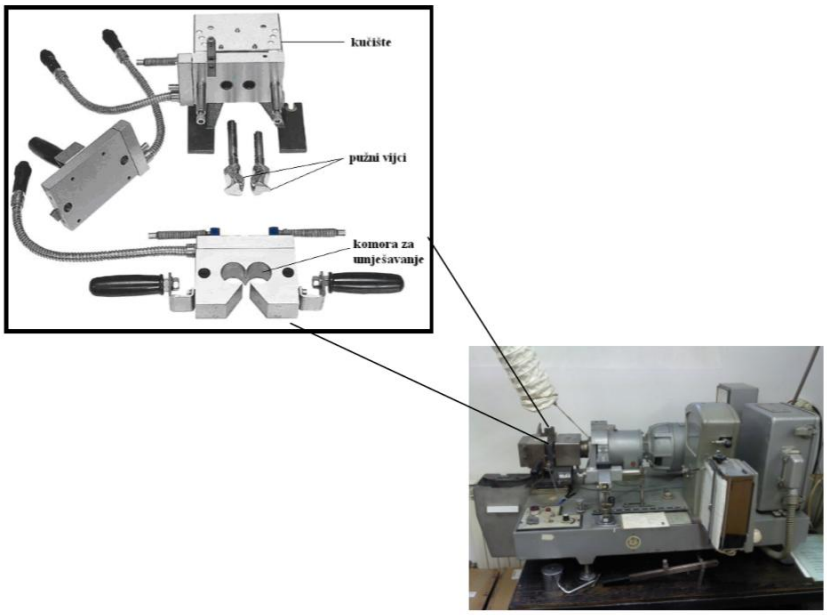
3.2. PRIPRAVA KOMPOZITNIH MATERIJALA

Polimerni kompoziti sa Socal (S) i Solvay (U) punilima pripremljeni su umješavanjem u Brabender gnjetalici i miješanjem u otopini pomoću homogenizatora visokog broja okretaja. Prilikom priprave Brabender gnjetalicom korištena punila dodana su u masenim udjelima 0,1; 0,5; 1 i 5 mas. %, a prilikom priprave iz otopine udjeli su iznosili 0,1 i 1 mas. %.

3.2.1. Umješavanje u Brabender gnjetalici

Brabender gnjetalica instrument je koji se sastoji od dvije povezane komore u kojima se nalaze valjci koji rotiraju u suprotnim smjerovima, a između njih uz stijenku se nalazi uski međuprostor. Stijenke i valjci se zagrijavaju pomoću grijača. Nakon umješavanja u gnjetalici, smjesa se uklanja iz komore i dalje prerađuje po potrebi. Optimiziranjem parametara priprave smjese koji ovise o sastavu materijala koji se umješava - temperature, vremena i brzine umješavanja, može se postići visoka homogenost smjese. Prilikom odabira tempreture mora se paziti da ona ne bude znatno viša od temperature taljenja materijala zbog moguće toplinske razgradnje. [11]

Korištena Brabender gnjetalica nalazi se na Fakultetu kemijskog inženjersva i tehnologije u laboratoriju Sveučilišnog centra za istraživanje polimera i prikazana je na slici 3.1.



Slika 3.1. Brabender gnjetalica

Proces umješavanja u Brabender gnjetalice počinje nakon što je dostignuta temperatura komora od 190 °C. Odvagani i pripremljeni uzorci polimera i punila dodaju se u obrocima. Pritom, broj okretaja je iznosio 10o/min. Nakon što se dodala ukupna količina polimera i punila, komora se zatvara na 5 min. Jednu minutu nakon zatvaranja komore broj okretaja se povećava na 60 o/min. Nakon isteka 5 min, gnjetalica se isključuje i smjesa se

uklanja iz komore uz razvlačenje na manje i tanje komade kako bi se kasnije lakše obrađivala. U tablici 3.1. dani su sastavi kompozita koji su se umješavali u Brabender gnjetalici.

Tablica 3.1. Sastavi kompozita umješani u Brabender gnjetalici

Uzorak	Udio polimera (%)	Masa polimera (g)	Udio punila (%)	Masa punila (g)
PLA	100,00	40,00	0,00	0,000
PLAS0,1	99,90	40,00	0,10	0,040
PLAS0,5	99,50	40,00	0,50	0,201
PLAS1	99,00	40,00	1,00	0,404
PLAS5	95,00	40,00	5,00	2,105
PLAU0,1	99,90	40,00	0,10	0,040
PLAU0,5	99,50	40,00	0,50	0,201
PLAU1	99,00	40,00	1,00	0,404
PLAU5	95,00	40,00	5,00	2,105

3.2.2. Miješanje u otopini

Prilikom priprave kompozita miješanjem u otopini komponente se otope u odgovarajućem otapalu i intezivno miješaju. Miješavina se zatim odjeljuje pretaloživanjem uzorka u neotapalu ili isparavanjem otapala. Parametri koji će utjecati na strukturu dobivene mješavine su sastav mješavine, interakcija komponenata u mješavini, brzina i vrijeme miješanja, vrsta otapala i način odjeljivanja.

Polilaktid se otapao u 75 mL kloroforma nakon čega se otopina miješa magnetnom miješalicom 24 sata. Nakon 24 sata umješavalo se punilo koristeći homogenizator ULTRA TURRAX pri sobnoj temperaturi. Korišteni broj okretaja je bio 9000 o/min, a homogeniziranje je trajalo 1 minutu. Zatim se mješavina sušila u vakuum sušioniku u teflonskim kalupima pri temperaturi od 80 do 90 °C u trajanju od 45 min. Dodatno su uzorci sušeni u sušionikuna temperaturi 60-65 °C preko noći. Kompoziti iz otopine pripremali su se prema sastavima danim u tablici 3.2

Tablica 3.2. Sastavi kompozita umješani u otopini

Uzorak	Udio polimera (%)	Masa polimera (g)	Udio punila (%)	Masa punila (g)
PLAS0,1	99,90	10,00	0,10	0,010
PLAS1	99,00	10,00	1,00	0,101
PLAU0,1	99,90	10,00	0,10	0,010
PLAU1	99,00	10,00	1,00	0,101

3.2.3. Prešanje u kalupu

Postupak prešanja provodi se kako bi se pripremile epruvete pogodne za kasniju analizu kompozita. Pritom su se koristila dva kalupa različitih veličina epruveta, jedan za pripravu epruveta za DMA analizu i za mjerenje kontaktnog kuta, a drugi za analizu kompozita kidalicom.

Prilikom priprave manjih epruveta, za mjerenje kontakntog kuta i DMA analizu, u otvore kalupa slaže se po 2 g iskidanih komada kompozita (za svaki uzorak po dvije epruvete) a za veće epruvete slagalo se po 10,5 g. Kalup se zatim oblaže teflonom, pokriva limom s obje strane i postavlja u prešu, kada temperatura donje ploče preše dostigne 230 °C, a gornje 180 °C. Preša se postavlja tako da se gornji lim i gornja ploča preše ne dodiruju. Nakon 5 min u tom položaju kompozit se počinje taliti te se kalup zatvara između ploča preše povećavanjem tlaka na 20000 do 25000 funta (0,96 – 1,2 MPa). U tom se stanju kompozit ostavlja još 5 minuta nakon čega se grijanje gasi, a hlađenje vodom otvara. Kada je temperatura gornje ploče dostigla 90 °C kalup se zajedno s limom i teflonom vadi iz preše i pušta još par minuta da se ohladi prije nego se epruvete vade iz kalupa. Dobivene mase manjih epruveta iznosile su oko 1,5 g a većih oko 10 do 10,1 g. Korištena preša bila je Dake Model 44-226 koja se nalazi u laboratoriju Sveučilišnog centra za istraživanje polimera na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.



Slika 3.2. Preša (Dake Model 44-226)

3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. Dinamičko mehanička analiza

Dinamičko mehanička analiza (DMA) je analiza kod koje se materijal podvrgava periodičnom sinusoidalnom naprezanju. Polimeri su viskoelastični materijali, sadrže elastičnu komponentu koja materijalu daje krutost i viskoznu komponentu koja materijalu daje elastičnost. Mehanička energija se troši na svladavanje trenja u materijalu. Pri cikličkom opterećenju elastičnih materijala deformacija je proporcionalna naprezanju. Energija utrošena na deformaciju pohranjuje se u sustavu i bit će oslobođena nakon prestanka djelovanja napezanja. [11] DMA analiza se koristi za određivanje primarnih viskoelastičnih funkcija, modula pohrane, E', modula gubitka, E'', te tangensakuta faznog pomaka, tan δ, što pruža uvid u temperature staklastog prijelaza pojedinih faza u višefaznim polimernim sustavima, relaksacijske prijelaze kinetičkih jedinica, ali i daje ocjenu mehaničkih svojstava materijala; krutosti, žilavosti i fleksibilnosti. [13] Uređaj za dinamičko mehaničku analizu korišten za karakterizaciju (TA Instruments DMA 983) prikazan je na slici 3.3.



Slika 3.3. Dinamičko mehanički analizator

Parametri mjerenja bili su frekvencija od 1 Hz, amplituda 0,50 mm, brzina zagrijavanja 3 °C u minuti, početna temperatura 32 a krajnja 150 °C. Mjerenje se provodilo u struji zraka.Širine epruveta iznosile su 13,2 ± 0,3 mm, a debljine 1,9 ± 0,2 mm, dok su mase iznosile 2 ± 0,3 g.

3.3.2. Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je metoda kojom se mogu mjeriti temperature i toplinski tokovi pri prijelazima u materijalima. Metoda se zasniva na mjerenju razlike toplinskog toka između mjerenog uzorka i reference. Posudice s mjernim uzorkom i referencom smještaju se na termoelektrični disk. Pri zagrijavanju uzoraka prema utvrđenom programu, mjeri se temperaturna razlika između uzorka i reference. Mjerni je signal razmjeran razlici toplinskog toka. DSC analizom se može odrediti temperatura staklastog prijelaza materijala, temperature taljenja i kristalizacije te stupanj kristalnosti materijala. DSC analiza je korisna metoda pri istraživanju višefaznih polimernih sustava i kompatibilnosti polimernih mješavina. DSC korišten prilikom eksperimenta bio je MettlerToledo DSC823 koji se nalazi na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, prikazan na slici 3.4.



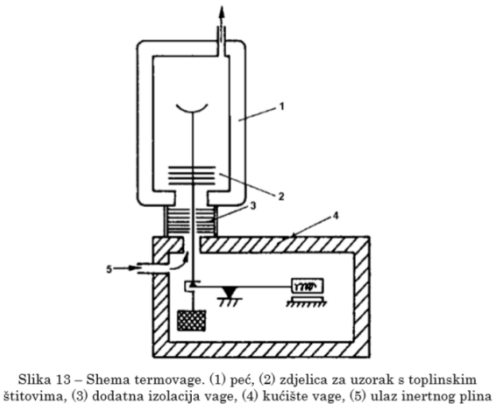
Slika 3.4. Diferencijalno pretražni kalorimetar

Mjerenje je sadržavalo dva grijanja materijala i jedno hlađenje. Početna temperatura oba ciklusa zagrijavanja bila je 0°, konačna 200 °C, dok je kod hlađenja početna iznosila 200 °C, a konačna 0 °C. Brzina zagrijavanja i hlađenja iznosila je 10 °C/min, a vrijeme zadržavanja na konačnoj temperaturi je 2 min. Masa uzoraka pri mjerenju iznosilaje 11 ± 1 mg.

3.3.3 Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza mjeri promjenu mase uzorka (npr. gubitak mase raspadom uzorka, porast oksidacijom, itd.) u ovisnosti o promjeni temperature. Instrument kojim se to mjeri naziva se termovaga i shematski je prikazan na slici 3.5.a). Princip rada termovage je jednostavan: zdjelica na koju se stavlja uzorak uvlači se u peć gdje se uzorak kontrolirano zagrijava. Termovage su vrlo precizne i redovito imaju osjetljivost od 0,1 mg ili manje. Da bi se ta preciznost održala u svim uvjetima mjerenja, vaga je zaštićena toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište, a stalna temperatura se održava termostatiranjem. Može se regulirati i atmosfera u peći, tako da se reakcije provode u inertnoj atmosferi, reaktivnoj (recimo oksidativnoj) atmosferi, ili čak u vakuumu. [14] Uslijed zagrijavanja dolazi do raspada uzorka te nastaju kruti i plinoviti produkti. Gubitak mase zbog

nastajanja plinovitih produkata očitava se na dobivenoj termogravimetrskoj krivulji [15] . Korišteni termogravimetrsijki analizator pod nazivom TGA Q 500 2910 (TA Instruments) prikazan je na slici 3.5.b)



Slika 13 – Shema termovage. (1) peć, (2) zdjelica za uzorak s toplinskim štitovima, (3) dodatna izolacija vage, (4) kućište vage, (5) ulaz inertnog plina



3.5.a) Shemtaski prikaz termovage; b) Termogravimetrijski analizator

Mjerenje se provodilo brzinom zagrijavanja 10 °C/min od sobne do temperature od 450 °C (na kojoj se uzorak držao 2 min) u struji dušika te jednakom brzinom zagrijavanja do 700 °C u struji zraka. Mase uzoraka iznosile se 14-16 mg.

3.3.4. Kontaktni kut

Kontaktni kut između površine polimera i testne kapljevine određivao se na goniometru (slika 3.6.). Korištene testne kapljevine bile su voda, formamid i dijodometan. Vrijednosti napetosti površine ispitnih kapljevina prikazane su u tablici 3.3. za model harmonijske sredine, a u tablici 3.4. za kiselo-bazni model. [16]

Tablica 3.3. Napetost površine (γ_{lv}) i njezine vrijednosti disperzne (γ^d_{lv}) i polarne (γ^p_{lv}) komponente ispitnih kapljevina u skladu s modelom harmonijske sredine [16]

Ispitna kapljevina	**Napetost površine (mJ/m^2)**		
	$\gamma_{lv} = \gamma^d_{lv} + \gamma^p_{lv}$	γ^d_{lv}	γ^p_{lv}
Voda	72,8	21,8	51,0
Formamid	58,0	39,0	19,0
Dijodometan	50,8	50,8	0,0

Tablica 3.4. Napetost površine (γ_l) i njezina Lifshitz – Van der Waalsova (γ^{LW}) i kiselo - bazna ($\gamma^{AB}{}_l$) komponenta i elektron – akceptorski ili kiseli ($\gamma^{+}{}_l$) i elektron – donorski ili bazni ($\gamma^{-}{}_l$) parametar ispitnih kapljevina, u skladu s kiselo - baznim modelom [16]

Ispitna kapljevina	**Napetost površine (mJ/m^2)**				
	γ^{LW}	$\gamma^{AB}{}_l = 2\sqrt{\gamma^{+}{}_l \gamma^{-}{}_l}$	$\gamma^{+}{}_l$	$\gamma^{-}{}_l$	$\gamma_l = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$
Voda	21,8	51,0	25,5	25,5	72,8
Formamid	39,0	19,0	2,28	39,6	58,0
Dijodometan	50,8	0,0	-	-	50,8

Model harmonijske sredine zahtijeva mjerenja kontaktnog kuta s najmanje dvije kapljevine (jedna polarna i jedna nepolarna) poznatih vrijednosti napetosti površine i njezine disperzne i polarne komponente, a rješavanjem dviju jednadžbi s dvije nepoznanice proračunavaju se disperzna (γ^d) i polarna komponenta (γ^p) slobodne energije površine.

Kiselo-bazni pristup zahtijeva mjerenja kontaktnog kuta snajmanje tri kapljevine, od kojih su dvije polarne (voda i formamid) i jedna nepolarna (dijodometan), poznatih vrijednosti napetosti površine i njezinih komponenata i parametara. Rješavanjem triju jednadžbi s tri nepoznanice određuju se tri komponente slobodne energije površine, γ^{LW}, γ^{+} i γ^{-}. [16]

Goniometar je instrument za mjerenje kontaktnog kuta testnih kapljevina na supstratu koji je također opremljen softverom za izračunavanje slobodne energije površine krutine kao i njenih komponenata (npr. disperzne, polarne i komponente vodikovih veza, udjele kisele i bazne komponente) prema teorijama Wu, Zisman, OwensWendt, ExtendedFowkes, Schultz 1 + 2, Fowkesand van Oss, Good. [13]



Slika 3.6. Goniometar

Prije početka mjerenja, pripremljene epruvete uzoraka prebrisale su se etanolom kako bi se uklonile postojeće nečistoće na površini. Zatim se epruveta postavljala na stalak uređaja, s kojeg se kamerom uvećana slika površine projicirala na računalu. Sessile drop metodom (metoda viseće kapi) određivan je kontaktni kut između površine kompozita i vode, dijodometana i formamida na način da se kapljica (2 μL) ispustila na površinu te se nakon 15 s izmjerio kontaktni kut. Kontaktni kut se mjeri softverom na računalu, između bazne linije (dodirne površina kapljevine i uzorka) te tangente ruba kapljice na površinu uzorka, odnosnu baznu liniiju.

3.3.5. Univerzalna mehanička kidalica

Univerzalna mehanička kidalica služi mehaničkom ispitivanju rastezne čvrstoće, kidanja, odvajanja, smika, relaksacije i histereze. Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima. [13] Kidalica korištena za analizu, ZWICK/RÖEL UTM 1445, je prikazana na slici 3.7.



Slika 3.7. Univerzalna mehanička kidalica

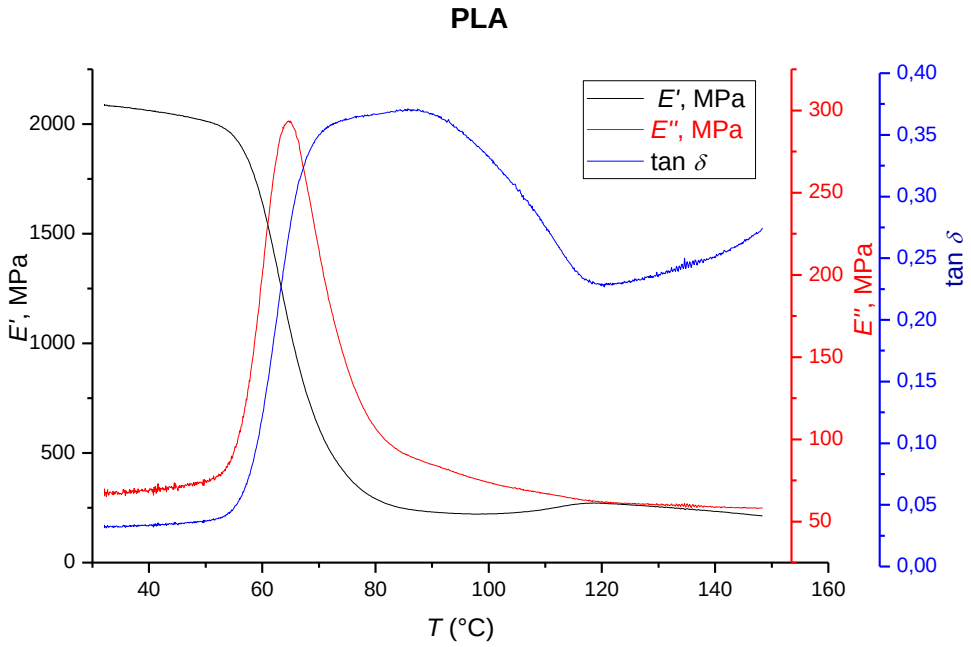
Uzorci za mjerenje kidalicom pripremali su se rezanjem na manje epruvete nakon što su prešanjem dobivene veće pločice. Uzorci su bili širine oko 10 mm i debljine oko 0,8 mm, a mjerno područje iznosilo je 50 mm. Priređeno je više epruveta od svakog uzorka. Mjerenje se provodilo na sobnoj temperaturi brzinom 1 mm/min.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Nakon priprave PLA kompozita s kalcij karbonatnim punilom proveden je niz analiza kako bi se dobio uvod u njihova svojstva. Provedena su DMA ispitivanja i ispitivanja univerzalnom kidalicom kako bi se utvrdila mehanička svojstva materijala. Toplinska su svojstva ispitana diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, termogravimetrijskom analizom i dinamičko mehaničkom analizom.

4.1. Dinamičko mehanička analiza

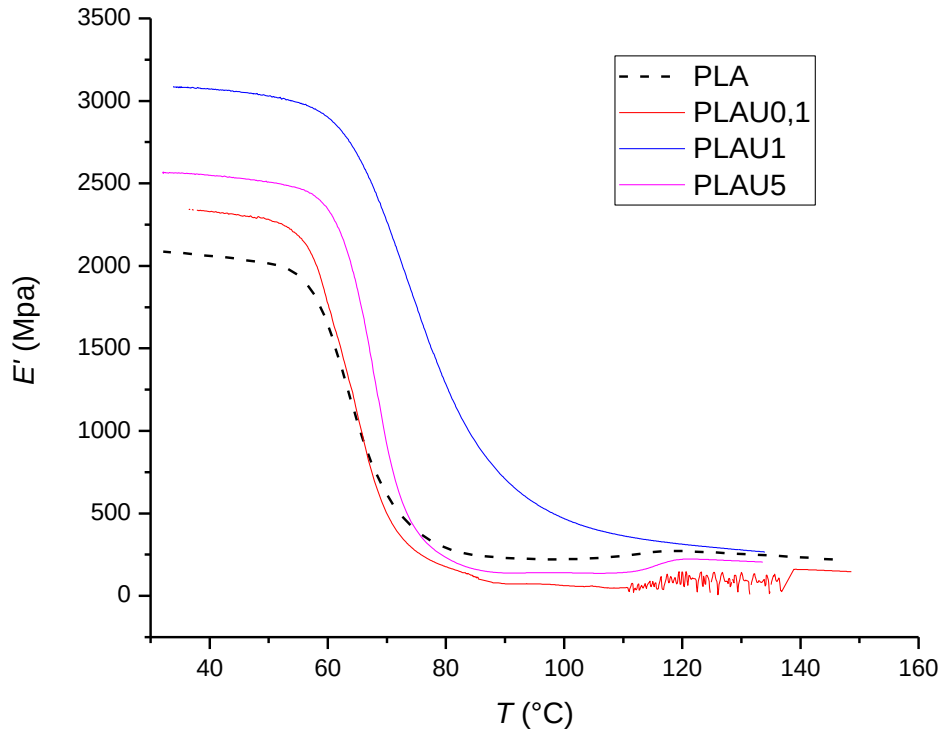
Dinamičko mehaničkom analizom dobiven je uvid u primarna viskoelastična svojstva materijala: modul pohrane (*E'*), modul gubitka (*E''*) te tangens kuta faznog pomaka. Modul pohrane i modul gubitka dvije su komponente modula elastičnosti; modul pohrane predstavlja realnu komponentu koja je u fazi s naprezanjem i vezana je uz elastična svojstva viskoelastičnog materijala, a modul gubitka imaginarnu komponentu koja je od naprezanja pomaknuta u fazi za 90° i razmjerna je mehaničkoj energiji, odnosno energiji koja se pri deformaciji pretvara u toplinu zbog unutrašnjeg trenja u materijalu. Također, dinamičko mehaničkom analizolm je određeno i staklište uzoraka. Za svaki je uzorak dobiven odgovarajući relaksacijski spektar iz kojeg su rezultati prikazani na daljnjim slikama i tablicama. Na slici 4.1. prikazan je relaksacijski spektar čistog polilaktida.



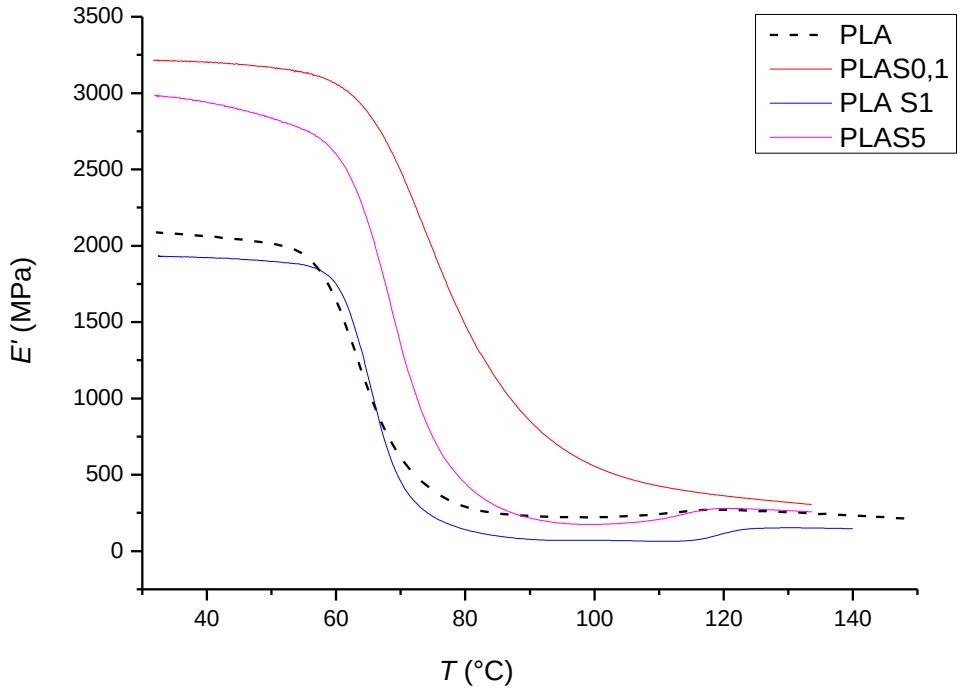
Slika 4.1. DMA spektar čistog PLA

Na slici 4.1 prikazan je relaksacijski spektar čistog polilaktida koji sadrži krivulju modula pohrane, modula gubitka te tangensa kuta gubitka. U temperaturnom rasponu od 30 °C od 50 °C promjena oba modula te tangensa kuta je nezamjetna. Pri temperaturi od 50 °C u polimeru dolazi do naglog pada modula pohrane i naglog povećanja modula gubitka uslijed staklastog prijelaza materijala. U tom temperaturnom području molekule polimera postaju mobilnije te se velik dio energije gubi na svladavanje trenja pri čemu modul gubitka raste do svog maksimuma, koji se ostavruje na temperaturi staklastog prijelaza od 64,7 °C. Na kraju prijelaza polimera u viskoelastično stanje modul pohrane se smanjio za gotovo 10 puta od početne vrijednosti.

Kompoziti PLA s punilima Socal i Solvay s masenim udjelima 0,1, 1 i 5 mas. % pripremljeni u Brabender gnjetalici također su ispitivani DMA analizom. Njihovi moduli pohrane prikazani su na slikama 4.2. i 4.3., a iznosi modula pri temperaturama 40 °C, staklištu i 120 °C dani su u tablicama 4.1. i 4.2.



Slika 4.2. Ovisnost modula pohrane o temperaturi za PLA kompozite sa Solvay (U) punilom pripremljenih u Brabender gnjetalici



Slika 4.3. Ovisnost modula pohrane o temperaturi za PLA kompozite sa Socal (S) punilom pripremljenih u Brabender gnjetalici

Tablica 4.1. Moduli pohrane za Solvay (U) punilo za kompozite iz Brabender gnjetalice

	***E'* (40 °C), MPa**	***E'*(T_g), MPa**	***E'*(120 °C), MPa**
PLA	2062	1089 (64,7 °C)	271,2
U0,1	2329	967 (65,9 °C)	145,0
U1	3072	1824 (74,4 °C)	313,4
U5	2550	1182 (68,6 °C)	221,9

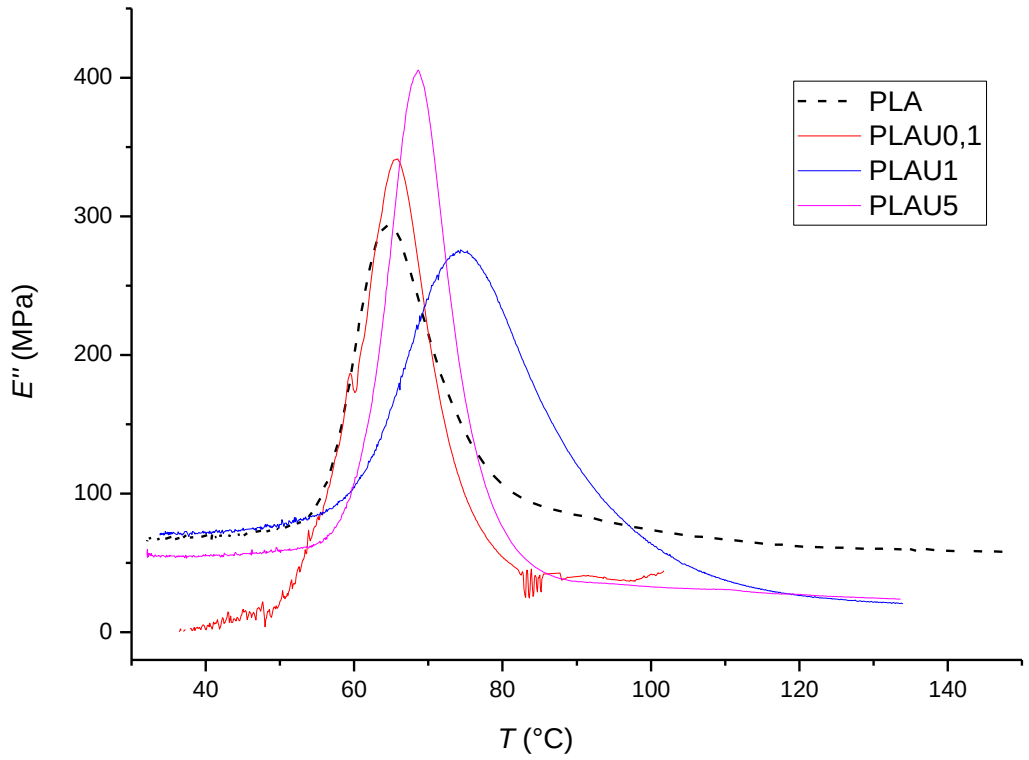
Tablica 4.2. Moduli pohrane za Socal (S) punilo za kompozite iz Brabender gnjetalice

	***E'* (40 °C), MPa**	***E'*(T_g), MPa**	***E'*(120 °C), MPa**
PLA	2062	1089 (64,7 °C)	271,2
S0,1	2937	2028 (74,5 °C)	362,1
S1	1923	1157 (77,0 °C)	115,7
S5	3206	1502 (69,1 °C)	279,8

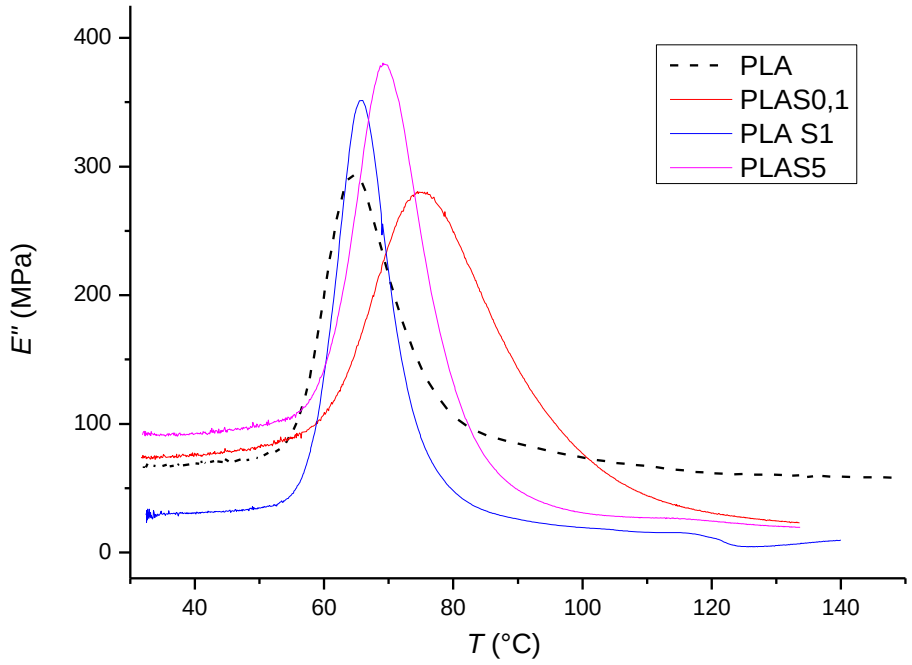
Iz slika 4.2. i 4.3. jasno je vidljivo da dodatak punila povećava modul pohrane pri nižim temperaturama (do oko 60 °C) za sve udjele punila osim 1 mas. % Socal punila. Kod kompozita sa Solvay punilom povećanje modula pohrane s dodatkom 1 mas. % punila iznosi 50 % u odnosu na čisti polilaktid. Visoki iznosi modula pohrane do temeprature staklastog prijalaza (65 - 70 °C) ukazuje na dobru interakciju između polimerne matrice i punila. Kako

se dio opterećenja prenosi na molekule punila, kompozit može podnijeti veća opterećenja što se očituje višim vrijednostima modula pohrane kompozita s obzirom na samu polimernu matricu. Također, uzme li se npr. temperatura od 70 °C, vidljivo je kako kompoziti bolje podnose opterećenja s povišenjem temperature od čistog polilaktida, odnosno imaju blaži nagib krivulje što ukazuje na smanjenu pokretljivost molekula uslijed prisustva punila. Kod kompozita sa Socal punilima najveće povišenje modula pohrane opaženo je kod kompozita s 0,1 mas. % punila, zatim za 5 mas. %, a kod kompozita s 1 mas. % punila iznos modula pohrane malo je manji nego kod čistog PLA.

Grafovi ovisnosti modula gubitka o temperaturi, dobiveni iz relaksacijskih spektara DMA prikazani su na slikama 4.4. i 4.5. te tablice 4.3. i 4.4.



Slika 4.4. Ovisnost modula gubitka o temperaturi za PLA kompozite sa Solvay (U) punilom pripremljenih u Brabender gnjetalici



Slika 4.5. Ovisnost modula gubitka o temperaturi za PLA kompozite sa Socal (S) punilom pripremljenih u Brabender gnjetalici

Tablica 4.3. Modul gubitka za Socal punilo za kompozite iz Brabender gnjetalice

	***E''* (40 °C), MPa**	***E''* (T_g), MPa**	***E''* (120 °C), MPa**
PLA	68,8	293,7 (64,7 °C)	62,2
S0,1	75,8	280,5 (74,5 °C)	30,4
S1	30,8	351,4 (66,0 °C)	43,4
S5	91,5	380,4 (69,1 °C)	24,5

Tablica 4.4. Modul gubitka za Solvay punilo za kompozite iz Brabender gnjetalice

	***E''* (40 °C), MPa**	***E''* (T_g), MPa**	***E''* (120 °C), MPa**
PLA	68,8	293,7 (64,7 °C)	62,2
U0,1	2,46	341,4 (65,9 °C)	/
U1	68,8	275,8 (74,4 °C)	26,7
U5	56,2	405,5 (68,6 °C)	27,3

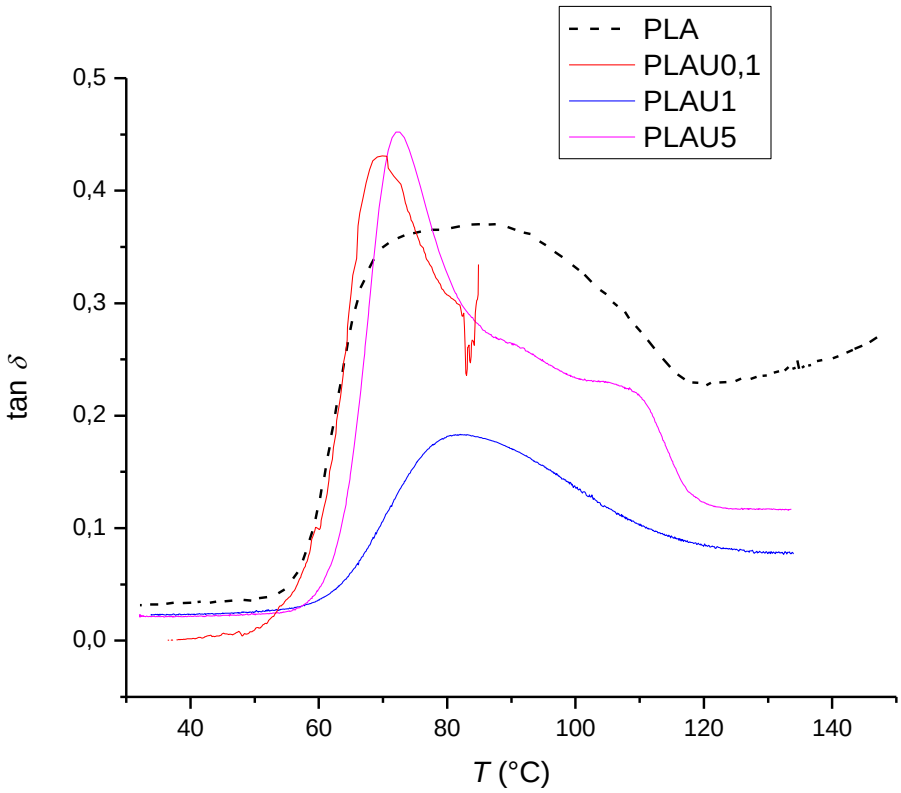
Modul gubitka, *E''*, predstavlja energiju koja se gubi u obliku topline za svladavanje trenja uslijed deformacije te poprima maksimum za temperaturu staklastog prijelaza. Iz slika 4.4. i 4.5. vidljivo je da se za sve koncetracije oba punila vrhovi krivulje modula gubitka pomaknuti udesno, ka višim temperaturama, u odnosu na čisti polilaktid. Prisutstvo punila unutar polimerne matrice ograničava pokretljivost molekula te kompoziti pri višim

temperaturama prelaze u viskoelastično stanje. Iz tablice 4.5. vidljivo je kako se staklište povećava s porastom udjela punila do najveće koncetracije (5 mas. %) kada njegova vrijednost opada, što je moguća posljedica značajnijeg nastajanja aglomerata u sustavu matrica - punilo. Iz toga slijedi kako je optimalna količina dodanog punila 1 mas. % pri kojem kompozit ostvaruje najviše staklište i kako daljnjim povećanjem koncetracije punila ne poboljšavamo njegova svojstva, odnosno temperatura staklastog prijelaza ne pomiče se ka višim temperaturama.

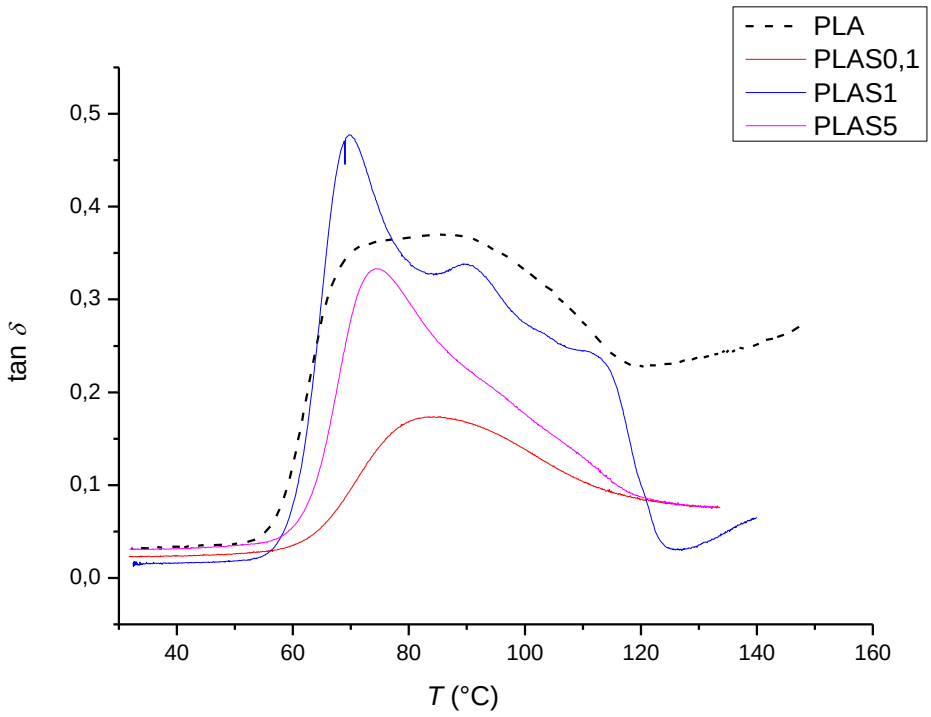
Tablica 4.5. Temperature staklastog prijelaza za punila Socal (S) i Solvay (U) za kompozite iz Brabender serije

Uzorak	T_g**(°C)**	**Uzorak**	T_g**(°C)**
PLA	64,7	**PLA**	64,7
S0,1	74,5	**U0,1**	65,9
S1	66,0	**U1**	74,4
S5	69,1	**U5**	68,6

Tangens kuta pokazatelj je kapaciteta materijala da absorbira vibracije. U matematičkom smislu, tan δ je omjer modula gubitka, *E''*, i modula pohrane, *E'*. Na sljedećem je setu podataka prikazan tangens kuta faznog pomaka za polimer i kompozite iz Brabendera iz kojih se vidi kako utjecaj punila na iznos tan δ ne pokazuje jasan trend porasta ili pada s povećanjem udjela punila.



Slika 4.6. Ovisnost tangensa kuta faznog pomaka o temperaturi za PLA kompozite sa Solvay (U) punilom pripremljenih u Brabender gnjetalici



Slika 4.7. Ovisnost tangensa kuta faznog pomaka o temperaturi za PLA kompozite sa Socal (S) punilom pripremljenih u Brabender gnjetalici

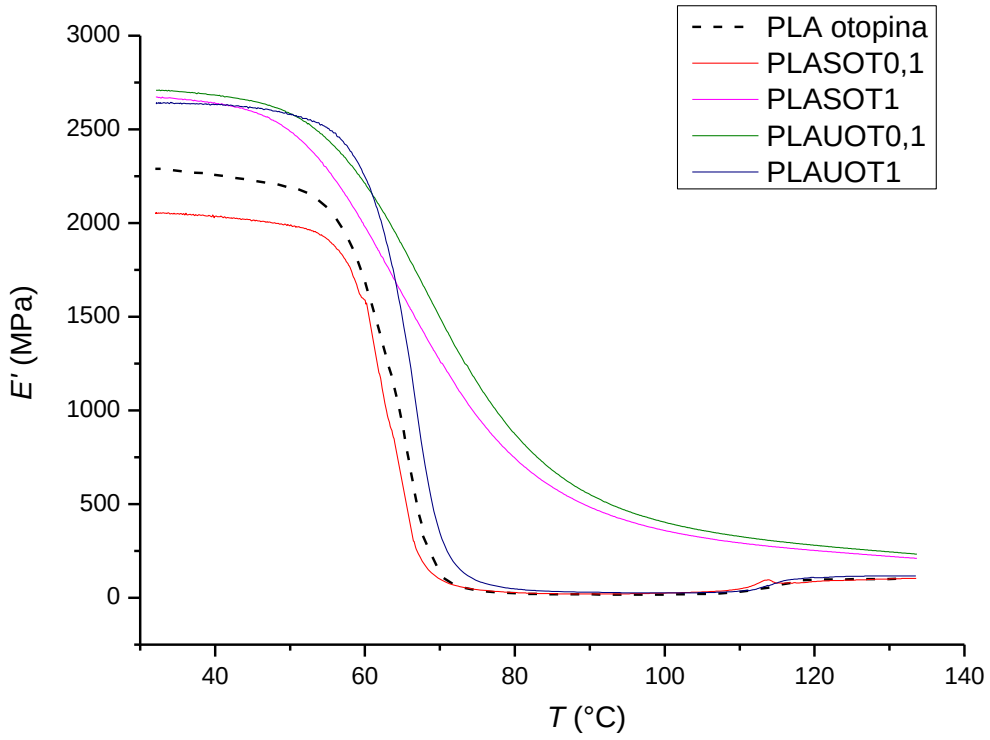
Tablica 4.6. Tan δ za Solvay punilo za kompozite iz Brabender gnjetalice

	Tan δ (40 °C)	**Tan δ (T_g)**	**Tan δ (120 °C)**	**Maksimum krivulje**
PLA	0,03344	0,2696 (64,7 °C)	0,2292	0,3712 (85,7 °C)
U0,1	0,00106	0,3529 (65,9 °C)	/	0,4348 (69,1 °C)
U1	0,02313	0,1512 (74,4 °C)	0,0851	0,1831 (81,7 °C)
U5	0,02204	0,3430 (68,6 °C)	0,1230	0,4522 (72,0 °C)

Tablica 4.7. Tan δ za Socal punilo za kompozite iz Brabender gnjetalice

	Tan δ (40 °C)	**Tan δ (T_g)**	**Tan δ (120 °C)**	**Maksimum krivulje**
PLA	0,03344	0,2696 (64,7 °C)	0,2292	0,3712 (85,7 °C)
S0,1	0,02363	0,1383 (74,5 °C)	0,0839	0,1738 (83,5 °C)
S1	0,05324	0,1607 (77,0 °C)	0,1410	0,2194 (95,9 °C)
S5	0,03121	0,2532 (69,1 °C)	0,0876	0,3330 (74,2 °C)

Dinamičko mehaničkom analizom također su ispitani kompoziti PLA sa Socal i Solvay punilima (0,1 i 1 mas. %) pripremljeni iz otopine. Na slici 4.8. i tablici 4.8. prikazani su dobiveni rezultati modula pohrane za navedene kompozite.



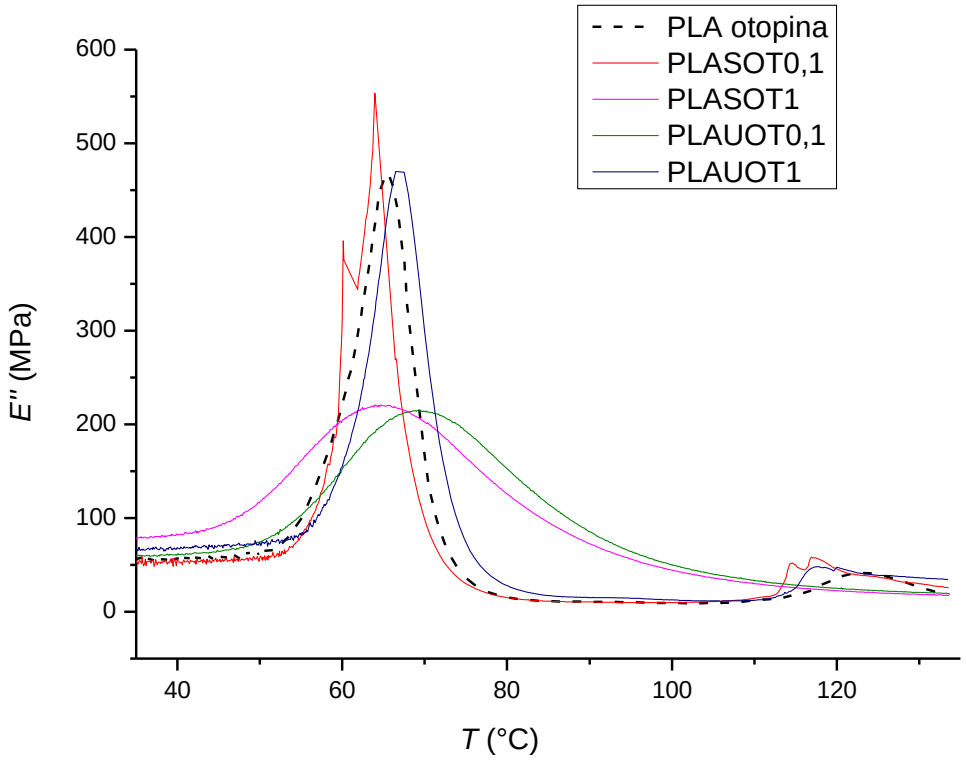
Slika 4.8. Ovisnost modula pohrane o temperaturi za PLA kompozite sa Socal (S) i Solvay (U) punilima iz otopine

Tablica 4.8. Modul pohrane za Solvay (U) i Socal (S) punilo za kompozite pripremljene iz otopine

	E' **(40 °C), MPa**	***E'*** **(*T*$_g$), MPa**	***E'*** **(120 °C), MPa**
PLA OT	2254	816,7 (65,5)	95,9
U OT 0,1	2682	1558 (69,2)	280,7
UOT 1	2633	1113 (66,5)	107,1
S OT 0,1	2035 Ponovljeno mjerenje: 2267	827,3 (64,0) Ponovljeno mjerenje: 796,3 (63,2)	86,72 Ponovljeno mjerenje: 206,8
S OT 1	2639	2200(65,1)	252,5

Iz rezultata dinamičko mehaničke analize kompozita iz otopine vidljivo je kako pri 40 °C svi kompolimeri imaju veći modul pohrane od čistog polilaktida iz otopine, osim PLA SOT 0,1, iz tog je razloga mjerenje za spoemnuti kompozit ponovljeno, a novi rezultati su također dani u tablici 4.8. Ponovljeno mjerenje pokazalo je malo povišenje modula pohrane u odnosu na čisti polimer, dok se modul pohrane pri temperaturi staklišta nije znatno promijenio. Ponovno je dokazano kako dodatak punila povećava nosivost materijala, a time i *E*'. Blaži nagib krivulje modula pohrane kod PLASOT1 i PLAUOT0,1 ukazuje na smanjenu pokretljivost molekula polilaktida zbog prisutnosti punila te time sporije smanjenje modula pohrane s povišenjem temperature. Također, analiza je pokazala kako PLA iz otopine u odnosu na PLA iz Brabender gnjetalice ima veći modul pohrane na početku mjerenja (40 °C) dok pri temperaturi staklastog prijelaza veći iznos modula pohrane ima PLA iz Brabendera (za oko 33 %). Staklište se ne mijenja znatno ovisno o načinu priprave čistog PLA. Dok se kod kompozita sa Socal punilom iz Brabendera uočava povećanje temeprature staklastog prijelaza za oko 10 °C u odnosu na kompozite iz otopine, kompoziti sa Solvay (U) punilom ne pokazuju jasan trend ovisnosti staklišta o načinu priprave.

Na sljedećem setu podataka, slici 4.9. i tablici 4.9. prikazani su moduli gubitka za kompozite pripremljene iz otopine.



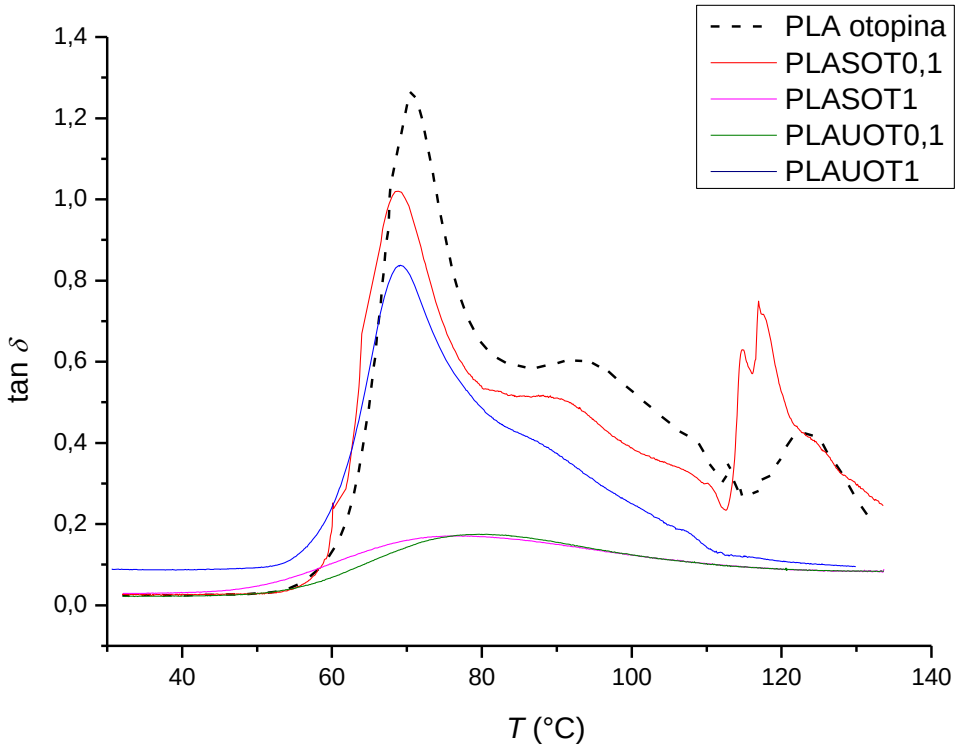
Slika 4.9. Ovisnost modula gubitka o temperaturi za PLA kompozite sa Socal (S) i Solvay (U) punilima iz otopine

Tablica 4.9. Modul gubitka za Socal i Solvay punila za kompozite pripremljene iz otopine

	***E''* (40 °C), MPa**	***E''*(T_g), MPa**	***E''*(120 °C), MPa**
PLA OT	57,5	468,3 (65,5)	34,6
S OT 0,1	55,4 Ponovljeno mjerenje: 197,6	553,3 (64,0) Ponovljeno mjerenje: 337,9 (63,2)	45,8 Ponovljeno mjerenje: 22,4
S OT 1	81,8	220 (65,1)	22,1
U OT 0,1	61,9	214,8 (69,2)	25,1
U OT 1	68,5	469,8 (66,5)	47,3

U usporedbi s čistim polilaktidom (65,5 °C) staklište kompozita iz otopine ne mijenja se znatno (do 2 °C) osim za UOT0,1 koje iznosi 69,2 °C. Prilikom ponovljenog mjerenja za kompozit s 0,1 mas. % Socal punila dobiven je modul gubitka pri 40 °C veći za 72 %, a pri temperaturi staklastog prijelaza manji za 38 % od prvog mjerenja. Tempretaura staklastog prijelaza se kod ponovljenog mjerenja nije znatno promijenila, na grafu je prikazan rezultat prvog mjerenja.

Na slici 4.10. i tablici 4.10. prikazani su rezultati dobiveni za tangens kuta faznog pomaka kompozita PLA sa Socal i Solvay punilima pripremljenih iz otopine.



Slika 4.10. Ovisnost tangensa kuta faznog pomaka o temperaturi za PLA kompozite sa Socal (S) i Solvay (U) punilima iz otopine

Tablica 4.10. Tan delta gubitka za Socal i Solvay punila za kompozite pripremljene iz otopine

	Tan δ (40 °C)	**Tan δ (T_g)**	**Tan δ (120 °C)**	**Max krivulje**
PLA OT	0,02551	0,5734 (65,5)	0,3608	1,2680 (70,6)
U OT 0,1	0,02307	0,1379 (69,2)	0,0894	0,1747 (80,6)
U OT 1	0,02601	0,4223 (66,5)	0,4418	0,9367 (71,8)
S OT 0,1	0,2723 Ponovljeno mjerenje: 0,08716	0,6688 (64,0) Ponovljeno mjerenje: 0,4243 (63,2)	0,5275 Ponovljeno mjerenje: 0,1084	1,0200 (68,9) Ponovljeno mjerenje: 0,8376 (69,1)
S OT 1	0,03099	0,1363 (65,1)	0,0877	0,1711 (75,7)

Iz slike 4.10. vidljivo je da se maksimum krivulje tangensa kuta gubitka smanjuje za sve udjele punila u odnosu na čisti polilaktid. Također, pri temperaturi staklastog prijelaza iznosi tan δ se smanjuju u odnosu na čisti PLA.

Tablica 4.11. Temperature staklastog prijelaza za Socal i Solvay punila za kompozite pripremljene iz otopine

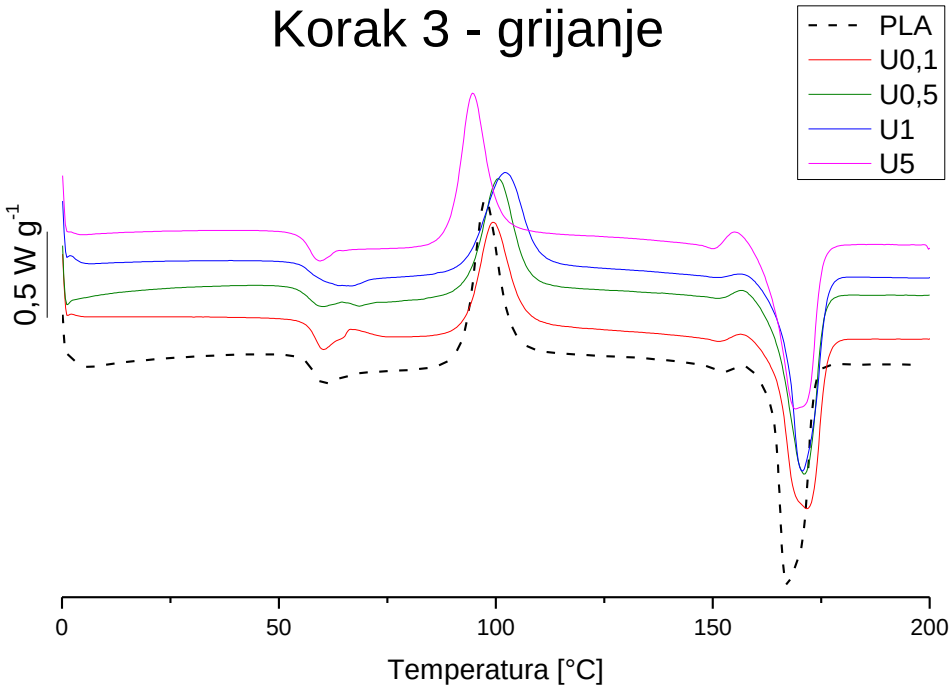
Uzorak	T_g (°C)
PLA iz otopine	65,5
S OT 0,1	64,0 (63,2)
S OT 1	65,1
U OT 0,1	69,2
U OT 1	66,5

Dinamičko mehaničkom analizom utvrđena su osnovne viskoelastične funkcije kako čistog polilaktida, tako i kompozita sa Solvay i Socal punilima. Dobiveni su grafovi ovisnosti modula pohrane, *E'*, modula gubitka, *E''*, i tangensa kuta gubitka, tan δ, o temperaturi. Moduli pohrane se u pravilu povećaju za sve dodane udjele punila što ukazuje na veću sposobnost nosivosti materijala dodatkom punila u polimernu matricu. Iznimka su kompoziti s 1 mas. % Socal punila iz Brabender serije te 0,1 mas. % Socal punila pripremljenog iz otopine. Staklište se, u odnosu na čisti PLA, također pomiče prema višim temperaturama za sve kompozite pripremljene u Brabender gnjetalici te za kompozite sa Solvay punilom iz otopine. Kompoziti iz otopine sa Socal punilom staklasti prijelaz potižu pri temperaturama neznatno manjim od staklišta čistog polilaktida. Moduli gubitka pri staklastom prijelazu u načelu su veći od *E''* čistog polilaktida kod kompozita iz Brabender serije osim kod PLAS 0,1 i PLA U1, dok su ti isti kompoziti, samo pripremljeni iz otopine, pokazali veće module gubitka u odnosu na čisti PLA, za razliku od ostalih kompozita iz otopine čiji su moduli pohrane bili manji od čistog polilaktida. Tangens kuta gubitka smanjio se u odnosu na čisti PLA za sve dodane udjele punila. Način priprave čistog kompozita nije utjecao na staklište, te se ono neznatno promijenilo. Veći modul pohrane (10 %) pokazao je PLA iz otopine u odnosu na PLA iz Brabendera, dok je veći modul gubitka (20 %) imao polilaktid iz Brabender serije.

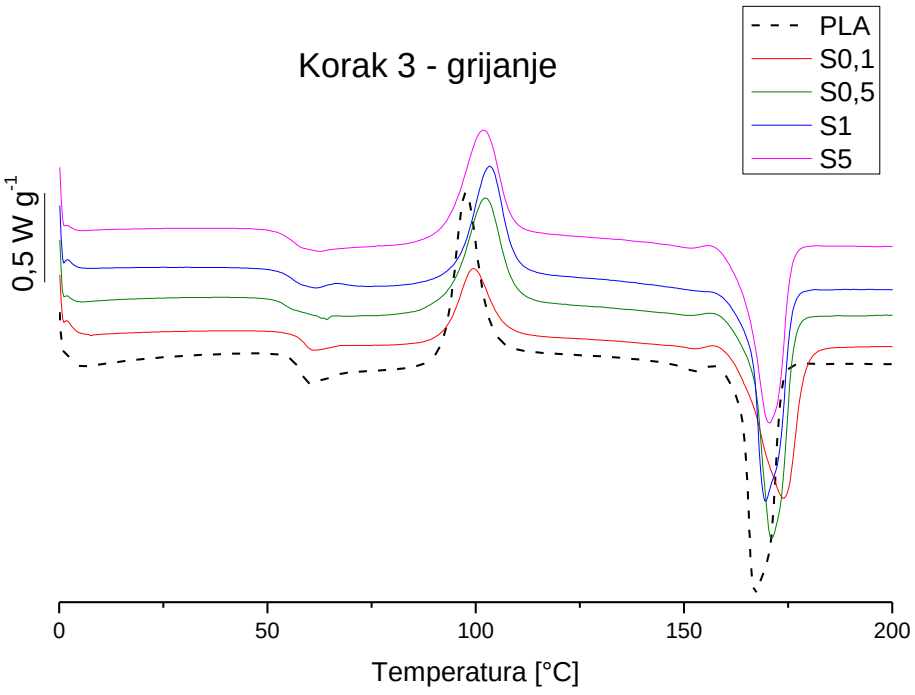
4.2. Diferencijalno pretražna kalorimetrija

Analiza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom provedena je u 8 koraka: hlađenje uzorka na 0 °C, održavanje uzorka na 0 °C 2 minute, grijanje uzorka brzinom od 10 °C/min do 200 °C, održavanje uzorka 2 min na 200 °C, hlađenje uzorka brzinom od 10 °C/min do 0 °C, održavanje uzorka na 0 °C te ponovno grijanje brzinom od 10 °C/min do 200 °C. Iz dobivenih krivulja određene su temperature staklastih prijelaza, entalpije kristalizacije i taljenja kristala te temperature na kojima su se spomenuti fazni prijelazi odvijali. Analiza je provedena na čistom polilaktidu te na kompozitima s 0,1, 0,5, 1 i 5 mas. % Socal i Solvay punila iz Brabender serije te na čistom polilaktidu, kompozitima s 0,1 i 1 mas. % oba punila

pripremljenima iz otopine. Na slici 4.11. i 4.12. prikazane su krivulje 3. koraka analize (grijanje od 0 do 200 °C) kompozita sa Solvay i Socal punilima.

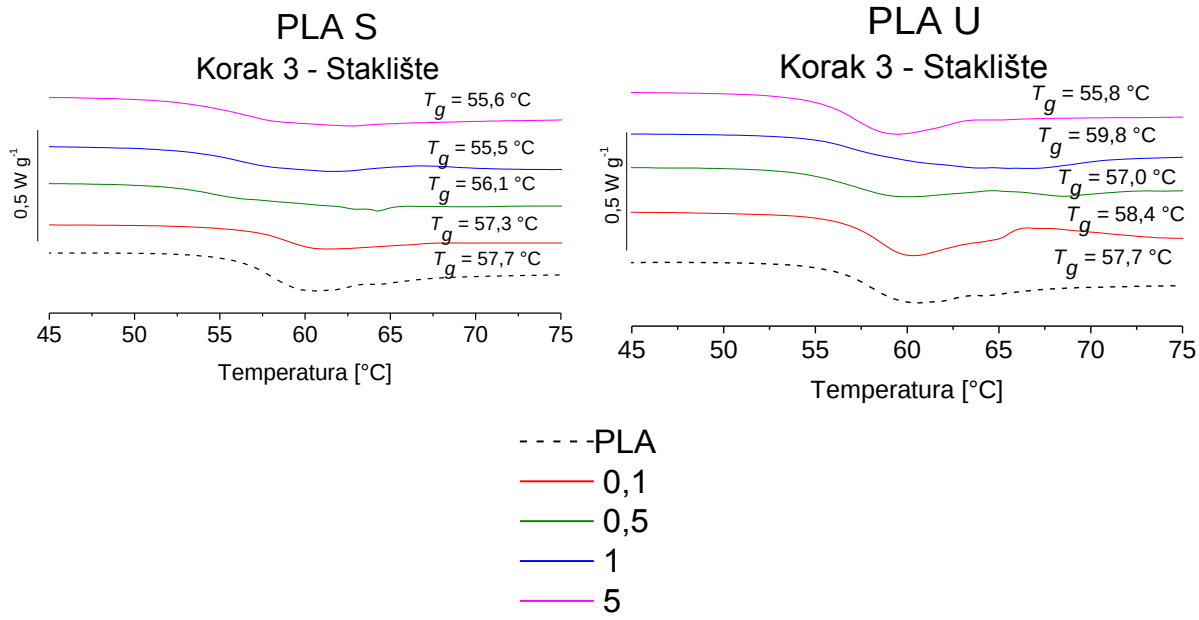


Slika 4.11. Treći korak DSC analize za kompozit sa Solvay (U) punilom iz Brabender serije



Slika 4.12. Treći korak DSC analize za kompozit sa Socal (S) punilom iz Brabender serije

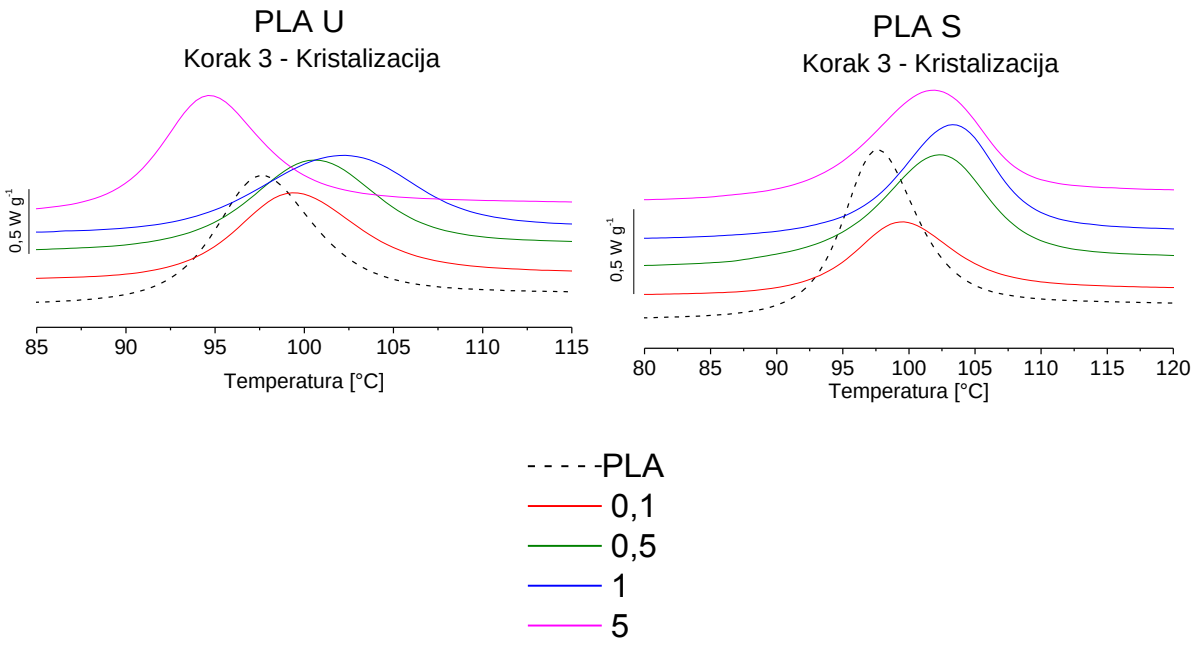
Na krivulji prvog zagrijavanja od 0 do 200 °C za čisti polilaktid i kompozite s oba punila mogu se uočiti tri fazna prijelaza: staklasti prijelaz (oko 57 °C), kristalizacija (oko 100 °C) te taljenje (oko 170 °C). Na sljedećim slikama (4.13., 4.14., 4.15.) uvećani su fazni prijelazi te u tablicama (4.12.,4.13.) dane odgovarajuće vrijednosti entalpije kristalizacije i taljenja i njihove pripadajuće temperature.



Slika 4.13. Staklište za vrijeme prvog grijanja čistog PLA i kompozita sa Socal (S) i Solvay (U) punilima

Iz slike 4.13. vidljivo je da je staklište čistog polilaktida na 57,7 °C. Dodatkom punila u polimernu matericu staklište se neznatno mijenja u rasponu +/- 2 °C. Iz navedenog se može uočiti kako dodatak punila, prema DSC-u, ne ometa znatno kretanje molekula polimerne matrice. Prilikom drugog grijanja u materijalu nema zaostalog naprezanja te su rezultati pouzdaniji za određivanje odnosa punilo - polimerna matrica te će se za daljnju raspravu uzimati vrijednosti dobivene prilikom tog drugog zagrijavanja.

Na slici 4.14. pobliže su prikazani vrhovi kristalizacije do kojih je došlo prilikom prvog grijanja, a u tablici 4.12. pripadajuće entalpije kristalizacije te temperature vrhova krivulja kristalizacije čistog polilaktida i kompozita s punilima.

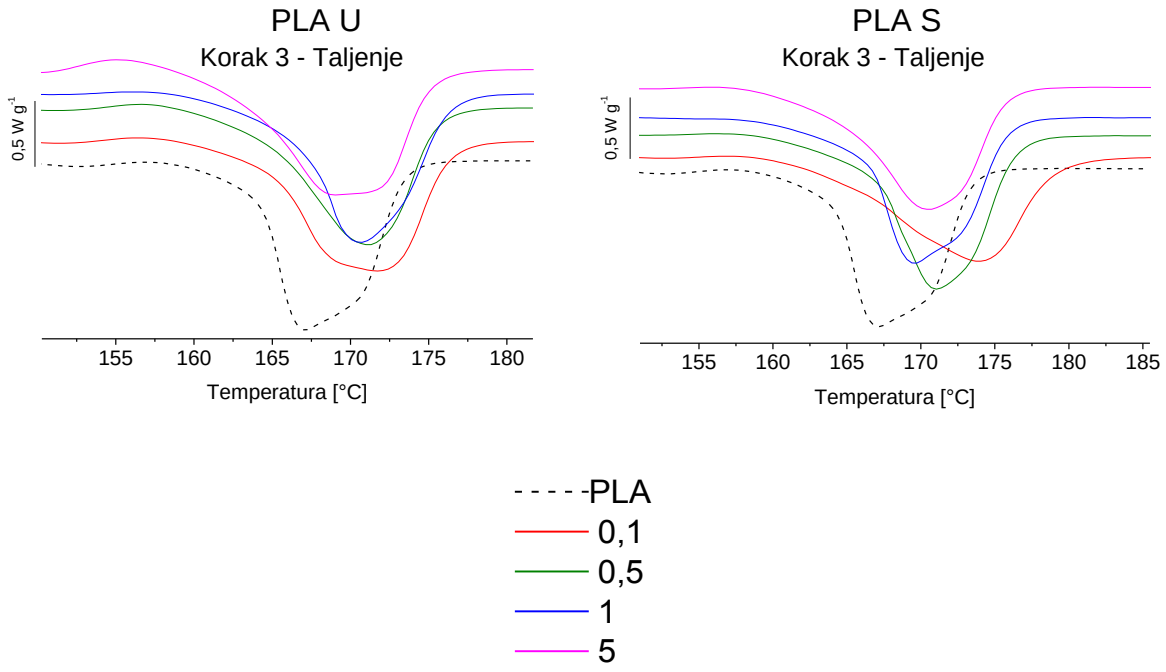


Slika 4.14. Kristalizacija za vrijeme prvog grijanja čistog PLA i kompozita sa Socal (S) i Solvay (U) punilima

Tablica. 4.12. Entalpije i temperature vrhova kristalizacije prvog grijanja

Uzorak	H_c, J g^{-1}	***T* (max), °C**	**Uzorak**	H_c, J g^{-1}	***T* (max), °C**
PLA	62,9	97,7	**PLA**	62,9	97,7
PLAU0,1	46,7	99,5	**PLAS0,1**	33,0	99,4
PLAU0,5	53,1	100,6	**PLAS0,5**	36,1	102,4
PLAU1	52,5	102,1	**PLAS1**	49,9	103,3
PLAU5	58,1	94,6	**PLAS5**	52,5	101,8

Kod zagrijavanja čistog polilaktida do kristalizacije dolazi pri temperaturi 97,7 °C dok se za kompozite s oba punila kristalizacija odvija pri višim temperaturama, osim kod PLA U5 (94,6 °C). Prilikom analize kompozita sa Socal i Solvay punilom primijećen je trend povišenja temperature pri kojoj se odvija kristalizacija s povećanjem koncetracije punila osim za najveći udio (5 mas. %) pri kojem se kristalizacija odvija pri nešto nižim temperaturama (Socal 101, 8 °C, a Solvay 94,6 °C). Pomak prema višim temperaturama ukazuje na otežanu kristalizaciju prilikom dodatka punila u polimernu matricu jer je potrebno više energije kako bi nastali kristali. Oblik krivulja kristalizacije širi je kod kompozita od krivulja čistog polilaktida, a entalpije kristalizacije su manje nego za čisti PLA, kod Solvay punila 3 - 25 % u odnosu na čisti PLA, a kod Socal 12 – 48 %.



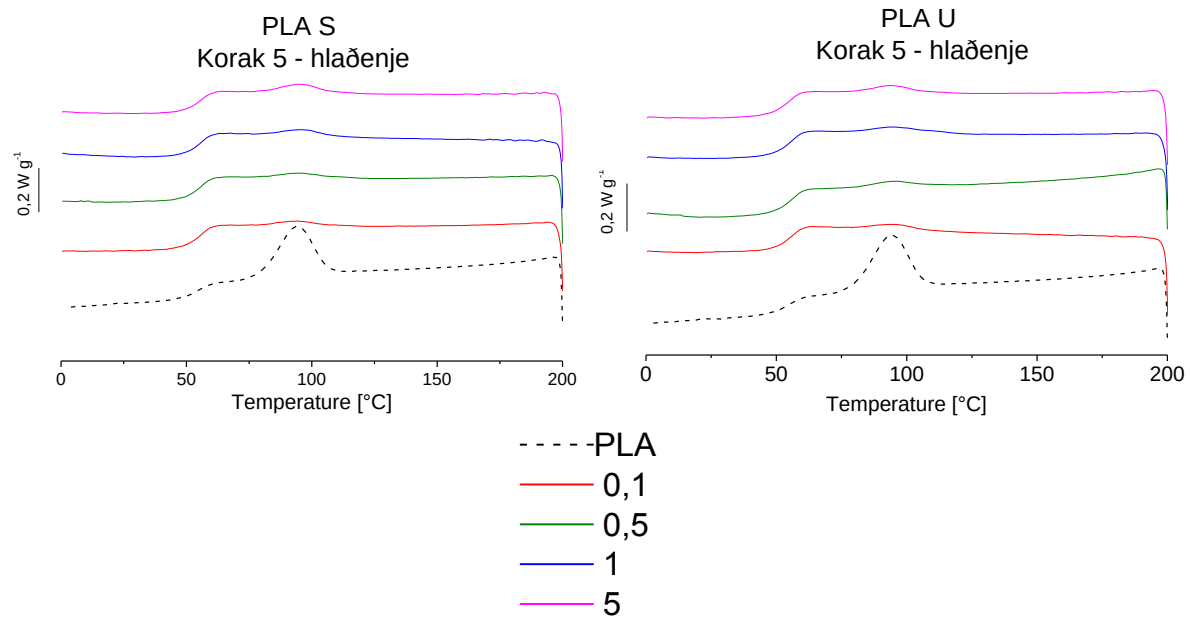
Slika 4.15. Krivulje tališta za vrijeme prvog grijanja čistog PLA i kompozita sa Socal (S) i Solvay (U) punilima

Tablica. 4.13. Entalpije i temperature vrhova taljenja prvog grijanja

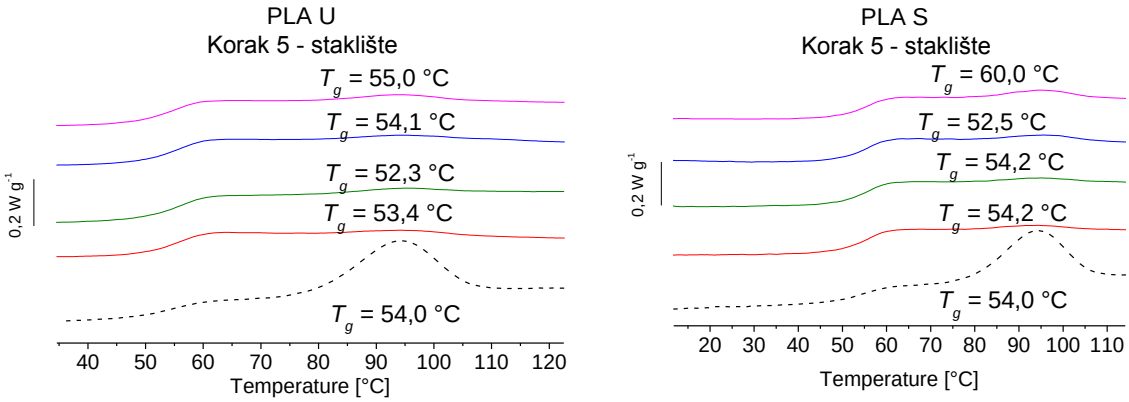
Uzorak	H_m, J g^{-1}	***T* (max), °C**	**Uzorak**	H_m, J g^{-1}	***T* (max), °C**
PLA	-54,1	167,1	**PLA**	-54,1	167,1
PLAU0,1	-51,9	171,7	**PLAS0,1**	-51,3	173,9
PLAU0,5	-47,7	171,2	**PLAS0,5**	-54,9	171,0
PLAU1	-50,7	170,6	**PLAS1**	-55,5	169,6
PLAU5	-51,6	169,0	**PLAS5**	-49,5	170,6

Temperature taljenja također se malo pomiču prema višim temperaturama (2-6 °C) za kompozite u usporedbi s čistim polilaktidom. Iz tablice 4.13. se vidi kako su entalpije sličnog iznosa kao entalpija taljenja čistog PLA.

Daljnji korak uključivao je hlađenje od 200° do 0 °C (slika 4.16.) koje se odvijalo nakon prvog grijanja materijala i zadržavanja na 200 °C 2 minute. Pritom su promatrani fazni prijelazi: staklište te kristalizacija (slika 4.17.) čije su entalpije dane tablici 4.14.



Slika 4.16. Krivulje hlađenja nakon prvog grijanja čistog PLA i kompozita sa Socal (S) i Solvay (U) punilima



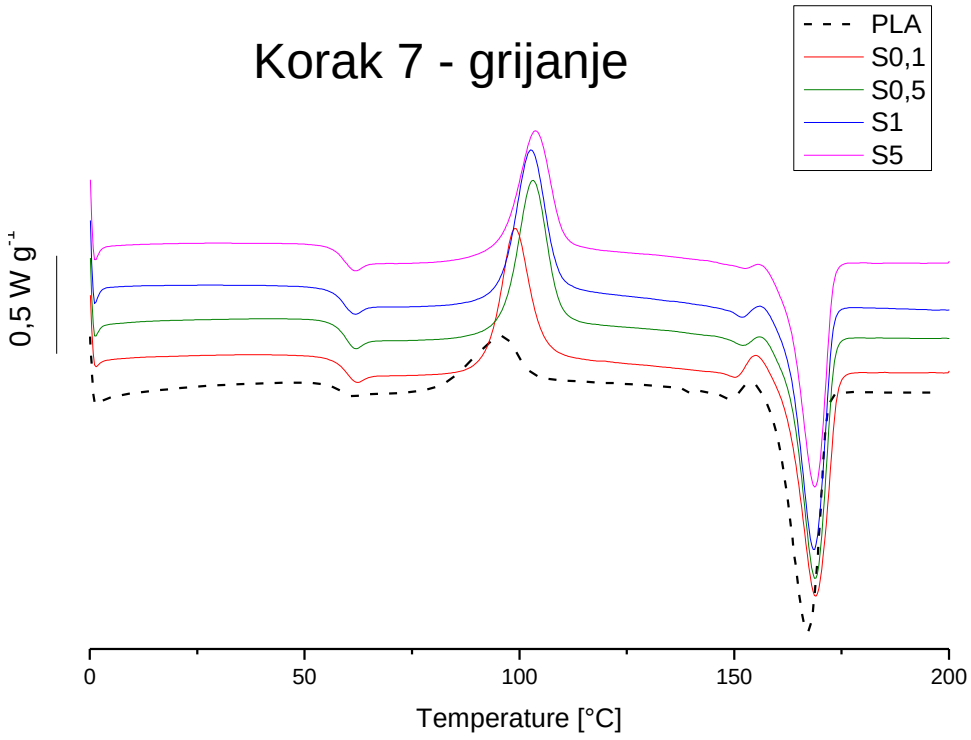
Slika 4.17. Staklište tijekom hlađenja čistog PLA i kompozita sa Socal (S) i Solvay (U) punilima

Tablica. 4.14. Entalpije i temperature vrhova kristalizacije prilikom hlađenja

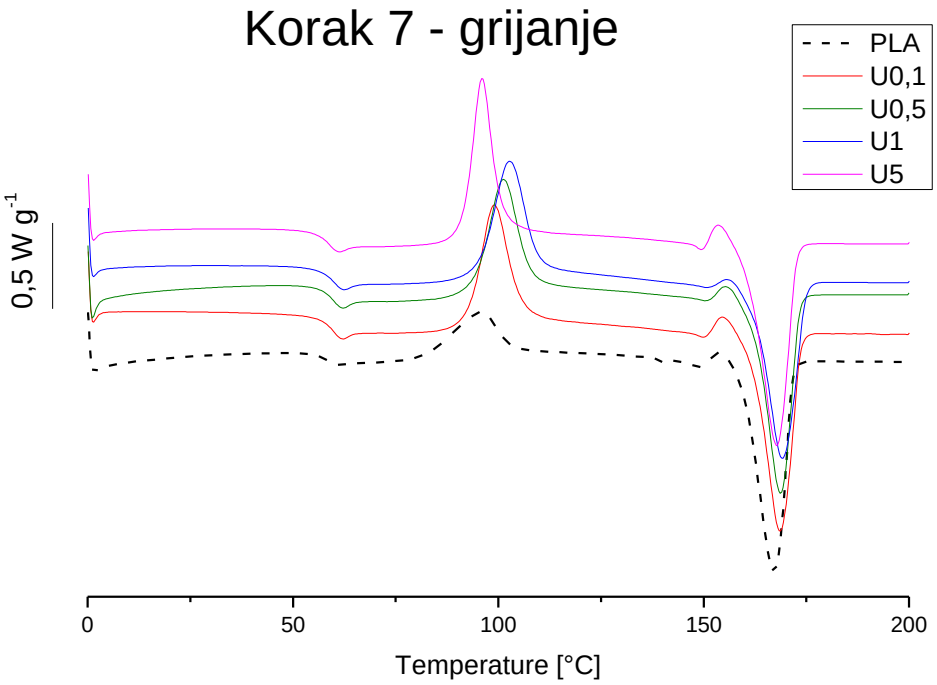
Uzorak	***H*c, J g^{-1}**	***T* (max), °C**	**Uzorak**	***H*c, J g^{-1}**	***T* (max), °C**
PLA	18,6	94,2	**PLA**	18,6	94,2
PLAU0,1	1,8	94,8	**PLAS0,1**	1,3	94,4
PLAU0,5	1,9	94,7	**PLAS0,5**	1,9	96,1
PLAU1	3,0	95,0	**PLAS1**	2,5	95,6
PLAU5	2,9	94,1	**PLAS5**	4,1	95,3

Kod koraka hlađenja, kao i kod prvog grijanja nema znatne razlike u temperaturi staklastog prijelaza kod kompozita, bez obzira na punilo i njegovu koncetraciju. Tijekom hlađenja do 0 °C zamjećeni su manji vrhovi kristalizacije kod oba punila na temperaturi vrlo bliskoj temperaturi kristalizacije čistog polilaktida čije su entalpije dane u tablici 4.14. Njihovi su iznosi vrlo mali u odnosu na čisti PLA (oko 90 % manji) što ukazuje da punilo znatno ometa hladnu kristalizaciju.

Nakon hlađenja do 0 °C i zadržavanja 2 min na toj temperaturi, slijedilo je ponovno grijanje do 200 °C. Na slikama 4.18. i 4.19. prikazane su dobivene krivulje drugog grijanja, odnosno 7. koraka analize. Primjećuju se ponovno tri prijelaza kao i kod prvog grijanja, staklište, kristalizacija te taljenje.

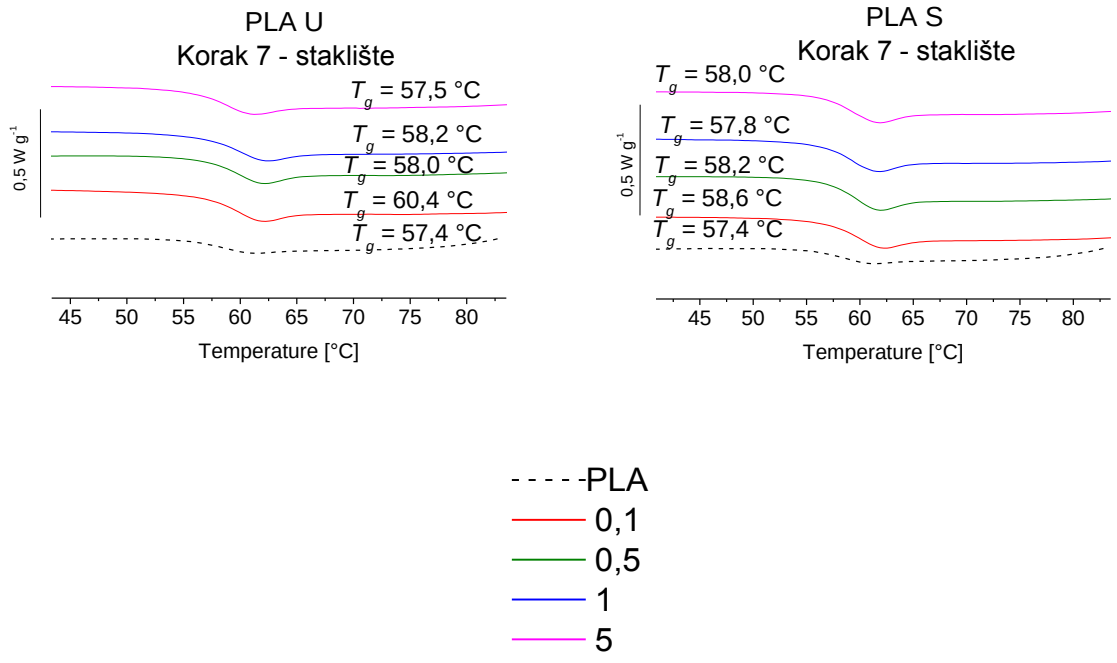


Slika 4.18. Krivulje drugog grijanja čistog PLA i kompozita sa Socal punilom



Slika 4.19. Krivulje drugog grijanja čistog PLA i kompozita sa Solvay punilom

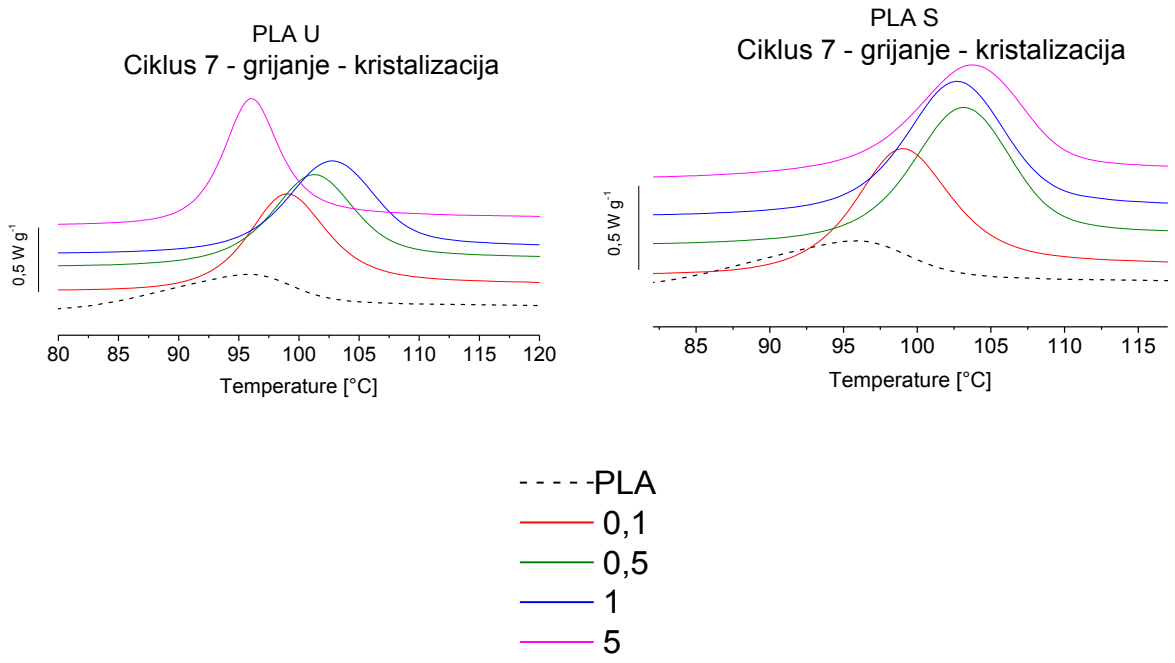
Nadalje, na slici 4.20. pobliže je prikazan staklasti prijelaz kod kompozita s oba punila i čistim polilaktidom.



Slika 4.20. Stakliste čistog PLA i kompozita sa Socal (S) i Solvay (U) punilom prilikom drugog grijanja

Iz slike 4.20. se može primijetiti kako se sva staklišta, neovisno o punilu i njegovom udjelu, nalaze u blizini staklišta čistog polilaktida što ukazuje da dodatak punila nema značajan utjecaj na staklasti prijelaz.

Pobliži prikaz vrha kristalizacije za vrijeme drugog zagrijavanja prikazan je na slici 4.21., a entalpije kristalizacije kao i temperature pri kojima krivulja kristalizacije postiže maksimum dane su u tablici 4.15.



Slika 4.21. Krivulje kristalizacije drugog grijanja za čisti polilaktid i kompozite sa Socal i Solvay punilom

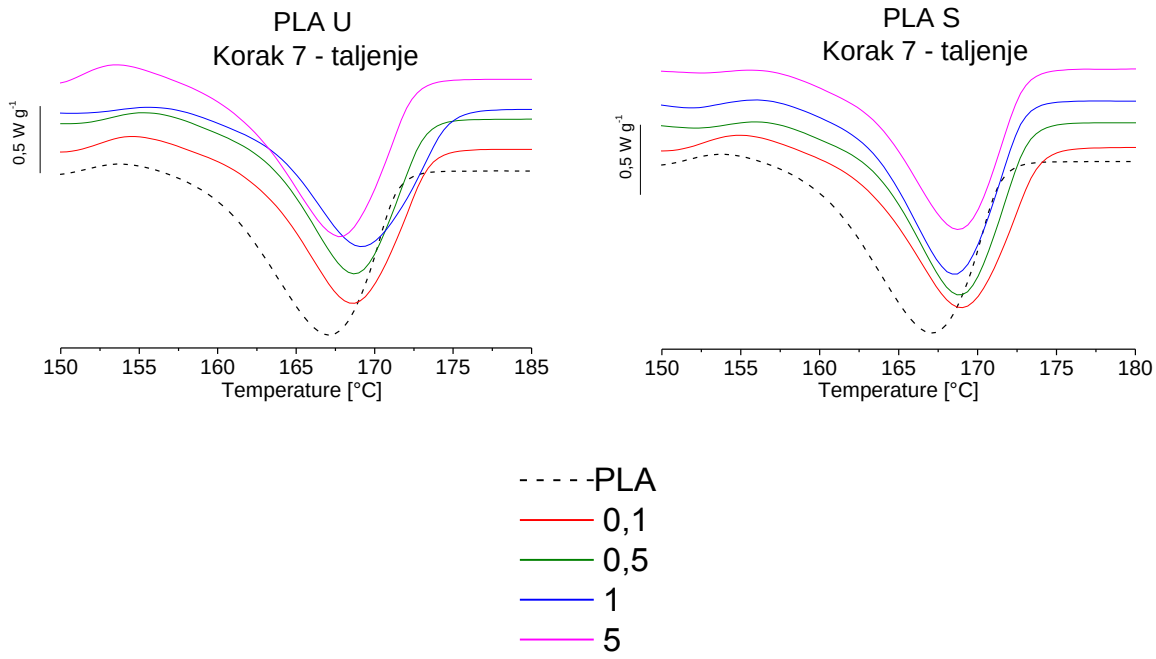
Tablica 4.15. Entalpije kristalizacije i temperature vrhova krivulja kristalizacije za vrijeme drugog grijanja

Uzorak	H_c, J g^{-1}	T **(max), °C**	**Uzorak**	H_c, J g^{-1}	T **(max), °C**
PLA	26,6	95,9	**PLA**	26,6	95,9
PLAU0,1	52,7	99,1	**PLAS0,1**	55,5	99,1
PLAU0,5	50,5	101,2	**PLAS0,5**	58,9	103,3
PLAU1	51,8	102,8	**PLAS1**	54,9	102,6
PLAU5	54,2	96,1	**PLAS5**	51,8	103,8

Slično kao i u prvom grijanju, za sve kompozite maksimum vrha kristalizacije pomaknut je prema višim temperaturama od temperature kristalizacije čistog PLA budući da punilo ometa sposobnost polimera da kristalizira i potrebno je više energije. Entalpije kristalizacije su također veće, kod svih kompozita za oko 50 % u odnosu na materijal bez dodanog punila,

što se može objasniti već postojećim kristalima iz hladne kristalizacije kod čistog polilaktida, (gdje je njegova entalpija kristalizacije iznosila 18,6 J/g, a ostalih kompozita oko 2 J/g).

Za vrijeme drugog grijanja opaženi su i vrhovi taljenja čiji se uvećan prikaz može vidjeti na slici 4.22., dok se odgovarajuće entalpije taljenja i pripadajuće temperature maksimuma krivulji nalaze u tablici 4.16.



Slika 4.22. Krivulje taljenja za vrijeme drugog grijanja za čisti PLA i kompozite s punilima Solvay (U) i Socal (S)

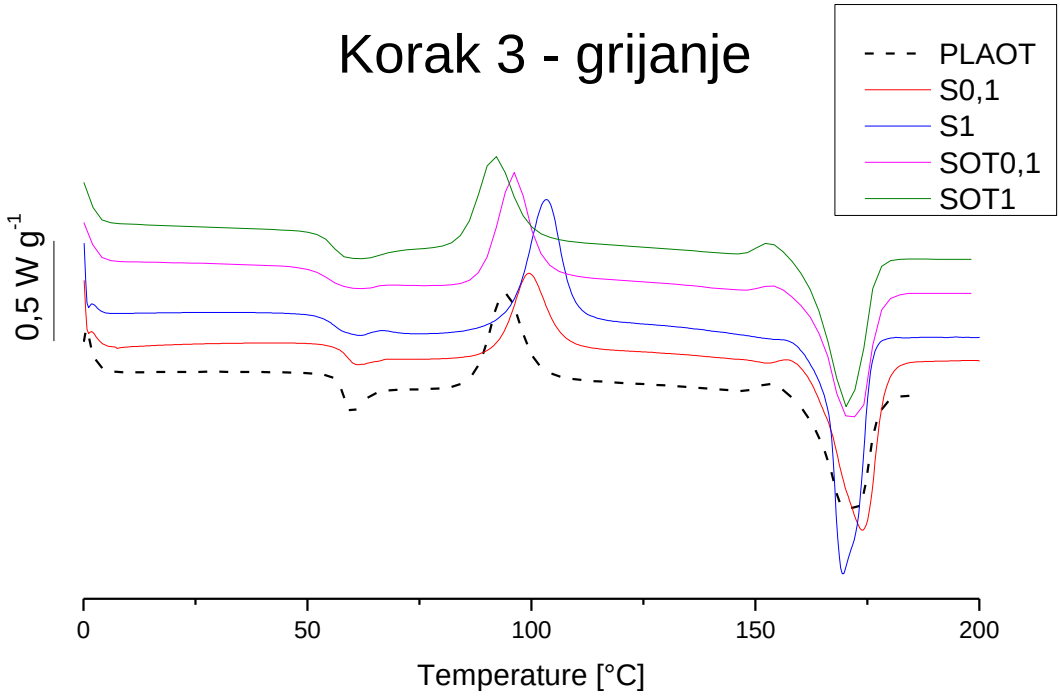
Tablica 4.16. Entalpije taljenja i temperature vrhova krivulja tališta za vrijeme drugog grijanja

Uzorak	H_m, J g^{-1}	***T* (max), °C**	**Uzorak**	H_m, J g^{-1}	***T* (max), °C**
PLA	-54,5	167,1	**PLA**	-54,5	167,1
PLAU0,1	-51,1	168,6	**PLAS0,1**	-51,4	169,0
PLAU0,5	-48,6	168,6	**PLAS0,5**	-51,9	168,9
PLAU1	-49,7	169,2	**PLAS1**	-50,9	168,6
PLAU5	-52,3	167,9	**PLAS5**	-49,1	168,7

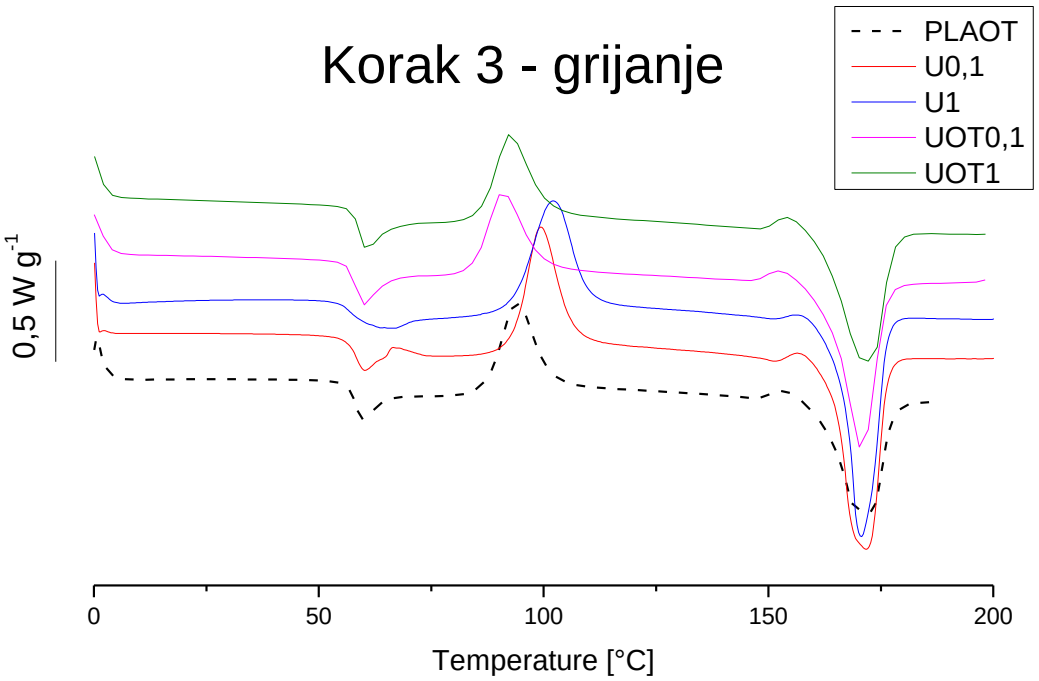
Temperatura tališta čistog polilaktida iznosi 167,1 °C dok se vrhovi krivulje taljenja za kompozite neznatno pomiču ka višim temperaturama, za 1-2 °C. Iz entalpija taljenja uočljivo je da su one za kompozite bliske vrijednostima entalpije taljenja čistog polilaktida. Također, uočljivo je kako je entalpija kristalizacije čistog PLA približno dva puta manja od entalpije kristalizacije kompozita (tablica 4.15.), međutim PLA kristalizira i prilikom hlađenja (tablica 4.14.) pa kada se zbroje vrijednosti entalpija te dvije kristalizacije dobije se vrijednost iznosa bliža zabilježenoj vrijednosti u procesu taljenja.

Kompoziti iz otopine

Na isti način na koji su se analizirali uzorci iz Brabender serije, analizirali su se i kompoziti pripremljeni iz otopine. Tako su na slikama 4.23. i 4.24. prikazane krivulje prvog grijanja od 0° do 200 °C za čisti polilaktid pripremljen iz otopine, kao i za kompozite s 0,1 i 1 mas. % Socal i Solvay punila uspoređene s krivuljama kompozita s jednakim udjelima punila pripremljenima u Brabender gnjetalici.

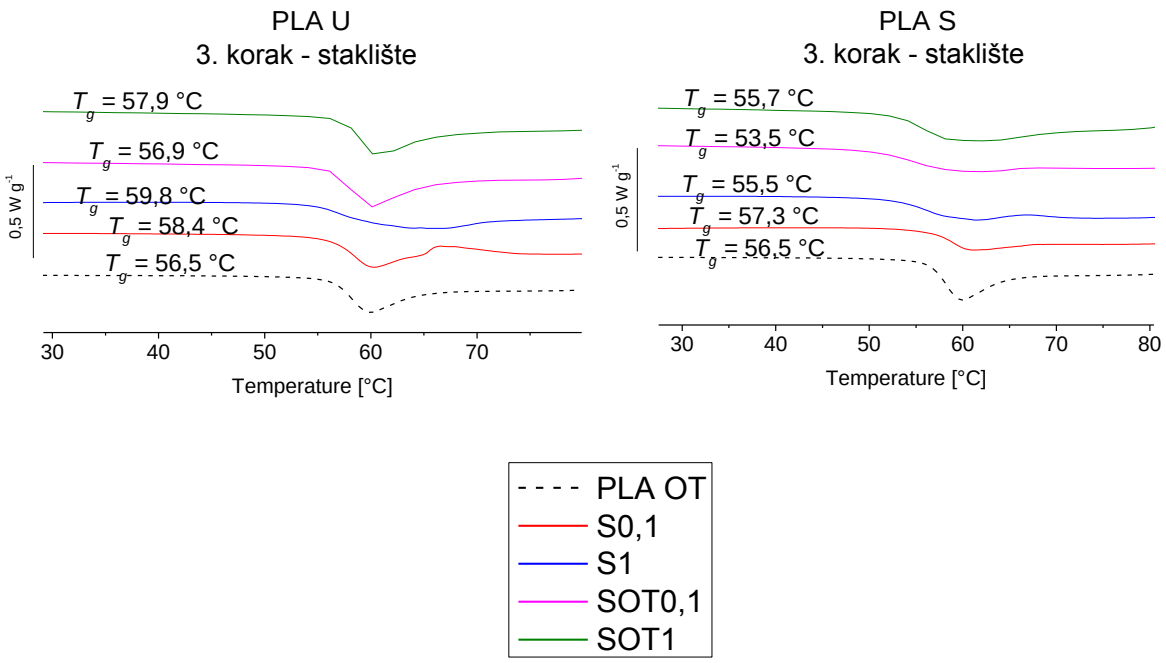


Slika 4.23. Treći korak DSC anlize za kompozit za Socal punilom iz otopine i iz Brabender serije



Slika 4.24. Treći korak DSC analize za kompozit sa Solvay (U) punilom iz Brabender serije i iz otopine

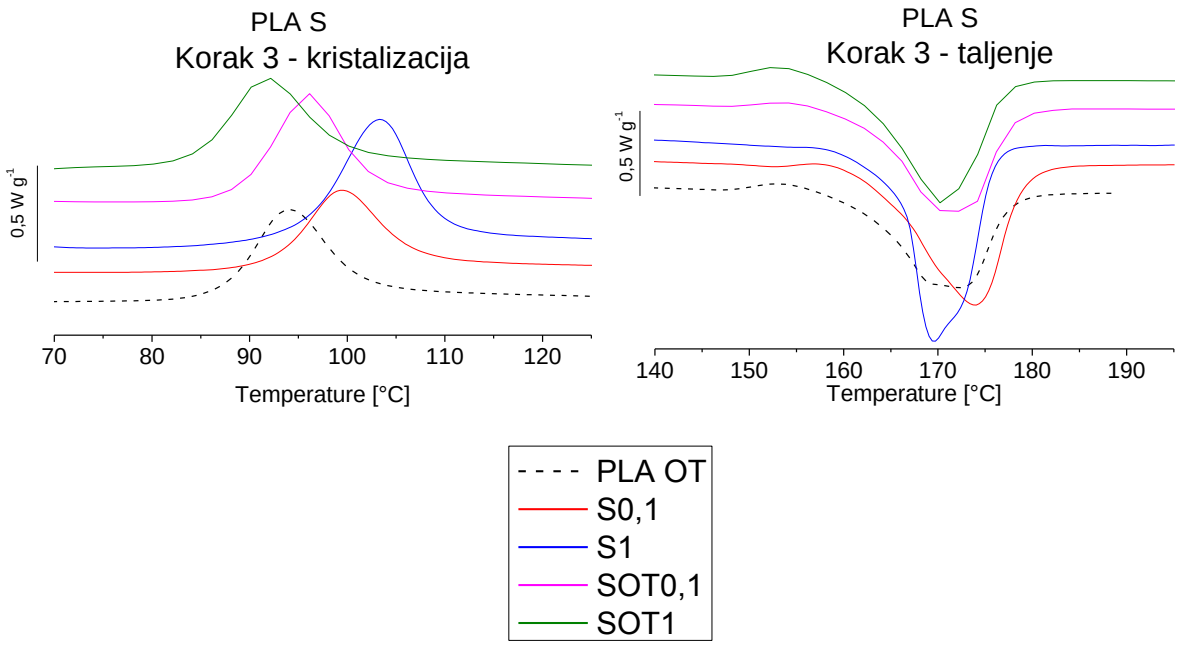
Kao i kod kompozita iz Brabender serije primjećena su tri fazna prijelaza: staklište, kristalizacija i taljenje. Prvim grijanjem uklanjaju se moguća zaostala naprezanja u materijalu nastala prethodnom toplinskom obradom. Na slici 4.25. pobliže je prikazan staklasti prijelaz za polilaktid iz otopine kao i za kompozite s 0,1 i 1 mas. % oba punila iz otopine i iz Brabendera.



Slika 4.25. Staklište čistog PLA i kompozita sa Socal (S) i Solvay (U) punilom prilikom prvog grijanja

Iz slike 4.25. vidljivo je kako se prilikom prvog grijanja kod kompozita sa Solvay (U) punilom iz otopine staklište zanemarivo promijenilo dok se kod Socal (S) punila pomaklo ka nešto nižim temperaturama (do 3 °C). Čistom polilaktidu se staklište neznatno promijenilo (1 °C) s promjenom načina priprave, a slično se može primjetiti i uspoređujući kompozite s istim udjelom punila a različitim načinom priprave (2 °C razlike kod U i 4 °C kod S punila).

Sljedeći set podataka, slika 4.26. i tablica 4.17., prikazuje pobliže krivulju kristalizacije odnosno taljenja te njihove entalpije kao i pripadajuće temperature faznog prijelaza čistog polilaktida te kompozita sa Socal punilom iz otopine i Brabender gnjetalice. Isto je prikazano za Solvay punilo slikom 4.27. te tablicom 4.18. u nastavku.

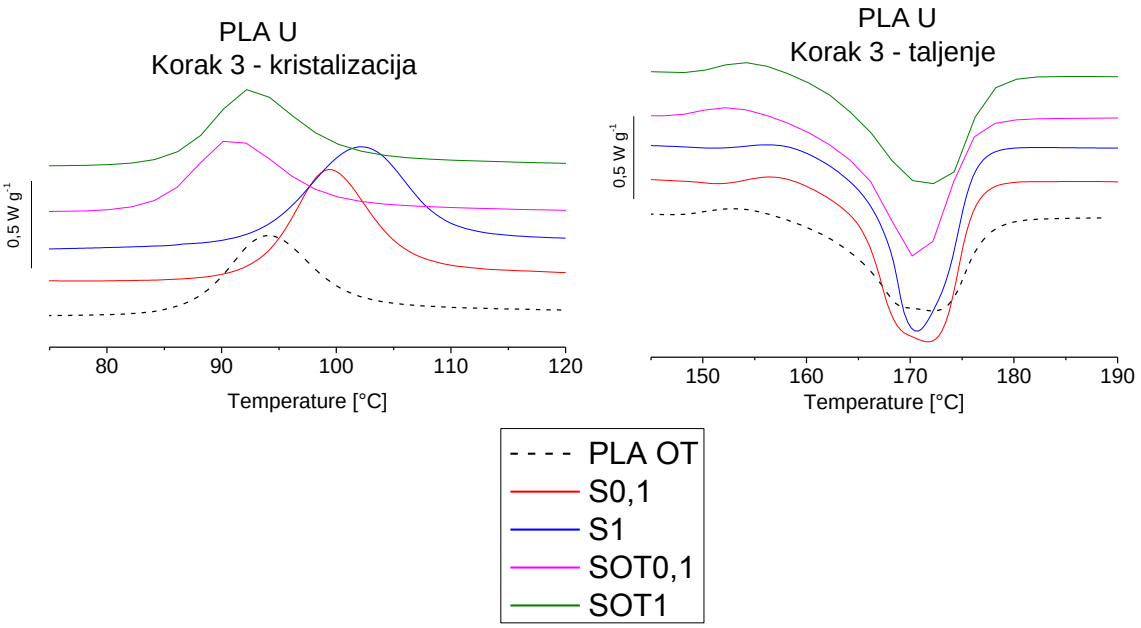


Slika 4.26. Krivulje kristalizacije i taljenja čistog PLA iz otopine i kompozita sa Socal (S) punilom iz otopine i iz Brabender serije

Tablica 4.17. Entalpije kristalizacije i temperature vrhova kristalizacija čistog PLA iz otopine i kompozita sa Socal (S) punilom iz otopine i iz Brabender serije

Uzorak	H_c, J g^{-1}	T (max), °C	H_m, J g^{-1}	T (max), °C
PLAOT	36,7	94,1	-38,4	172,3
PLAS0,1	33,0	99,4	-51,3	173,9
PLAS1	49,9	103,3	-55,5	169,6
PLASOT0,1	39,0	96,1	-41,4	172,4
PLASOT1	37,1	91,8	-43,2	170,4

Iz slike 4.26. vidljivo je rasipanje maskimuma krivulje kristalizacije, odnosno kod kompozita iz otopine ono je na višoj temperaturi za 0,1 mas. % a na nižoj za 1 mas. % Socal punila dok je kod kompozita iz Brabendera povišenje temperature kristalizacije pratilo povećanje količine dodanog punila. Slično je i kod temperatura tališta, rasipanje oko vrijednosti temperature tališta čistog polilaktida je u rasponu 1 – 3 °C. Entalpije kristalizacije su neznatno veće kod kompozita iz otopine od entalpije kristalizacije čistog polilaktida dok se kod entalpije taljenja može primjetiti linearno povećanje vrijednosti koje prati povećanje udjela punila od oko 10 %, slično kao i kod kompozita iz Brabender serije gdje to povećanje iznosi 25 – 30 %.



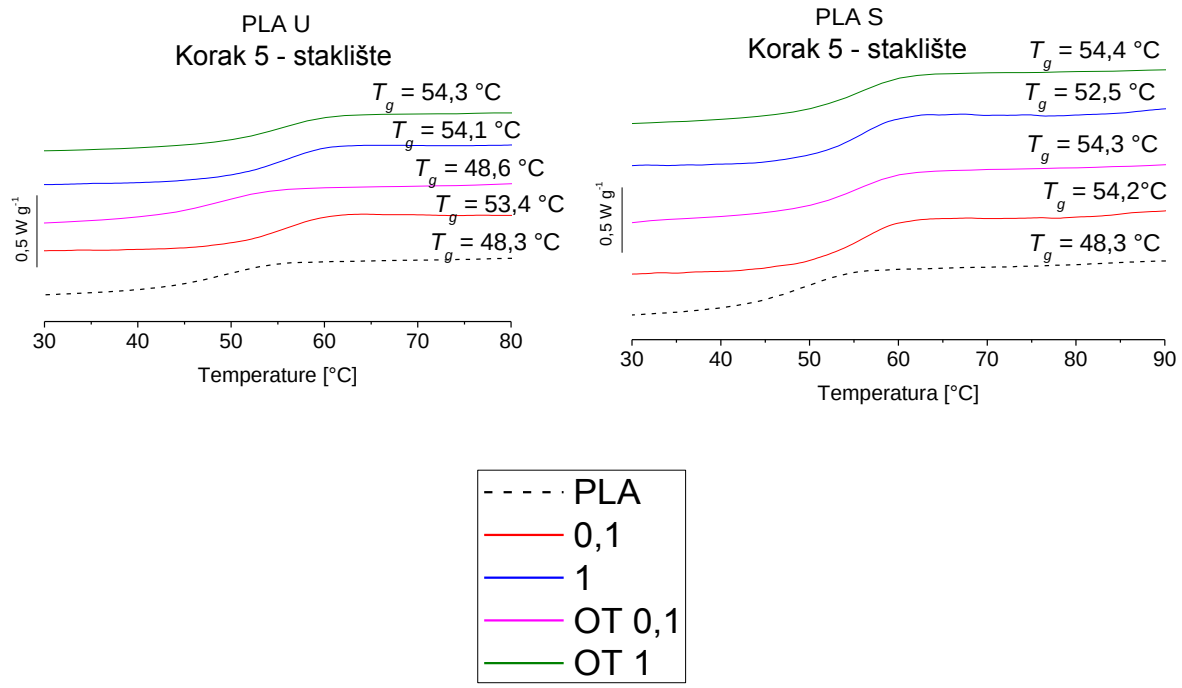
Slika 4.27. Krivulje kristalizacije i taljenja čistog PLA iz otopine i kompozita sa Solvay (U) punilom iz otopine i iz Brabender serije

Tablica 4.18. Entalpije kristalizacije i temperature vrhova kristalizacija čistog PLA iz otopine i kompozita sa Solvay (U) punilom iz otopine i iz Brabender serije

Uzorak	H_c, J g^{-1}	T **(max), °C**	H_m, J g^{-1}	T **(max), °C**
PLA	36,7	94,1	-38,4	172,3
PLAU0,1	46,7	99,5	-51,9	171,7
PLAU1	52,5	102,1	-50,7	170,6
PLAUOT0,1	30,9	91,0	-47,3	170,7
PLAUOT1	35,9	92,5	-43,2	171,9

Dodatkom Solvay punila u polimernu matricu primjećeno je sniženje temperature kristalizacije i smanjene entalpije kristalizacije kod kompozita pripremljenih iz otopine u odnosu na čisti polilaktid, a u odnosu na vrijednosti kompozita pripremljenih u Brabender gnjetalici vrijednosti entalpija niže su za oko 30 % iznosa entalpija kompozita iz otopine. Entalpije taljenja kompozita iz otopine s druge strane prate trend kompozita iz gnjetalice, tj. većeg su iznosa od entalpije taljenja čistog PLA za oko 15 % dok je kod kompozita to povećanje iznosi oko 35 %.

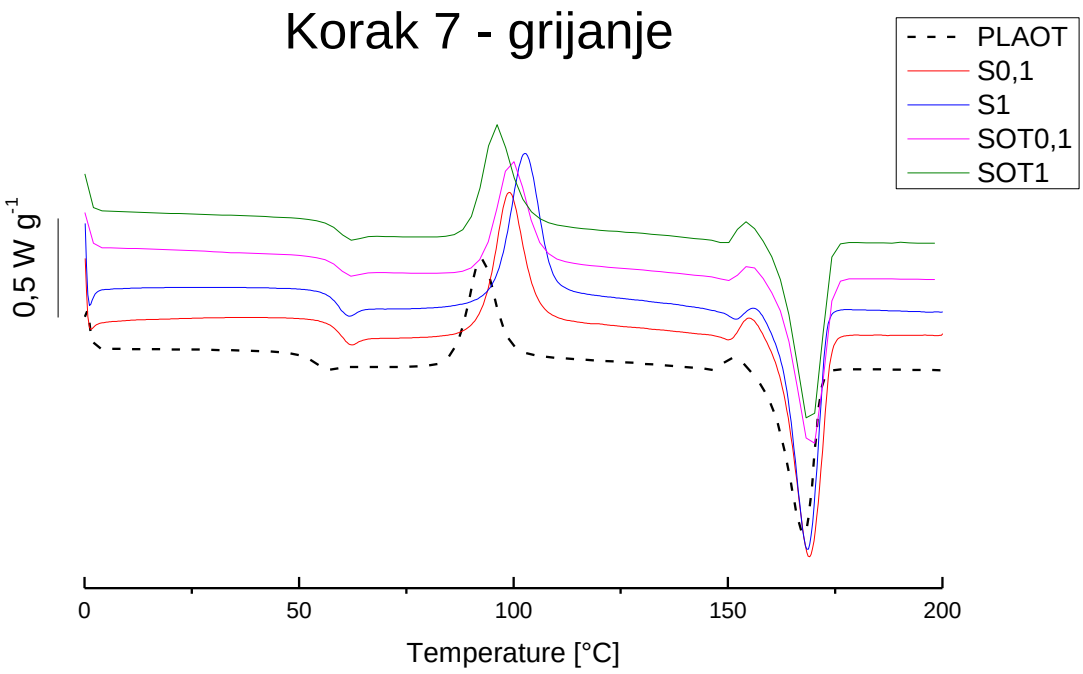
Na slici 4.28. prikazan je staklasti prijelaz prilikom koraka hlađenja za kompozite pripemljene umješavanjem iz otopine i Brabender gnjetalicom za oba punila i čisti polilaktid iz otopine.



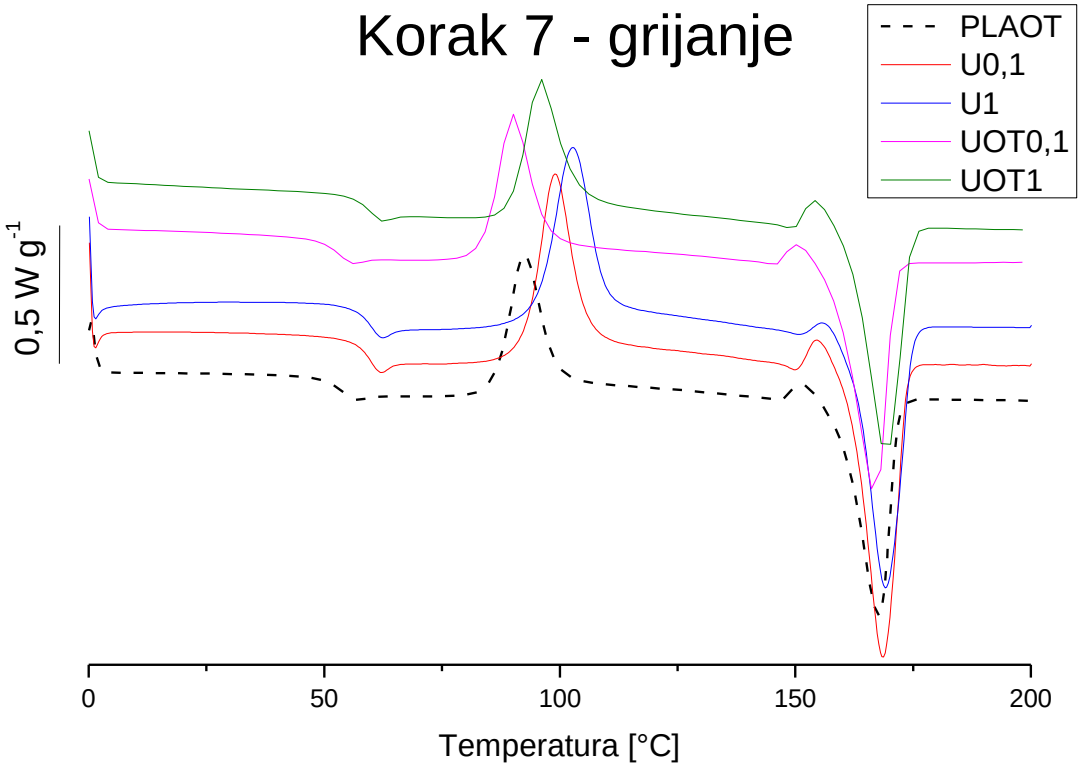
Slika 4.28**.** Stakliste za vrijeme hlađenja čistog PLA iz otopine i kompozita sa Socal (S) i Solvay (U) punilom iz otopine i iz Brabender serije

Iz slike 4.28. vidljivo je kako je temeperatura staklastog prijelaza čistog PLA iz otopine prilikom hlađenja iznosila 48,3 °C. dok je staklište PLA iz Brabendera iznosilo 53,4 °C. Također, u usporedbi s polilaktidom iz otopine, kompoziti s punilima pokazali su pomicanje temperature staklastog prijelaza prema višim temperaturama (oko 54 °C) u svim slučajevima osim kod PLA UOT 0,1. Također kod Solvay punila se može vidjeti kako su vrijednosti staklišta kompozita iz otopine vrlo bliske dobivenim vrijednostima za kompozite iz Brabender gnjetalice, osim kod PLA U0,1 gdje je kod kompozita iz otopine staklište niže za 5 °C. Čisti PLA iz otopine za razliku od PLA iz Brabender serije ne pokazuje vrh kristalizacije, kao ni kompoziti pripremljeni iz otopine iz čega slijedi da matrica kompozita nije stigla kristalizirati zbog ograničenog kretanja molekula uslijed prisustva punila.

Na sljedećim su slikama (4.29 i 4.30.) prikazane dobivene krivulje prilikom drugog grijanja za čisti polilaktid iz otopine, kompozite iz otopine te kompozite iz Brabender serije. Na krivuljama se ponovno mogu primjetiti tri fazna prijelaza na koja nema utjecaj prethodna toplinska obrada materijala kao kod prvog grijanja.

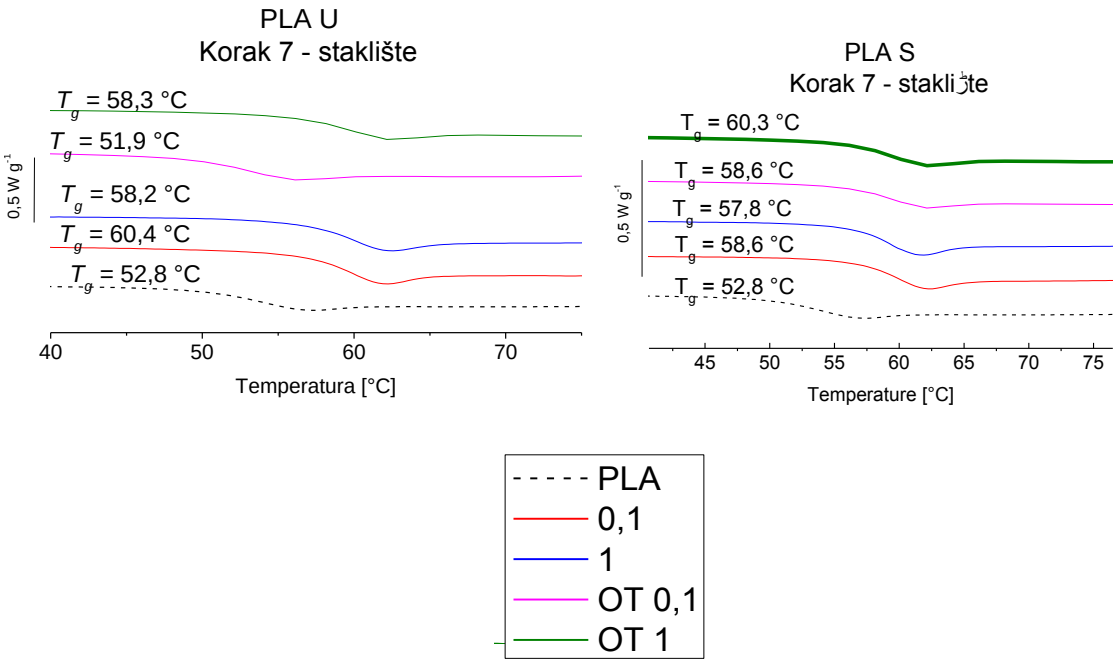


Slika 4.29. Krivulje dobivene drugim grijanjem PLA iz otopine i kompozita sa Socal (S) punilom iz otopine i Brabender serije



Slika 4.30. Krivulje dobivene drugim grijanjem PLA iz otopine i kompozita sa Solvay (U) punilom iz otopine i Brabender serije

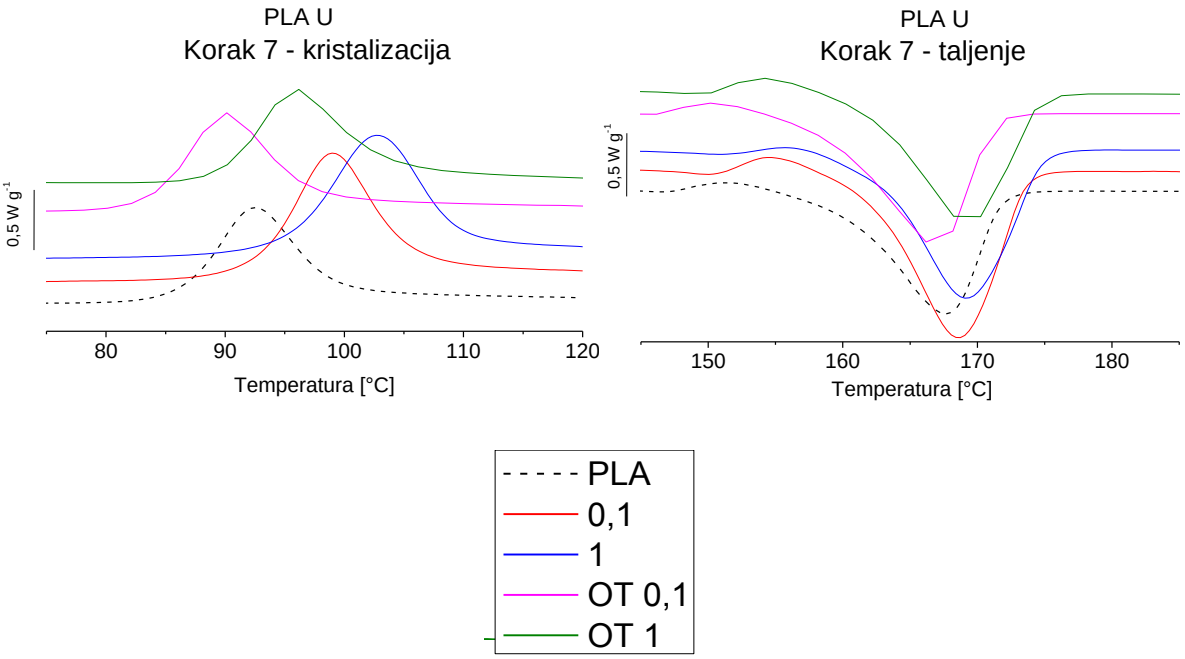
Uvećani prikaz staklastog prijelaza navedenih kompozita dan je slikom 4.31.



Slika 4.31. Stakliste drugog grijanja čistog PLA i kompozita sa Socl (S) i Solvay (U) punilom iz otopine i Brabendera

Povišenje temperature staklastog prijelaza od 6 – 8 °C može se primjetiti za gotovo sve kompozite iz otopine osim za PLA U OT 0,1 što ukazuje na smanjenu pokretljivost molekula polimera i teži prelazak u viskoelastično stanje uslijed prisustva punila. Primicanje staklišta višim temperaturama sukladno je rezultatima iz Brabender serije za kompozite s istim udjelima punila.

Na slici 4.32. pobliže su prikazani vrhovi kristalizacije i vrhovi taljenja kompozita iz otopine i Brabendera sa 0,1 i 1 mas. % Solvay (U) punila kao i čistog polilaktida iz otopine, a u tablici 4.19. odgovarajuće vrijednosti entalpija i njihove temperature.



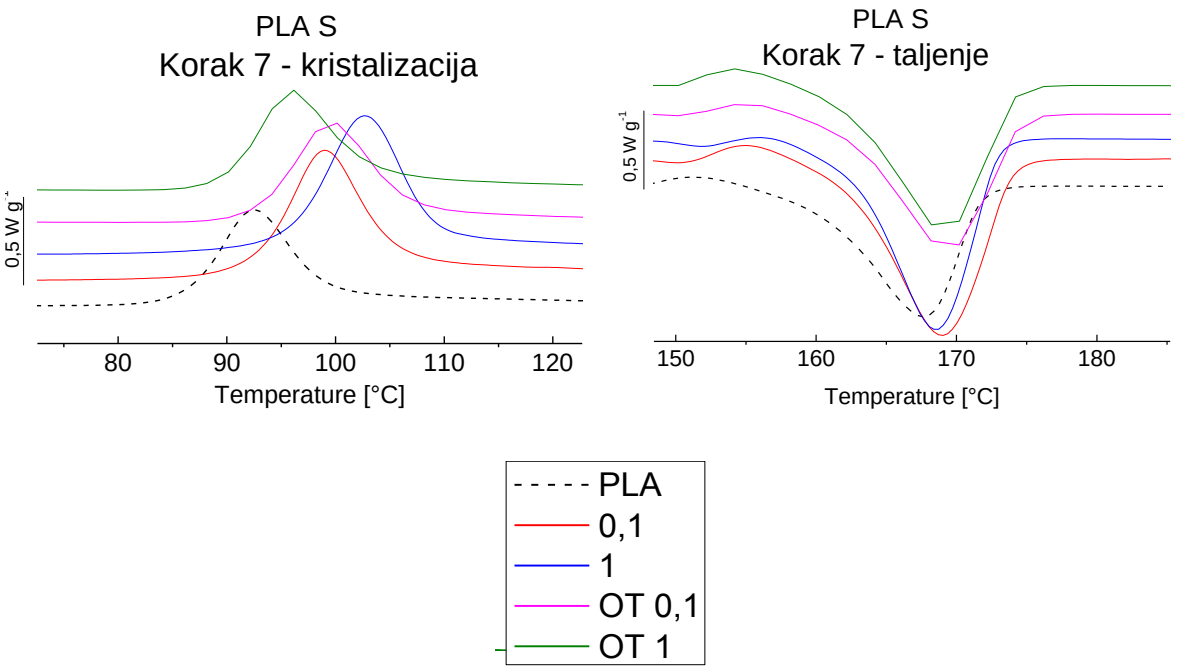
Slika 4.32. Krivulje kristalizacije i taljenja čistog PLA iz otopine i kompozita sa Solvay (U) punilom iz otopine i iz Brabender serije za vrijeme drugog grijanja

Tablica 4.19. Entalpije kristalizacije i temperature vrhova kristalizacija čistog PLA iz otopine i kompozita sa Solvay (U) punilom iz otopine i iz Brabender serije

Uzorak	H_c, J g^{-1}	T (max), °C	H_m, J g^{-1}	T (max), °C
PLAOT	38,3	92,5	-39,6	167,7
PLAU0,1	52,7	99,1	-51,1	168,6
PLAU1	51,8	102,8	-49,7	169,2
PLAUOT0,1	38,3	90,0	-44,4	167,0
PLAUOT1	39,4	95,8	-42,7	169,2

Iz slike 4.32. je vidljivo kako su maksimumi krivulja kristalizacije kompozita iz otopine sa Solvay punilom pomaknuti ulijevo u odnosu na maksimume krivulja kompozita iz Brabender serije, dok u odnosu na čisti polilaktid iz otopine kompozit s manjim udjelom punila kristalizira pri neznatno nižoj temperaturi, a kompozit s većim udjelom pri neznatno višoj. Entalpije kristalizacije su također manje kod kompozita iz otopine u usporedbi s onima iz Brabendera i gotovo su jednake entalpiji kristalizacije čistog PLA iz otopine. Slično se može primjetiti i kod krivulja tališta gdje se maksimumi krivulje taljenja zanemarivo rasipaju oko temperature taljenja čistog polilaktida iz otopine, a entalpije taljenja su nižih iznosa od entalpija taljenja kompozita iz Brabendera i neznatno su manje od entalpije taljenja čistog polilaktida.

Daljnim setom podataka, slikom 4.33. i tablicom 4.20., prikazane su krivulje kristalizacije i taljenja za kompozite iz otopine sa Socal (S) punilom masenih udjela 0,1 i 1 % u usporedbi s jednakim udjelima punila kod kompozita pripremljenih u Brabenderu.



Slika 4.33. Krivulje kristalizacije i taljenja čistog PLA iz otopine i kompozita sa Socal (S) punilom iz otopine i iz Brabender serije za vrijeme drugog grijanja

Tablica 4.20. Entalpije kristalizacije i temperature vrhova kristalizacija čistog PLA iz otopine i kompozita sa Socal (S) punilom iz otopine i iz Brabender serije

Uzorak	H_c, J g^{-1}	T (max), °C	H_m, J g^{-1}	T (max), °C
PLAOT	38,3	92,4	-39,6	167,7
PLAS0,1	55,5	99,1	-51,4	169,0
PLAS1	54,9	102,6	-50,9	168,6
PLASOT0,1	40,0	99,6	-42,0	169,3
PLASOT1	40,1	96,0	-44,3	169,0

Za razliku od temperatura kristalizacije kod Solvay punila, prilikom dodatka Socal punila u polimernu matricu kompozit je teže kristalizirao, odnosno pri višim temperaturama od čistog polilaktida. Entalpije kristalizacije neznatno su veće od entalpije kristalizacije čistog PLA dok su znatno manje u usporedbi s entalpijama kristalizacije kompozita iz Brabender serije (37 %), iz čega slijedi da kompoziti pripremljeni u Brabenderu imaju veći udio kristalne faze od kompozita iz otopine. Kod temperatura taljenja došlo je do zanemarivog povišenja temperature tališta dok vrijednosti entalpije prate trend slično kao kod kristalizacije, odnosno

dodatkom punila entalpija taljenja nešto je manja kod kompozita iz otopine u usporedbi s čistim polilaktidom no značajnije manja (16 %) u usporedbi s kompozitima iz Brabendera s jednakim udjelima punila.

Stupanj kristaliničnosti PLA u kompozitima dan je tablicom 4.20., a određen je iz entalpija taljenja drugog grijanja prema jednadžbi (4.1.)

$$\mathrm{Xc}\,(\%) = [\frac{(\Delta \mathrm{Hm})}{\mathrm{w}\,(\mathrm{PLA})} / \Delta \mathrm{Hm}^{\circ}\,] * 100 \qquad (4.1.)$$

gdje su: X_c stupanj kristaliničnosti, ΔH_m entalpija taljenja kompozita u drugom grijanju, J/g, ΔH_m° entalpija taljenja potpuno kristaliničnog PLA (prema literaturi 93,6 J/g) te $w\,(\mathrm{PLA})$ maseni udio PLA u kompozitu. [17]

Tablica 4.21. Stupanj kristaliničnosti čistog PLA i kompozita izračunatih iz entalpija taljenja drugog grijanja

Uzorak	X_c, %	**Uzorak**	X_c, %
PLA	58,23	**PLA**	58,23
PLAS0,1	54,97	**PLAU0,1**	54,65
PLAS0,5	55,73	**PLAU0,5**	52,18
PLAS1	54,93	**PLAU1**	53,03
PLAS5	55,22	**PLAU5**	58,82
PLAOT	42,31	**PLAOT**	42,31
PLASOT0,1	44,92	**PLAU OT0,1**	47,48
PLASOT1	47,81	**PLAU OT1**	46,08

Iz tablice 4.21. vidljivo je smanjenje stupnja kristalinične faze za sve dodane udjele punila kod kompozita iz Brabender serije u usporedbi s čisitm PLA, osim kod najveće koncetracije Solvay (U) punila gdje se ono neznatno povećalo. Kompoziti iz otopine pokazuju također sniženje stupnja kristaliničnosti u usporedbi s čistim PLA iz Brabendera, no povišenje stupnja kristalne faze u usporedbi s čistim polilaktidom iz otopine. Općenito je kod kompozita iz otopine došlo do stvaranja manje kristala u usporedbi s kompozitima pripremljenim u Brabender gnjetalici.

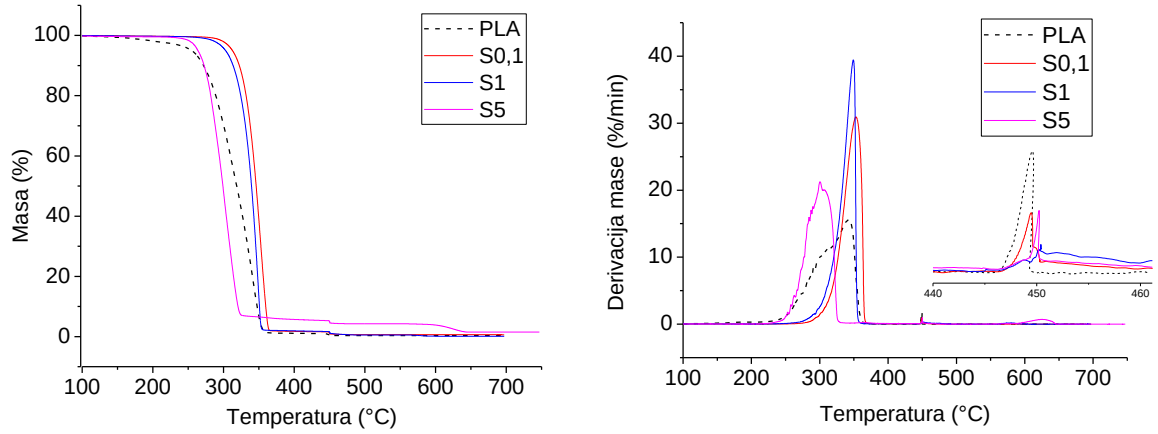
U tablici 4.22. prikazani su rezultati DSC analize čistog polilaktida s različitim načinom priprave, iz Brabender gnjetalice (PLA) i iz otopine (PLA OT). Iz tablice je vidljivo kako polimer iz otopine pri nižim temperaturama prelazi u viskoelastično stanje (niže staklište) te posjeduje veće entalpije kristalizacije i taljenja. Polilaktid iz Brabendera kristalizira pri nešto višoj temperaturi (3,5 °C), a na temperaturu tališta način priprave nije utjecao.

Tablica 4.22. Usporedba dobivenih vrijednosti temperature staklastog prijelaza, kristalizacije i taljenja prilikom drugog grijanja za čisti polilaktid iz otopine i iz brabender gnjetalice

Uzorak	T_g	H_c, J g^{-1}	T (max), °C	H_m, J g^{-1}	T (max), °C
PLA	57,4	26,6	95,9	-54,5	167,1
PLA OT	52,8	38,3	92,4	-39,5	167,7

4.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom pratila se promjena mase uzorka s temperaturom i na taj način ispitivala toplinska stabilnost kompozita s različitim udjelima punila i samog polimera. Pritom su se analizirali uzorci s 0,1, 1 i 5 mas. % udjela iz Brabender serije te s 0,1 i 1 mas. % punila pripremljenih iz otopine. U narednim tablicama prikazane su temperature pri gubitku 5 i 50 % mase uzorka, mase uzorka prije promjene atmosfere iz dušikove u atmosferu zraka te mase uzorka na kraju mjerenja. Ti su podaci dali dobar uvid u toplinsku stabilnost kompozita s različitim udjelima punila. Na slici 4.34. prikazane su TGA i DTGA krivulje za čisti PLA te za kompozite sa Socal (S) punilom, a u tablici 4.23. gore navedeni rezultati.



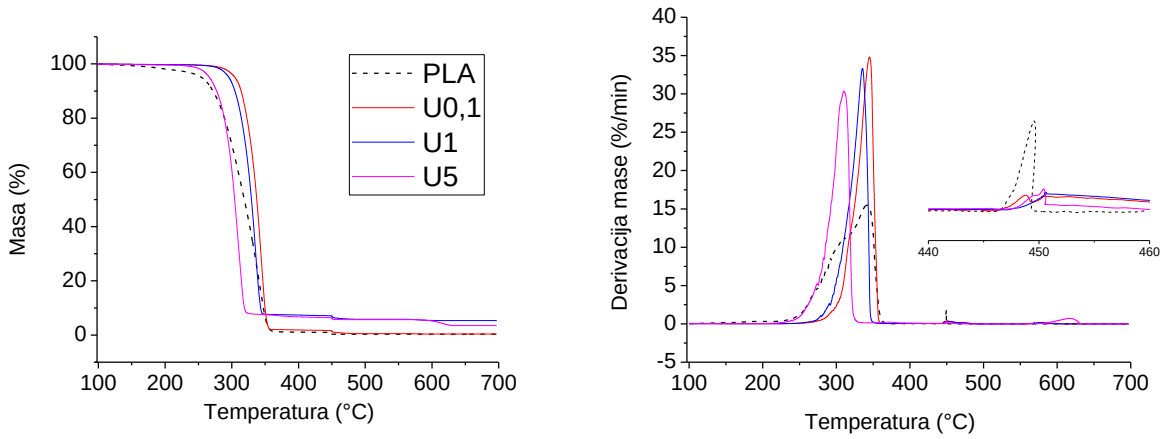
Slika 4.34. TGA i DTGA krivulje za čisti PLA i kompozite sa Socal (S) punilom

Tablica 4.23. Rezultati termogravimetrijske analize čistog PLA i kompozita sa Socal (S) punilom

UZORAK	*T*, °C (Δ*m* = 5 %)	*T*, °C (Δ*m* = 50 %)	Δ*m*, % (*T* = 449 °C)	Δ*m*, % (kraj)
PLA	255,0	318,6	0,8318	0,3308 (697,2 °C)
PLAS0,1	312,6	346,2	1,5032	0,6099 (697,1 °C)
PLAS1	302,9	339,6	1,6523	0,1044 (697,1 °C)
PLAS5	263,7	299,1	5,243	1,4806 (746,9 °C)

Iz provedene termogravimetrijske analize vidljivo je kako je početak razgradnje čistog PLA na 255,0 °C dok je razgradnja kod kompozita sa dodanim Socal punilom u različitim količinama, započela pri višim temperaturama, u rasponu 263° - 312 °C, što ukazuje na povećanje toplinske stabilnosti dodatkom punila u polimernu matricu. Najveću toplinsku stabilnost pokazuje kompozit s 0,1 mas. % punila Socal (početak razgradnje pri 312,6 °C). Temperature pri 50 % raspada kompozita također su se pomakle višim temperaturama od čistog PLA osim kod najveće koncetracije punila gdje je ona manja za 19,5 °C. Na krivulji DTG krivulje vidljiva su dva vrha za svaki kompozit, prvi i znatno veći vrh označava gubitak mase koji se odvijao u struji dušika a drugi manji vrh (na 449 °C) ukazuje na gubitak mase prilikom uvođenja struje zraka.

Na slici 4.35. i tablici 4.24. prikazani su rezultati za termogravimetrijsku analizu čistog polimera u usporedbi s polimerom u Solvay punilom masenih udjela 0,1; 1 i 5 %.



Slika 4.35. TGA i DTGA krivulje za čisti PLA i kompozite sa Solvay (U) punilom

Tablica 4.24. Rezultati termogravimetrijske analize čistog PLA i kompozita sa Solvay (U) punilom

UZORAK	T, °C (Δm = 5 %)	T, °C (Δm = 50 %)	Δm, % (T = 449 °C)	Δm, % (kraj)
PLA	255,0	318,7	0,8318	0,3308 (697,2 °C)
PLAU0,1	304,7	337,4	1,6115	0,3767 (697,1 °C)
PLAU1	295,8	329,5	7,1078	5,3530 (697,2 °C)
PLAU5	266,5	304,3	6,3788	3,5288 (697,0 °C)

Iz slike 4.35. je vidljivo kako se termička razgradnja u struji dušika polimera i polimera s dodatkom punila odvija u jednom stupnju. Kompoziti sa Solvay punilom razgradnju započinju na temperaturama 266° do 304 °C što je više od temperature početka razgradnje čistog polilaktida (255,0 °C). Kao i kod Socal punila primjećuje se poboljšanje toplinske stabilnosti sa dodatkom punila, a najbolja svojstva kod oba punila pokazuje polimer s dodanih 0,1 mas. % dok najlošija s dodanih 5 mas. % punila što se moglo uočiti i kod Socal (S) punila. Kao i kod prethodnog punila, na DTG krivulji primjećujemo dva vrha, koja označavaju gubitak mase u struji dušika, odnosno u struji zraka.

Iz stehiometrijskog omjera jednažbe raspada kalcij karbonata, dobivene su teorijske ostatne mase (mase kalcijeva oksida) dane u tablici 4.25. zajedno s ostatnim masama dobivenim termogravimetrijskom analizom.

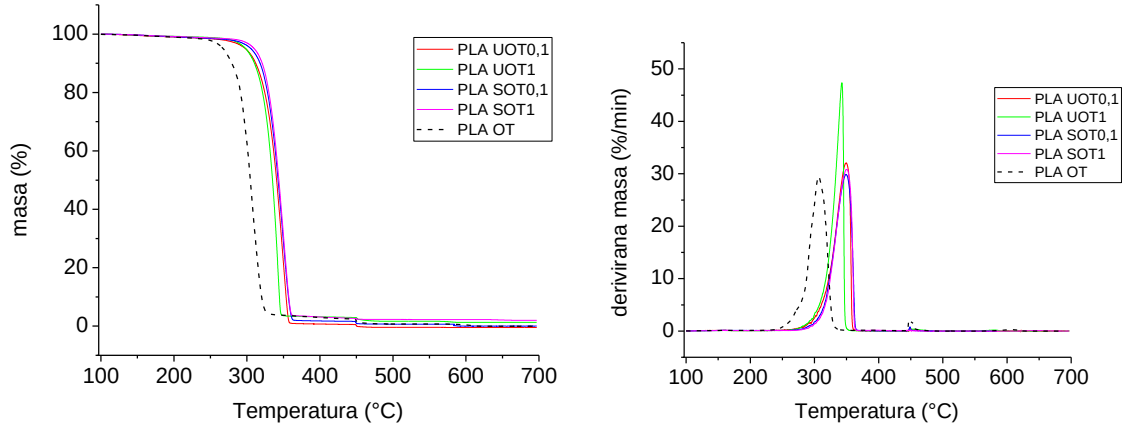
Tablica 4.25. Ostatne mase na kraju mjerenja TGA; teorijske mase na kraju analize

Uzorak	Ostatne mase, eksperimentalno dobivene	Ostatne mase (eksperimantalno dobivene) – ostatna masa čistog PLA	Ostatne mase, teorijski izračunate
PLA	0,3308	0	0
PLA	0,6099	0,2791	0,0224
PLA S1	0,1044	-0,2264	0,226
PLA S5	1,4806	1,1498	1,179
PLA U0,1	0,3767	0,0429	0,0224
PLA U1	5,3530	5,0222	0,226
PLA U5	3,5288	3,198	1,179

Uzorak	PLA	PLA S0,1	PLA S1	PLA S5	PLA U0,1	PLA U1	PLA U5
Δm(eksperimentalno)/ %	0,3308	0,6099	0,1044	1,4806	0,3767	5,353	3,5288
Δm(eksperimentalno) - Δm(eksperimentalno PLA)	0	0,2791	-0,2264	1,1498	0,0429	5,0222	3,198
Δm(teorijski)	0	0,0224	0,226	1,179	0,0224	0,226	1,179

Iz tablice 4.25. vidljivo je dobro poklapanje eksperimenta sa teorijskim vrijednostima za najveću koncetraju Socal punila, 5 mas. %. Za druge dvije koncetracije S punila vidljivo je odstupanje vrijednosti što može ukazivati na nehomogenost pripravljenih uzoraka. Također, odstupanje eksperimentalnih od teorijskih vrijednosti vidljivo je i kod svih koncetracija Solvay (U) punila što ukazuje na nehomogenost uzoraka.

Na sljedećoj je slici (4.36.) prikazana TGA i DTGA krivulja za kompozite iz otopine s 0,1 i 1 mas, % Socal (S) i Solvay (U) punila, dok su u tablici 4.26. dani brojčani rezultati analize.



Slika 4.36. TGA i DTGA krivulje za čisti PLA iz otopine i kompozite sa Solvay (U) i Socal (S) punilom iz otopine

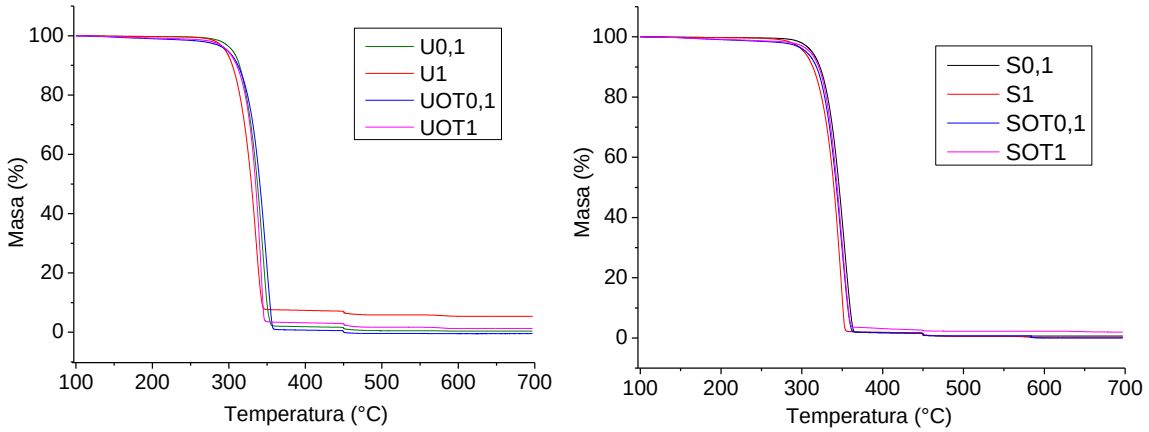
Tablica 4.26. Rezultati termogravimetrijske analize čistog PLA iz otopine i kompozite sa Solvay (U) i Socal (S) punilom iz otopine

UZORAK	***T*, °C (Δm = 5 %)**	***T*, °C (Δm = 50 %)**	**Δm, % (*T* = 449 °C)**	**Δm, % (kraj)**
PLA OT	267,7	304,7	2,3764	-0,0134 (696,7 °C)
PLAUOT0,1	298,1	340,7	0,4826	-0,4881 (696,9 °C)
PLAUOT1	298,4	335,1	2,9055	1,2877 (697,0 °C)
PLASOT0,1	305,6	342,7	1,4015	0,0090 (697,0 °C)
PLASOT1	310,0	343,8	2,6094	1,9702 (697,8 °C)

Iz rezultata je vidljivo kako PLAU kompoziti iz otopine razgradnju započinju na temperaturama za oko 30 °C višim od početka toplinske razgradnje čistog PLA iz otopine, slično kao i kod PLA S kompozita koji razgradnju započinju pri još višim temperaturama (305,6 °C, odnosno 310,0 °C). Jednaki trend veće stabilnosti Socal punila primjećuje se i prilikom 50 %-tne razgradnje kompozita. Znatne razlike između 0,1 i 1 mas. % punila nema

ni za Socal ni Solvay punilo, što ukazuje da daljnji dodatak punila nije imao utjecaja na toplinsku stabilnost.

Na sljedećem setu podataka, slici 4.37 i tablicama 4.27. i 4.28. dani su rezultati termogravimetrijske analize za kompozite s 0,1 i 1 mas. % Socal (S) i Solvay (U) punila pripravljenih Brabender gnjetalicom (U0,1; U1; S0,1; S1) te iz otopine (UOT0,1; UOT1; SOT0,1; SOT1).



Slika 4.37. TGA krivulje kompozita s 0,1 i 1 mas. % Solvay (U) i Socal (S) punilom pripravljenih u Brabenderu i iz otopine

Tablica 4.27. Rezultati TGA čistog PLA iz otopine i kompozite sa Solvay (U) punilom iz otopine i Brabendera

UZORAK	***T*, °C (Δ*m* = 5 %)**	***T*, °C (Δ*m* = 50 %)**	**Δ*m*, % (*T* = 449 °C)**	**Δ*m*, % (kraj)**
PLA	255,0	318,7	0,8318	0,3308 (697,2 °C)
PLA OT	267,7	304,7	2,3764	-0,0134 (696,7 °C)
PLAU0,1	304,7	337,4	1,6115	0,3767 (697,1 °C)
PLAU1	295,8	329,5	7,1078	5,3530 (697,2 °C)
PLAUOT0,1	298,1	340,7	0,4826	-0,4881 (696,9 °C)
PLAUOT1	298,4	335,1	2,9055	1,2877 (697,0 °C)

Tablica 4.28. Rezultati TGA čistog PLA i kompozite sa Socal (S) punilom iz otopine i Brabendera

UZORAK	***T*, °C (Δ*m* = 5 %)**	***T*, °C (Δ*m* = 50 %)**	**Δ*m*, % (*T* = 449 °C)**	**Δ*m*, % (kraj)**
PLA	255,0	318,7	0,8318	0,3308 (697,2 °C)
PLA OT	267,7	304,7	2,3764	-0,01336 (696,7 °C)
PLASOT0,1	305,6	342,7	1,4015	0,0090 (697,0 °C)
PLASOT1	310,0	343,8	2,6094	1,9702 (697,8 °C)
PLAS0,1	312,6	346,2	1,5032	0,6099 (697,1 °C)
PLAS1	302,9	339,6	1,6523	0,1044 (697,1 °C)

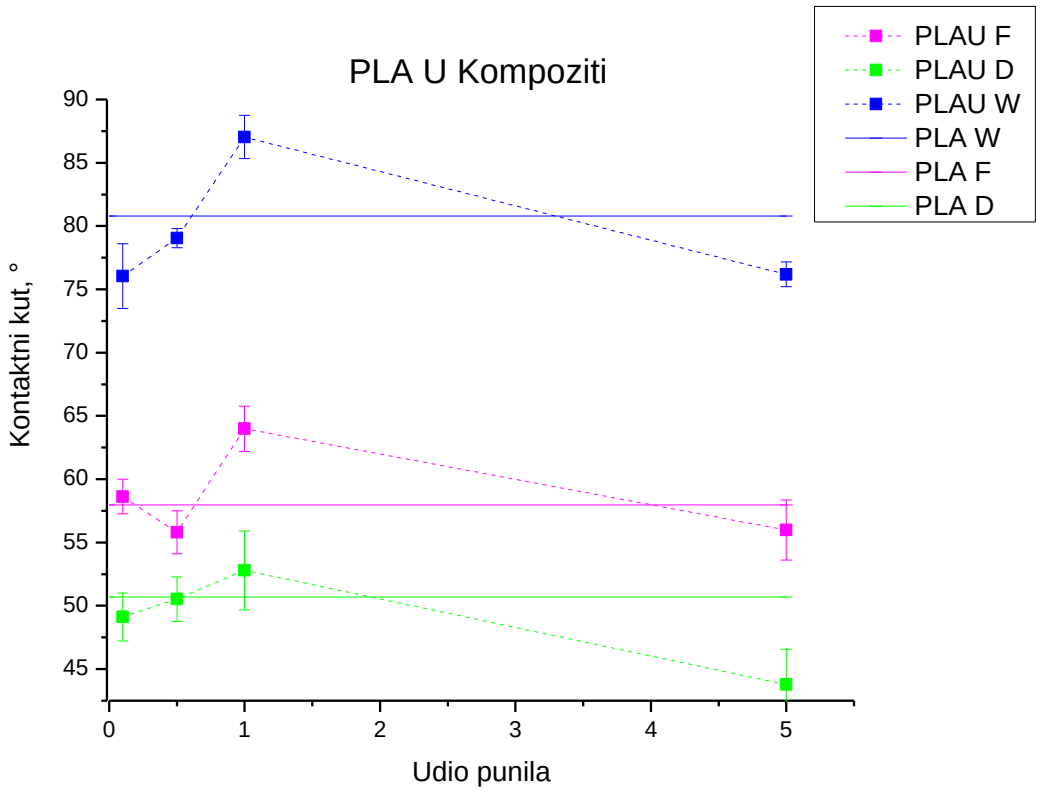
Iz rezultata termogravimetrijske analize vidljivo je da je razlika u početku razgradnje i temperature 50 %-tnog raspada kod kompozita s oba punila prilikom različitog načina pripreme kompozita neznatna što znači da način priprave nije utjecao na toplinsku stabilnost. Prilikom DSC analize kompozita sa Socal (S) punilom primjećeno je nešto niže staklište kompozita iz otopine u usporedbi s kompozitima iz Brabender gnjetalice što je moglo ukazivati na prisustvo otapala (koje može djelovat kao plastifikator) koje snižava staklište, no termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da to nije slučaj već je otapalo samo moglo utjecati na strukturu polimera (više relaksirana struktura polimera iz otopine).

4.4. Kontaktni kut

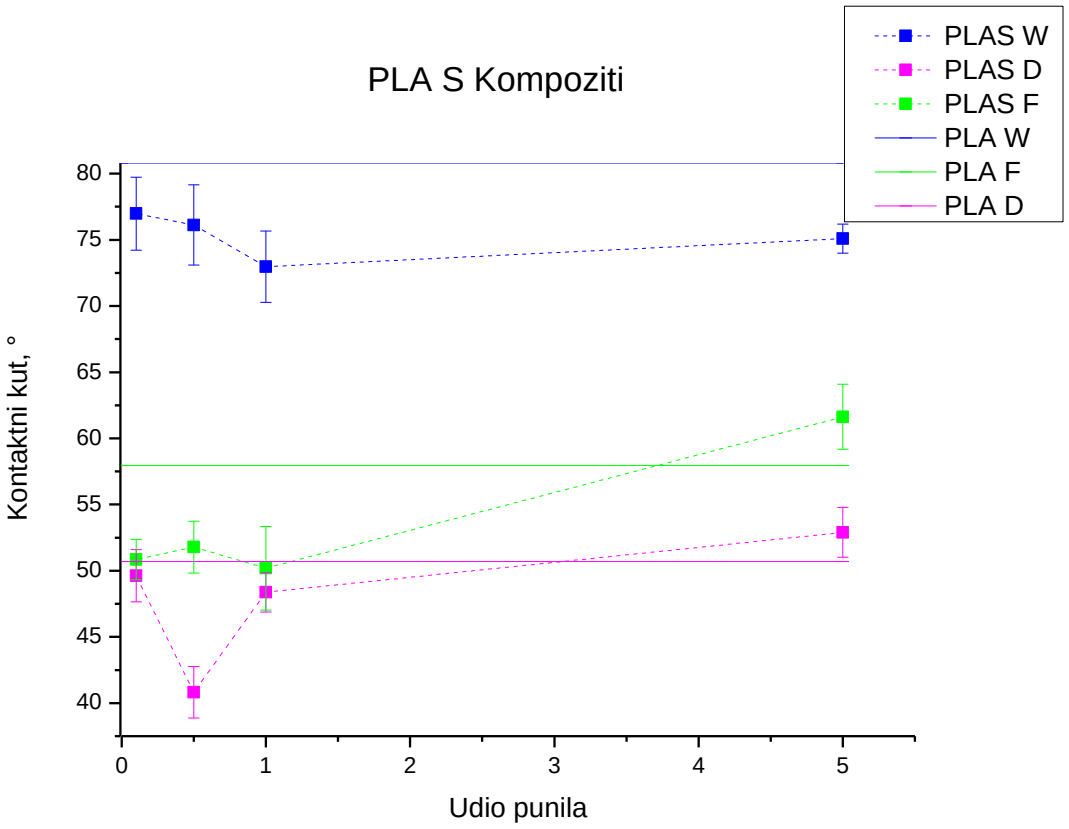
Kontaktni kut između uzoraka i testnih kapljevina određen je goniometrom. Testne kapljevine korištene prilikom mjerenja bile su voda, formamid i dijodometan. Na slikama 4.38. i 4.39 prikazani su kontaktni kutevi kompozita sa Solvay (U) i kompozita sa Socal (S) punilom, dok su u tablici 4.29. prikazane brojčane vrijednosti dobivenih kontaktnih kuteva sa standardnim devijacijama.

Tablica 4.29. Kontaktni kutevi (sa standardnim devijacijama) kompozita i testnih kapljevina

Uzorak	**Udio punila, mas. %**	**Kontaktni kut, °**		
		Voda	**Formamid**	**Dijodometan**
PLA	0	80,80±1,34	57,95±2,60	50,70±2,76
PLAS	0,1	76,98±2,75	50,85±1,51	49,61±1,97
	0,5	76,12±3,03	51,78±1,95	40,81±1,94
	1	72,97±2,70	50,18±3,16	48,36±1,49
	5	75,09±1,09	61,63±2,45	52,90±1,88
PLAU	0,1	76,04±2,56	58,62±1,37	49,12±1,89
	0,5	79,04±0,74	55,81±1,70	50,52±1,77
	1	87,04±1,70	63,98±1,78	52,80±3,12
	5	76,18±0,98	55,99±2,38	43,77±2,80



Slika 4.38. Kontaktni kutevi kompozita sa Solvay punilom i testnih kapljevina



Slika 4.39. Kontaktni kutevi kompozita sa Socal punilom i testnih kapljevina

Kontaktni kut materijala s vodom izravan je pokazatelj hidrofobnosti, odnosno hidrofilnosti materijala. Čisti PLA pokazuje kontaktni kut od 80,80° što je vrijednost bliska 90°, odnosno polilaktid pokazuje slabu hidrofilnost. Ni kod kompozita sa Socal (S) ni kod kompozita sa Solvay (U) punilom ne postoji jasan trend porasta ili pada iznosa kontakntog kuta s promjenom udjela punila, kako ni za vodu kao testnu kapljevinu, tako ni za formamid i dijodometan. Također, neravna površina uzoraka je utjecala na dobivene rezultate.

Iz dobivenih kontaktnih kuteva izračunata je slobodna energija površine istraživanih kompozita i polimera primjenom modela harmonijske sredine (Wu), jednadžba (4.2.) te kiselo – baznog modela (Van Oss, Good, Chandbury), jednadžba (4.3.):

$$\gamma_{\mathrm{lv}} * (1 + \cos\theta) = \frac{4 * \gamma_s^d * \gamma_l^d}{\gamma_s^d * \gamma_l^d} + \frac{4 * \gamma_s^p * \gamma_l^p}{\gamma_s^p * \gamma_l^p} \qquad (4.2.)$$

Gdje su $\gamma_{l_v}^d$ i γ_{lv}^p disperzna i polarna komponenta slobodne energije površine (napetosti površine), a γ_{lv} i γ_s su naptost površine kapljevine i slobdona energija površine krutine, a θ predstavlja kontaktni kut, u skladu s tablicom 3.3. (Eksperimantalni dio, kontaktni kut).

$$\gamma_{lv} * (1 + \cos\theta) = 2 * \sqrt{\gamma_s^{LW} * \gamma_l^{LW}} + 2 * \sqrt{\gamma_s^+ * \gamma_l^-} + 2 * \sqrt{\gamma_s^- * \gamma_l^+} \qquad (4.3.)$$

Gdje su γ_l^{LW} i γ_l^{AB} Lifshitz-Van der Waalsova i kiselo – bazna komponenta, dok su γ_{lv}^+ elektron-akceptorski ili kiseli (Lewis), a γ_{lv}^- elektron-donorski (Lewis) ili bazni parametar slobodne energije površine (napetosti površine). γ_{lv} i γ_S su napetost površine kapljevine i slobodna energija površine krutine, a θ predstavlja kontaktni kut, u skladu s tablicom 3.4. (eksperimentalni dio kontaktni kut). [16]

Treća korištena metoda za proračun slobodne enrgije površine (napetosti površine) bila je tzv. OWRK metoda, nazvana po autorima Owensu, Wendtu, Rabelu i Kaelbleu. Prema njoj svaka faza se može rastaviti na polarnu i disperznu površinsku napetost na sljedeći način [18] .

$$\sigma_1 = \sigma_1^p + \sigma_1^d \;\; ; \;\; \sigma_2 = \sigma_2^p + \sigma_2^d \qquad (4.4.)$$

Uvrštena u Youngovu jednadžbu napisanu na način $\sigma_S = \sigma_{LS} + \sigma_L * \cos\theta$ dobiva se

$$\sigma_{LS} = \sigma_2 + \sigma_1 - 2 * \sqrt{\sigma_2^d * \sigma_1^d} + \sqrt{\sigma_2^p * \sigma_1^p} \qquad (4.5.)$$

Dobivene su energije površine prikazane u tablicama 4.30. i 4.31.

Tablica 4.30. Slobodne energije površine čistog PLA i kompozita sa Socal (S) punilom, određene metodom OWRK, Wu modelom i kiselo-baznim modelom

Uzorak	Model	γ	γ^d	γ^p	γ^{LW}	γ^A	γ^B
PLA	**Wu**	48,04	37,66	10,38	-	-	-
	OWRK	29,87	29,78	0,08	-	-	-
	AB	37,2	-	-	33,88	0,55	5,01
PLAS0,1	**Wu**	52,37	40,11	12,27	-	-	-
	OWRK	31,72	31,49	0,23	-	-	-
	AB	39,67	-	-	34,5	1,32	5,08
PLAS0,5	**Wu**	54,77	42,68	12,09	-	-	-
	OWRK	34,09	34	0,09	-	-	-
	AB	42,43	-	-	39,21	0,42	6,26
PLAS1	**Wu**	55,59	40,64	14,95	-	-	-
	OWRK	32,25	31,65	0,6	-	-	-
	AB	40,82	-	-	32,18	0,98	8,09
PLAS5	**Wu**	50,54	35,69	14,85	-	-	-
	OWRK	28,4	27,57	0,83	-	-	-
	AB	34,67	-	-	32,64	0,08	12,18

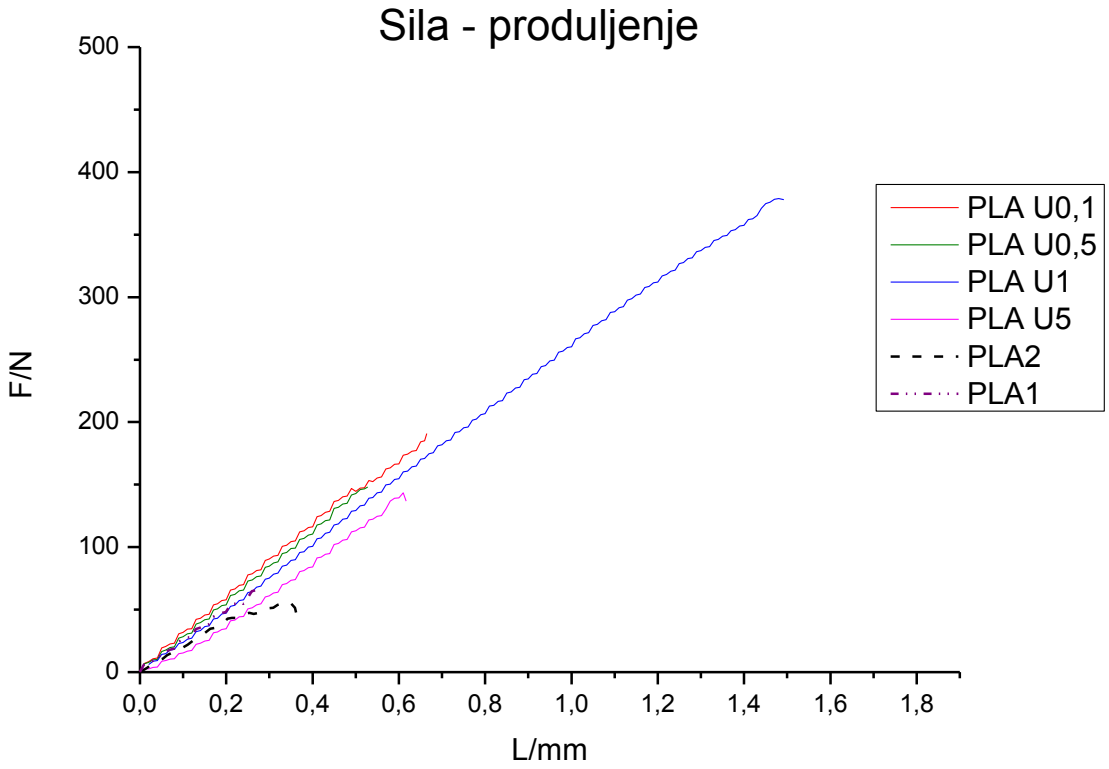
Tablica 4.31. Slobodne enrgije površine čistog PLA i kompozita s Solvay (U) punilom, određene metodom OWRK, Wu modelom i kiselo-baznim modelom

Uzorak	Model	γ	γ^d	γ^p	γ^{LW}	γ^A	γ^B
PLAU0,1	**Wu**	51,3	37,87	13,44	-	-	-
	OWRK	30,1	29,67	0,43	-	-	-
	AB	37,34	-	-	34,76	0,18	9,47
PLAU0,5	**Wu**	49,67	38,34	11,33	-	-	-
	OWRK	30,36	30,2	0,16	-	-	-
	AB	37,97	-	-	33,98	0,73	5,43
PLAU1	**Wu**	42,66	35,29	7,37	-	-	-
	OWRK	28,17	28,16	0,01	-	-	-
	AB	34,58	-	-	32,7	0,28	3,1
PLAU5	**Wu**	52,99	40,39	12,6	-	-	-
	OWRK	32,23	32,03	0,2	-	-	-
	AB	40,02	-	-	37,66	0,17	8,08

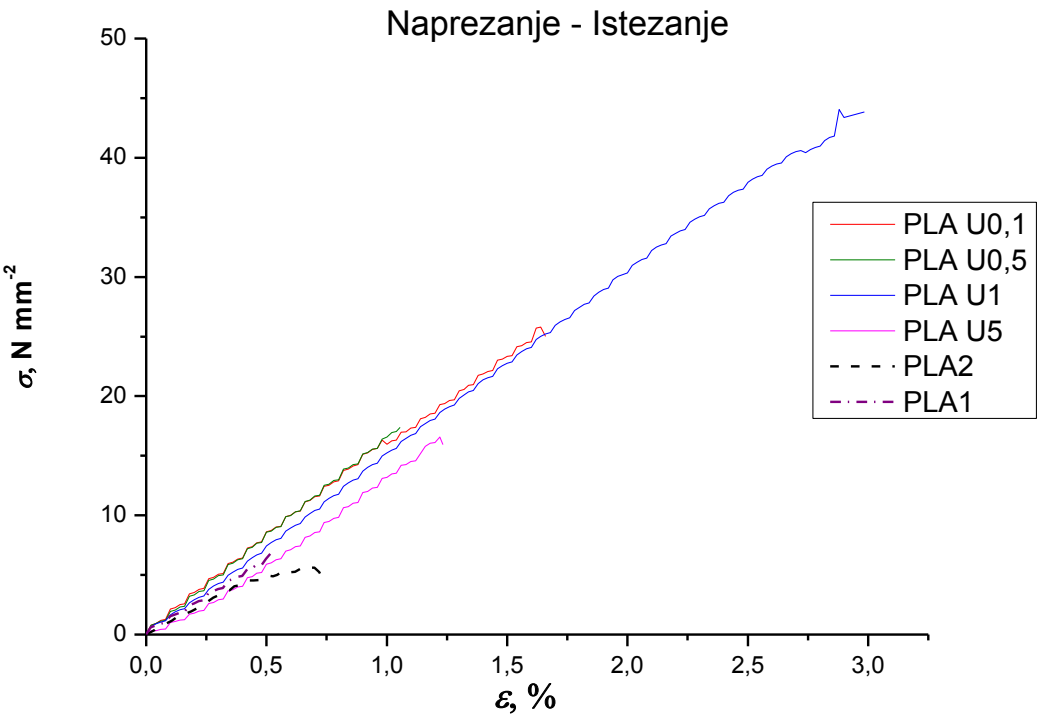
Iz tablica 4.30. i 4.31. vidljivo je da nema jasnog trenda porasta ili pada slobodne energije površine ni kod kompozita sa Socal (S) punilom ni kod kompozita sa Solvay (U) punilom povećanjem njihovih udjela.

4.3. Univerzalna mehanička kidalica

Univerzalnom mehaničkom kidalicom ispitana su mehanička svojstva kompozita kako bi se dobio uvid u utjecaj punila različitih masenih udjela na ponašanje materijala pod djelovanjem vanjske sile. Eksperiment se provodio na mehaničkoj kidalici, a zatim su iz krivulja naprezanje – istezanje (slike 4.41. i 4.43.) dobivene vrijednosti Youngovog modula, prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja te rada potrebnog za kidanje materijala koji su dani u tablicama 4.32. i 4.33. Također, u nastavku se nalaze krivulje sila – produljenje (slike 4.40. i 4.42.).



Slika 4.40. Krivulja sila produljenje za čisti PLA i kompozite sa Solvay (U) punilom



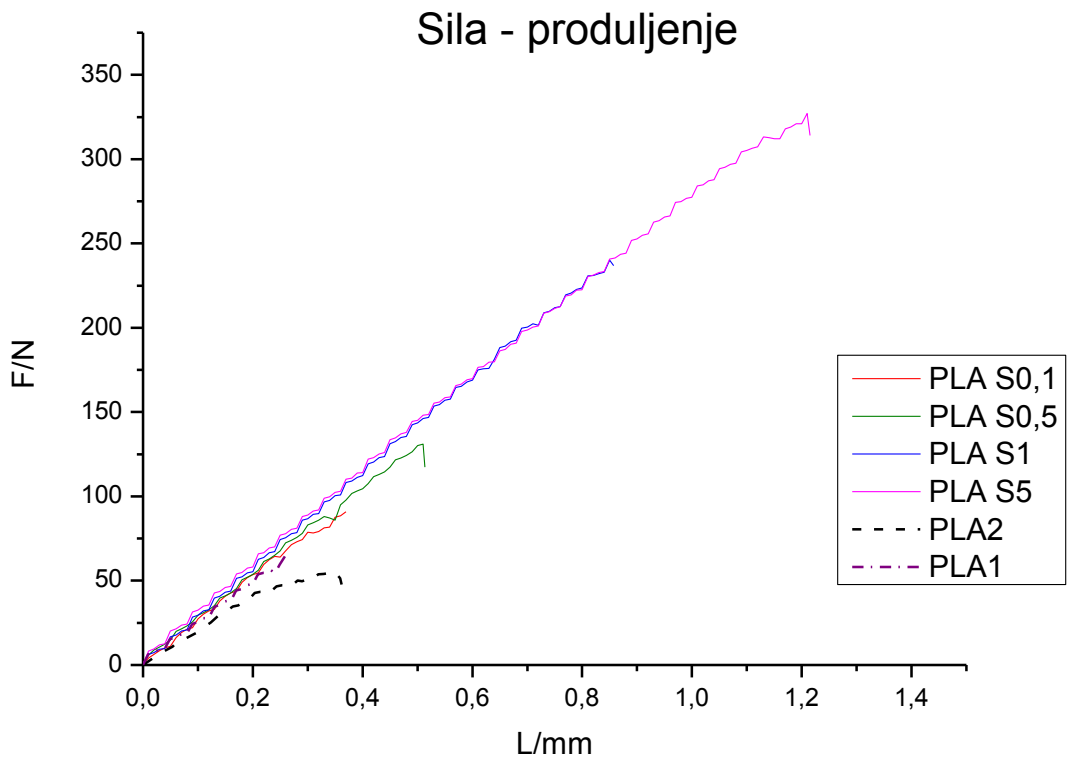
Slika 4.41. Krivulja naprezanje - istezanje za čisti PLA i kompozite sa Solvay (U) punilom

Tablica 4.32. Rezultati testa mehaničkom kidalicom za čisti PLA i kompozite sa Solvay (U) punilom

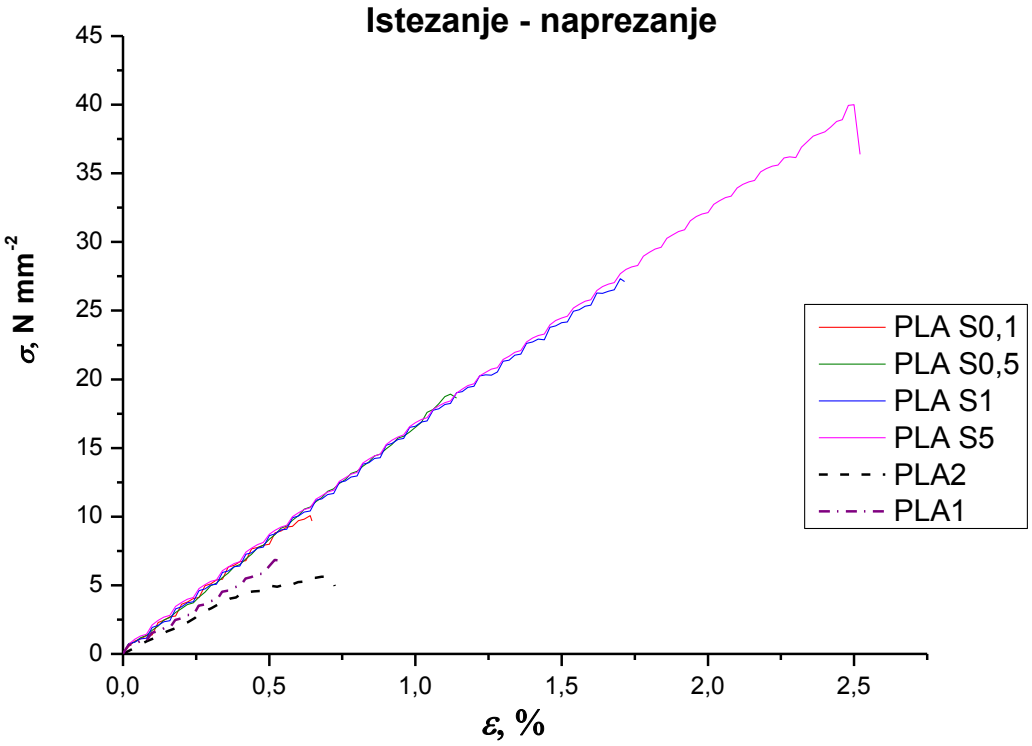
Uzorak	***Granica razvlačenja*** σ_B, **N mm^{-2}**	***Granica istezanja*** ε_B, **%**	***Youngov modul E,*** **Nmm^{-2}**	***Prekidna čvrstoća*** σ_R, **N mm^{-2}**	***Prekidno istezanje*** ε_R, **%**	***Potreban rad za kidanje W,*** **Nm**
PLA1	6,84±1,35	0,54±0,08	1360,73±65,31	6,78±1,33	0,54±0,09	0,01± 0,00
PLA2	6,33±1,78	0,58±0,16	1051,90±125,71	4,98±1,99	0,73±0,16	0,01± 0,00
PLAU0,1	21,63±5,54	1,33 ±0,37	1603,38±221,95	21,30±5,22	1,33±0,36	0,07± 0,03
PLAU0,5	17,47±2,68	1,06±0,15	1518,99±58,45	17,16±2,88	1,06±0,15	0,04± 0,01
PLAU1	44,03±5,05	2,99±0,33	1297,33±154,28	43,84±5,10	2,99±0,33	0,29± 0,06
PLAU5	17,65±1,36	1,26±0,03	1157,16±259,00	17,61±1,40	1,27±0,02	0,04± 0,00

Na slici 4.41. vidljiva je ovisnost naprezanja o istezanju čistog PLA (dva mjerenja) te kompozita sa Solvay (U) punilom. Ispitivanje je provedeno u lineranom području. Najveće

produljenje pritom pokazuje kompozit s 1 mas. % punila (vrlo uočljivo na slici 4.40.) što se slaže s rezultatima DMA analize gdje je upravo taj kompozit imao najveći modul pohrane. Sve krivulje pokazuju krti lom materijala, s makismalnim istezanjem od 3 % za kompozit PLA U1.Također potreban rad za kidanje materijala kod 1 mas. % punila je gtovo 30 puta veća od rada potrebnog za kidanje čistog polilaktida. Visoka prekidna čvrstoća uzoraka i istovremeno nisko prekidno istezanje ukazuju na krutost i krtost materijala.



Slika 4.42. Krivulja sila produljenje za čisti PLA i kompozite sa Socal (S) punilom



Slika 4.43. Krivulja istezanje - naprezanje za čisti PLA i kompozite sa Socal (S) punilom

Tablica 4.33. Rezultati testa mehaničkom kidalicom za čisti PLA i kompozite sa Socal (S) punilom

Uzorak	***Granica razvlačenja*** σ_B, **N mm^{-2}**	***Granica istezanja*** ε_B, **%**	***Youngov modul E,*** **Nmm^{-2}**	***Prekidna čvrstoća*** σ_R, **N mm^{-2}**	***Prekidno istezanje*** ε_R, **%**	***Potreban rad za kidanje W,*** **Nm**
PLA1	6,84±1,35	0,54±0,08	1360,73±65,31	6,78±1,33	0,54±0,09	0,01± 0,00
PLA2	6,33±1,78	0,58±0,16	1051,90±126,80	4,98±1,99	0,73±0,16	0,01± 0,01
PLAS0,1	10,08±1,59	0,60±0,13	1557,15±103,52	9,77±1,45	0,60±0,13	0,01± 0,00
PLAS0,5	18,74±2,98	1,13±0,10	1458,02±203,31	18,65±2,91	1,13±0,10	0,04± 0,01
PLAS1	27,61±6,79	1,71±0,53	1607,52±83,21	27,13±7,12	1,72±0,52	0,11± 0,06
PLAS5	38,24±2,56	2,40±0,15	1654,96±74,78	36,38±1,44	2,43±0,17	0,21± 0,02

Kod ispitivanja kompozita sa Socal (S) punilom također se može primjetiti da su sva ispitivanja provedena u linearnom području te da kompoziti pucaju pri produljenjuod 0,5 do

2,5 %. Pritom najveće produljenje pokazuje kompozit s najvećim udjelom punila, 5.mas %, a primjećuje se i trend povišenja prekidne čvrtoće, prekidnog istezanja te potrebnog rada za kidanje s povećanjem udjela punila što pokazuje da punilo poboljšava mehanička svojstva polimera.

5. ZAKLJUČCI

- DMA analizom određena su mehanička i toplinska svojstva čistog polilaktida i kompozita s punilima. Dodatak punila u polimernu matricu povećava modul pohrane za gotovo sve udjele oba punila osim kod PLA S1 kompozita iz Brabender serije i PLAS OT0,1 iz otopine. Moduli gubitka kod kompozita iz Brabendera također uglavnom postižu više vrijednosti maksimuma dodatkom punila osim kod PLAU 1 i PLA S0,1 gdje su zanemarivo niži, dok kod kompozita iz otopine su ili jednaki ili upola manji od *E''* čistog PLA. Tangens kuta faznog pomaka ne prati nikakav trend promjene ovisno o dodanom punilu kod kompozita iz gnjetalice dok kompoziti iz otopine svi imaju manji tangens kuta pomaka od čistog polilaktida iz otopine. Uspoređujući PLA matrice pripravljene iz otopine i Brabender gnjetalice utvđeno je kako se staklište ne mijenja znatno s promjenom načina priprave čistog polilaktida.
- DSC tehnikom određivana su svojstva čistog polimera PLA i kompozita s punilima. Kod rezultata drugog grijanja povijest obrade materijala nema utjecaja na fazne prijelaze. Uočeno je kako se staklište ne mijenja znatno dodatkom punila dok se krivulje kristalizacije i taljenja uglavnom pomiču ka višim temperaturama. Kod analize čistog polilaktida u koraku hlađenja primijećena je hladna kristalizacija koja se ne pojavljuje ili se pojavljuje u znatno manjoj mjeri kod kompozita. Uspoređujući čisti polilaktid dobiven različitim postupcima priprave može se uočiti kako polilaktid iz otopine ima niže staklište te veće entalpije kristalizacije i taljenja u odnosu na polilaktid iz Brabendera. Također je vidljivo kako čisti polilaktid iz otopine ne pokazuje hladnu kristalizaciju kao polilaktid iz Brabender serije. Kompoziti sa Solvay punilom iz otopine kristaliziraju pri nižim temperaturama u odnosu na kompozite iz Brabendera, a kompoziti sa Socal punilom pri višim. Nadalje, entalpije kristalizacije i taljenja su manjeg apsolutnog iznosa kod kompozita iz otopine sa obje vrste punila u usporedbi s kompozitima iz gnjetalice. Kompoziti iz otopine pokazali su uglavnom povišenje staklišta (osim za PLA UOT0,1) za oko 7 °C u odnosu na čisti PLA. Također, njihove su entalpije i temperature kristalizacije nešto veće u usporedbi s čistim polilaktidom iz otopine. Tališta kompozita iz otopine su se vrlo malo promijenila u odnosu na čisti PLA iz otopine dok su entalpije taljenja nešto niže. Pomoću DSC analizeutvrđenoje također kako dodatkom punila u polimernu matricu nastaje manje kristalne faze kod kompozita iz Brabender gnjetalice, dok kompoziti iz otopine pokazuju viši stupanj kristaliničnosti u odnosu na čisti polilaktid iz otopine

- Termogravimetrijskom analizom kompozita i čistog polilaktida ustanovljeno je poboljšanje toplinske stabilnosti i pomicanje početka razgradnje prema višim temperaturama dodatkom punila u polimernu matricu. Toplinska razgradnja čistog polilaktida iz otopine započinje na oko 10 °C višoj temperaturi od čistog polilaktid iz Brabendera. Kod kompozita se ne uočava pravilo kako je na toplinsku stabilnost utjecao način priprave. Kod oba je punila najbolji rezultat pokazao kompozit s 0,1 mas. % punila - povišenje temperature početka razgradnje od 57 °C kod kompozita sa Socal, odnosno 49 °C kod kompozita sa Solvay punilom u odnosu na čisti PLA, dok je najlošiju toplinsku stabilnost imao kompozit s 5 mas. % punila, koji je razgradnju započeo na 9 °C (PLA S5), odnosno 11 °C (PLA U5) višoj temperaturi od čistog polilaktida, što se može objasniti nastajanjem agregata uslijed većih količina dodanog punila koja na taj način stvaraju „slaba mjesta“. Kompoziti iz otopine su također pokazali poboljšanja toplinska svojstva u odnosu na čisti polimer.
- Ispitivanjem kontaktnog kuta čistog polimera i kompozita s testnim kapljevinama – vodom, dijodometanom i formamidom dobiven je uvid u slobodne energije površine uzoraka kao i u hidrofobnost, odnosno hidrofilnost uzorka. Tako je čisti polilaktid pokazao da je slabo hidrofilan materijal. Kompoziti nisu pokazali trend povećanja ili smanjenja kontaktnog kuta s promjenom udjela punila što je utjecalo i na dobivene slobodne energije površine, iz kojih se nisu mogli izvesti jasni zaključci. Prilikom ispitivanja s vodom kutovi su se mijenjali za oko 4 – 7 ° u usporedbi s čistim polilaktidom i uglavnom su bili manjih vrijednosti osim kod kompozita PLA S1. S formamidom kao testnom kapljevinom kutovi su se mijenjali do 8 ° i u pozitivnom i u negativnom smjeru, dok su kod ispitivanja s dijodometanom razlike u odnosu na čisti PLA iznosile do 10 °.
- Testom na univerzalnoj kidalici dobiven je uvid u mehanička svojstva materijala. Tako su rezultati pokazali da prekidna čvrstoća i istezanje te rad potreban za kidanje materijala rastu s dodatkom punila u polimernu matricu, a najbolje rezultate pritom pokazuju kompoziti s 1 mas. % Solvay (U) i s 5 mas. % Socal (S) punila.Dodatak Solvay punila povećao je prekidnu čvrstoću za sve udjele punila pri čemu je dodatak od 1 mas. % pokazao povećanje do 7 puta. Rad potreban za kidanje također je bio najvećeg iznosa za PLA U1 dok se Youngov modul nije znatno promijenio kod PLA U kompozita. Kompoziti sa Socal punilom pokazali su linearno povećanje prekidne čvrstoće s povećanjem udjela punila pa tako PLA S5 kompozit ima prekidnu čvrstoću oko 5 puta veću od čistog polilaktida. Youngov modul veći je za sve udjele punila, no ne pokazuje jasan trend kao prekidna čvrstoća i rad potreban za kidanje koji također raste s povećanjem udjela punila do najveće vrijednosti za PLA S5 koji je 20 puta većeg iznosa od rada potrebnog za kidanje čistog polilaktida.

6. LITERATURA

[1] Grupa autora: „*Biomaterijali*“, Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umjetnosti, 2010.

[2] Tokić, I., Fruk, G., Jermić, T.: „*Biorazgradiva ambalaža za čuvanje voća i drugih hortikulturnih proizvoda: materijali, svojstva i učinak na kakvoću*“, Journal of Central European Agriculture, 2011.

[3] Šprajcar, M., Horvat, P., Kržan, A., Biopolimeri in bioplastika – Plastika skladna z naravo, Kemijski inštitut, Ljubljana, 2012.

[4] Kazalac, A.: „Utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polilaktida“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. Sveučilište u Zagrebu, diplomski rad, 2015., str. 11

[5] Radoš, I.: „*3D ispis*“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2014., diplomski rad

[6] Ristić, I.S., Nikolić, Lj.B., Cakić, S.M., Pilić, B.M., Radičević, R.Ž.: „*Polilaktid: dostignuća i perspektive*“, Savremene tehnologije, No. 1, 2012.

[7] Hartmann, M. H., Kaplan, D.L.: „*Biopolymers from Renewable Resources*“, Springer-Verlag, Berlin, 1998.

[8] Alan, R., Sjostrom, E.: „*Condensation of Glycolic, Lactic and 2-Hydroxybutanoic Acids During Heating and Identification of the Condensation Products*“, GLC-MS, Acta Chemica Scandinavica, 1980.

[9] Nyce, G.W., Gluaser, T., Connor, E.F., Mock, A., Waymoth, J.L.: „*Polymerization*“, Journal of the American Chemical Society, 125(2003.)

[10] Filetin, T., Marić, G., Postupci proizvodnje kompozita, materijali za kolegij Napredne tehnologije materijala, FSB, Zagreb, 2013

[11] Govorčin Bajsić, E., Polimerne mješavine, Interna skripta FKIT, Zagreb, 2011.

[12] Vrkljan, D.: „*Karbonatna mineralna sirovina*“, Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina, prosinac, 2010.

[13] Tomašić. V., Rogošić, M., Kurajica, S., Matijašić, G., KATALOG OPREME Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišna tiskara d.o.o., Zagreb, 2007.

[14] Macan, J.,Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, Interna skripta za vježbe FKIT, Zagreb, 2006.

[15] Govorćin Bajsić, E., Termogravimetrijska analiza, predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, Zagreb, 2014.

[16] Ptiček, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Leskovac, M., Mlinac Mišak, M., Sinteza cijepljenih kopolimera različite strukture na osnovi etilen/propilen/diena i polistirena, Polimer, 27(2) (2006), 73-79.

[17] Wang, X., Sun, H., Bai, H., Zhang, L., Thermal, Mechanical and Degradation Properties of Nanocomposites Prepared using Lignin-Cellulose Nanofibers and Poly(Lactic Acid), BioResources 9(2) (2014.), 3211 – 3224.

[18] Practical Contact Angle Measurement (5), KRUSS Technical Note TN315e, www.kruss.de, (pristupljeno srpanj 2015.)

Osobni podaci

Ime / Prezime	**Tea Lovrinov**
Datum rođenja	6. prosinca 1993.
Spol	Ženski

Obrazovanje

2012. - danas

Sveučilišni preddiplomski studij kemijskog inženjerstva
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

2008. – 2012.
Salezijanska klasična gimnazija
Rijeka

2000. – 2008.
Osnovna škola Brajda
Rijeka

2014.
Stručna praksa u Rafineriji nafte Rijeka

Dodatne aktivnosti

2013.
Sudjelovanje na seminaru „Tell me how you move, I'll tell you what to build“
Catholic University of Louvain,
Louvain-la-Neuve, Belgija

Društvene vještine i kompetencije

aktivna članica (2013.) i Potpredsjednica za odnose s javnošću (2014.-2015.) studentske udruge BEST Zagreb
članica Studentskog zbora Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije (2015.)

Osobne vještine

strani jezici	Engleski, aktivno u govoru i pismu Francuski, pasivno u govoru i pismu
poznavanje rada u programskim paketima	Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint)