Utjecaj modifikacije površine Al2O3 na svojstva PCL i PLA polimera

Pavišić, Sanja

Master's thesis / Diplomski 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:149:255123

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Sanja Pavišić

UTJECAJ MODIFIKACIJE POVRŠINE Al_2O_3 NA SVOJSTVA PCL I PLA POLIMERA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj završnog rada: Prof. dr. sc. Mirela Leskovac

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Mirela Leskovac
Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
Dr. sc. Nina Vranješ Penava

Zagreb, srpanj 2015.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Mireli Leskovac na predloženoj temi, stručnim savjetima, pruženom strpljenju te na znanju koje mi je prenijela.

Također, zahvaljujem se asistentici Zrinki Buhin Šturlić i tehničkom suradniku Borisu Pleše na brojnim savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Neizmjerno sam zahvalna svojoj obitelji, dečku i prijateljima na pruženoj potpori tijekom dosadašnjeg obrazovanja.

Hvala i mojim kolegicama Antoneli Bošković i Matei Stanojević na ugodnom društvu i pomoći u laboratoriju.

Sanja Pavišić

SAŽETAK

Utjecaj modifikacije površine Al_2O_3 na svojstva PCL i PLA polimera

Interakcije između polimerne matrice i punila predstavljaju ključni čimbenik koji određuje svojstva polimernog kompozita. Cilj ovog diplomskog rada bio je istražiti međupovršinska, mehanička i toplinska svojstva te mehanizam popuštanja kompozita polikaprolaktona i poli(laktida) uz dodatak neobrađenog i metakril silanom obrađenog punila aluminijevog hidrata (ATH).

PCL/ATH i PLA/ATH kompoziti s različitim volumnim udjelom neobrađenog i metakril silanom obrađenog ATH punila pripravljeni su zamješavanjem u talini. Utjecaj dodatka punila na svojstva PCL/ATH i PLA/ATH kompozita istražen je primjenom tehnika kontaktnog kuta, rasteznog ispitivanja, diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA). Mehanizam popuštanja i morfologija kompozita istraženi su pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Svojstva međupovršine kompozita procijenjena su na osnovi proračunatih vrijednosti parametara adhezije; termodinamičkog rada adhezije, slobodne međupovršinske energije i koeficijenta razlijevanja. Dobivene vrijednosti parametara adhezije dovedene su u vezu s mehaničkim i toplinskim svojstvima istraživanih kompozita.

Utvrđen je značajan utjecaj modifikacije ATH punila na mehanička i toplinska svojstva PCL/ATH i PLA/ATH kompozita, što se može pripisati jačim interakcijama na međupovršini polimer/punilo s obrađenim ATH punilom.

Ključne riječi: PCL, PLA, aluminijev trihidrat, metakril silan, parametri adhezije

ABSTRACT

Influence of Al_2O_3 surface modification on the properties of PCL and PLA polymers

Interfacial properties of the composite are provided on the basis of calculated values of the parameters of adhesion: the thermodynamic work of adhesion, interfacial free energy and the coefficient of spreading. Obtained values of adhesion parameters were correlated with mechanical and thermal properties of investigated nanocomposites.

Interactions between polymer matrix and filler is a key factor in determining polymer composite properties. The aim of this thesis is the study of the interfacial, mechanical and thermal properties as well failure mechanisms of polycaprolactone and polylactide with the addition of untreated and methacryl silane pretreated alumina hydrate (ATH) filler.

PCL/ATH and PLA/ATH composites with different volume fraction of untreated and methacryl silane pretreated ATH fillers were prepared by melt blending procedure. The effect of the filler addition on the PCL/ATH and PLA/ATH composite properties has been investigated using techniques of the contact angle, tensile testing, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The failure mechanism and morphology of composites were studied using scanning electron microscopy.

The properties of the interface of composites are estimated on the basis of calculated values of the parameters of adhesion; thermodynamic work of adhesion, interfacial free energy and spreading coefficient. The obtained values of the parameters of adhesion were connected with mechanical and thermal properties of composites investigated.

A significant influence of modifications ATH fillers on the mechanical and thermal properties of the PCL/ATH and PLA/ATH composites, which can be attributed to stronger interactions at the interface polymer / filler with treated ATH filler.

Keywords: PCL, PLA, aluminum trihydrate, methacryl silane, adhesion parameters

Sadržaj

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1. POLIMERNI KOMPOZITI 2
2.1.1. Međupovršina u kompozitu 3
2.1.2. Kontaktni kut i slobodna površinska energija 5
2.1.3. Adhezija u kompozitu 6
2.1.4. Modeli za proračun slobodne površinske energije 8
2.2. PUNILA 9
2.2.1. Podjela i vrste punila 10
2.3. MODIFIKACIJA POVRŠINE PUNILA 13
2.3.1. Mehanizam vezanja organosilana 14
2.4. ALUMINIJEV TRIHIDRAT (ATH) 15
2.5. POLIKAPROLAKTON (PCL) 16
2.6. POLILAKTID (PLA) 17
2.7. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE 19
2.7.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) 19
2.7.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) 20
2.7.3. Mehanička svojstva 22
2.7.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) 24
3. EKSPERIMENTALNI DIO 26
3.1. MATERIJALI 26
3.1.1. Polimerna matrica 26
3.1.2. Punila 27
3.2. PRIPRAVA KOMPOZITNIH SUSTAVA 28
3.3. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE 29
3.3.1. Mjerenje kontaktnog kuta 29
3.3.2. Određivanje toplinskih svojstava kompozita 30
3.3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) 30
3.3.2.2. Termogravimetrijska analiza 31
3.3.3. Određivanje mehaničkih svojstava kompozita 32
3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) 33
4. REZULTATI I RASPRAVA 34
4.1. FENOMENI ADHEZIJE U KOMPOZITU 34

4.1.1.Slobodna površinska energija 34
4.2. TOPLINSKA SVOJSTVA KOMPOZITA ..... .42
4.2.1.Rezultati DSC analize PCL/ATH i PLA/ATH kompozita 42
4.2.2.Rezultati TGA analize PCL/ATH i PLA/ATH kompozita 51
4.3. MEHANIČKA SVOJSTVA KOMPOZITA 58
4.4. MORFOLOŠKA STRUKTURA KOMPOZITA 64
4.4.1. Rezultati elektronske pretražne kaolorimetrije 64
5. ZAKLJUČCI 72
6. LITERATURA 73
7. PRILOZI 75
7.1.Popis simbola i skraćenica 75
ŽIVOTOPIS 76

1. UVOD

Međupovršina predstavlja ključno mjesto u kompozitu, zbog njezine uloge u prijenosu naprezanja. Kao jedan od čimbenika koji doprinosi jakosti interakcija na međupovršini polimer/punilo jest kompatibilnost dviju faza koje su u kontaktu.

Pri istraživanju kompozita bitno je istražiti svojstva površine matrice i punila, kao i svojstva međupovršine. Poznavanje vrijednosti slobodne površinske energije pojedinih komponenata (punila i matrice) kompozitnog sustava omogućava procjenu interakcija na međupovršini matrica/punilo.

Polimeri su općenito materijali niske površinske energije i visoke hidrofobnosti dok su punila materijali visoke površinske energije i visoke hidrofilnosti. Zbog razlika u strukturi i površinskih karakteristika polimera i punila, često se kompatibilnost dviju faza postiže obradom površine punila odgovarajućim sredstvima.

S namjerom da se poboljšaju interakcije (adhezija) na međupovršini polimer/punilo između hidrofobne matrice i hidrofilnog punila, u ovom radu istražena su svojstva kompozita s neobrađenim (ATH W) i metakril silanom obrađenim (ATH PO) punilom aluminijevog hidrata. U radu su uspoređena svojstva kompozita s PCL i PLA matricom i različitim volumnim udjelima neobrađenog ATH W i silanom obrađenog ATH PO punila.

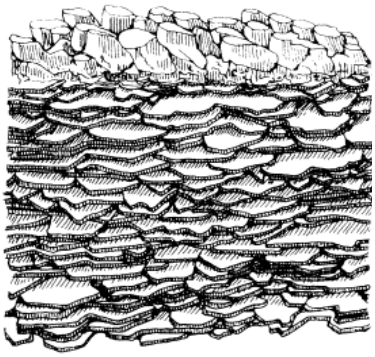
Na osnovi proračuna parametara adhezije; termodinamičkog rada adhezije, slobodne međupovršinske energije i koeficijenta razlijevanja procijenjena su svojstva kompozita i uspoređena s rezultatima mehaničkih i toplinskih svojstava i morfologije kompozita.

2. OPĆI DIO

2.1. POLIMERNI KOMPOZITI

Polimerni kompoziti su smjese polimera s anorganskim ili organskim dodatcima određene geometrije (vlakna, pahulje, sfere, kuglice, čestice), a sastoje se od dvije ili više faza. Aditivi mogu biti kontinuirana, npr. duga vlakna ili vrpce; ugrađeni su u polimeru u pravilnim geometrijskim slaganjima koja se protežu kroz cijelu dimenziju proizvoda. Poznati primjeri su termoreaktivna vlakna koja se obično ubrajaju u polimerne kompozite visokih zahtjeva. S druge strane, dodatci mogu biti diskontinuirani, raspodjeljeni u kontinuiranoj matrici u obliku pahuljica, pločica, kuglica.[1]

Takvi se sustavi obično temelje na termoplastičnoj matrici te se ubrajaju u polimerne kompozite manje zahtjevne primjene u odnosu na kompozite s kontinuiranim vlaknima.
Priroda koristi kompozite za sve čvrste materijale. To su kompleksne strukture koje se sastoje od kontinuiranih ili diskontinuiranih vlakana ili čestica materijala ugrađenih u organsku matricu. Drvo je sastavljeno od vlakana celuloze i lignina. Kost je mješavina kolagena i drugih proteina i kalcijevih fosfatnih soli. Ljušture mekušaca izrađene su od slojeva tvrdog minerala odvojeni proteinskim vezivom, slika 1.[1]



Slika 1. Prirodni kompozit: ljuske mekušca sačinjene od kalcijevih soli razdvojene proteinima[1,2]

Dodatci za polimerne kompozite dijele se na ojačavala, punila ili ojačavala punila. Ojačavala, koja su puno tvrđa i jača od polimera, obično povećavaju modul i čvrstoću. Mehanička modifikacija svojstava može se smatrati njihovom primarnom funkcijom, iako mogu značajno utjecati i na toplinsko širenje, prozirnost, toplinsku stabilnost, itd. Kompoziti koji sadrže kontinuirana ojačavala, uglavnom u termoreaktivnim matricama, duga vlakana ili vrpce mogu postati glavna komponenta mješavine (oni mogu predstavljati čak 70% volumnog

udjela u orijentiranim kompozitima). U diskontinuiranim kompozitima, ojačavala (kratka vlakna ili pahulje) su raspodijeljene u kompozitu u različitim smjerovima i više geometrijskih oblika. U tom slučaju, sadržaj dodatka obično ne prelazi 30-40% volumnog udjela.[1]

Općenito, parametri koji utječu na svojstva polimernih kompozita uključuju:

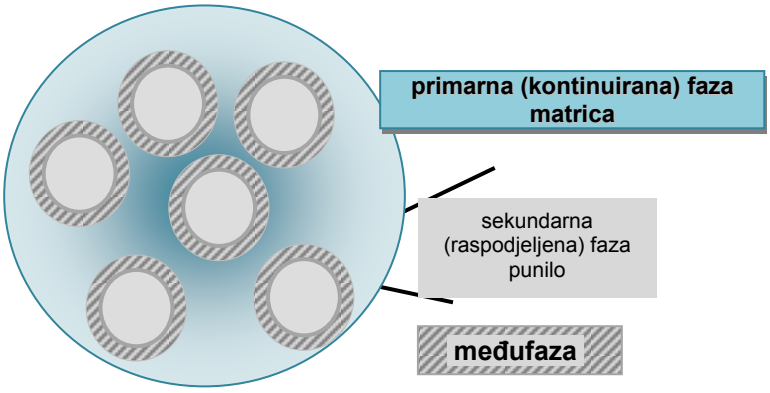
- svojstva aditiva (osnovna svojstva, veličina, oblik)
- sastav
- interakcije komponenata na granici faza
- način prerade

Koncentracija i osnovna svojstva punila, kao i interakcije punila s matricom, predstavljaju važne parametre koji kontroliraju proces stabilnosti kompozita.

2.1.1. Međupovršina u kompozitu

Višekomponentni materijali kao što su polimerni kompoziti sastoje se od nekoliko faza između kojih se formira međupovršina, stoga je razumljivo da poznavanje svojstava međupovršine polimer/punilo ključno za razumijevanje svojstava kompozita u cjelini.

Međupovršina predstavlja dvodimenzionalno područje kontakta između dviju faza. Ona je jednako važna u polimerima punjenim česticama, vlaknima ojačanim kompozitima, polimernim mješavinama i nanokompozitima. Međutim, u heterogenim sustavima uvijek se formira područje određene debljine čija se svojstva razlikuju od pojedinih komponenata i to područje se naziva *međufazom*, a prikazano je na slici 2. U međufazi dolazi do postupne promjene svojstava prilikom prijelaza jedne faze u drugu.



Slika 2. Međufaza u kompozitu

Interakcije između faza kroz međufazu predstavljaju jedan od čimbenika koji određuju svojstva tih materijala, a proučavanje i modifikacija međupovršinskih interakcija od izuzetne su važnosti za njihov razvoj.[3] Piggot ističe važnost međupovršine i predstavlja ju kao srce kompozita, zbog njezine uloge u prijenosu naprezanja između punila i matrice i utjecaja na svojstva kompozita u cjelini.[4]

Jakost interakcija između faza u višefaznim sustavima ovisi o karakteristikama pojedinih komponenata tog sustava.

Utjecaj međufaze na svojstva višekomponentnih materijala ovisi o mehanizmu njenog nastajanja i o svojstvima pojedinih komponenata. Ako međufaza nastaje kemijskim reakcijama, predviđanje svojstava međufaze je vrlo teško. Takav slučaj je prilikom tretmana vlakana ili površine punila silanskim sredstvima, gdje se obično formiraju polisiloksanski slojevi oko punila.[5]

Ako međufaza nastaje fizikalno-kemijskim interakcijama, njezina debljina je određena jakošću interakcija, dok su njezina svojstva određena karakteristikama komponenata. Uz jakost interakcija, na svojstva materijala također utječe i količina materijala u međufazi koja ovisi o međupovršini i veličini kontaktne površine između komponenata. Ovaj čimbenik je osobito važan u nanokompozitima i razlog je specifičnih svojstava ovih materijala. Svojstva polimera u međufaznom sloju definirana su karakterističnim veličinama pojedinih faza kompozitnog sustava; slobodnom površinskom energijom punila i polimerne matrice i fleksibilnošću polimernih lanaca. Značajan je utjecaj svojstava polimera u međupovršinskom sloju, ovisno o kemijskoj strukturi polimera. Rezultati u literaturi su pokazali da utjecaj na svojstva kompozita nema apsolutni sadržaj krutih čestica u sustavu, već udio polimera u površinskom sloju. Ovisno o komponentama polimernog kompozita u nekim sustavima dodatkom punila povećava se temperatura staklastog prijelaza.[6]

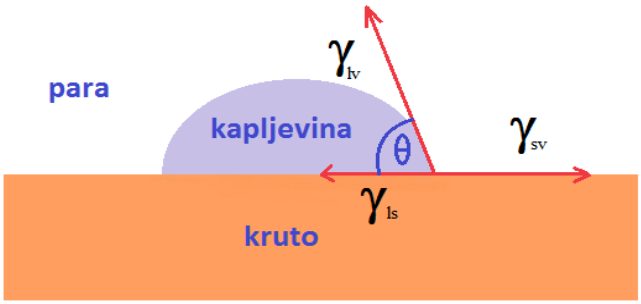
Na osnovi provedenih istraživanja Lipatov iznosi sljedeću ovisnost:

(1)

gdje je ν - udio matrice u međufaznom sloju , S – površina kontakta između faza sustava, σ - krutost polimernih lanaca, γ_s/W_c – omjer slobodne površinske energije punila i molarne kohezijske energije polimera. S porastom omjera γ_s/W_c lakši je prijelaz makromolekula u površinski sloj. Porast slobodne površinske energije, doprinosi porastu interakcija na međupovršini punilo/matrica i povećava se udio polimerne matrice u međufaznom sloju.[6]

2.1.2. Kontaktni kut i slobodna površinska energija

Kontaktni kut se može opisati kao mjera vlaženja krutine kapljevinom. Kapljica se razlijeva po krutoj površini do uspostavljanja ravnotežnog stanja, slika 3. Sile koje djeluju na periferiji kapljice čine kontaktni kut s krutom površinom.[7]

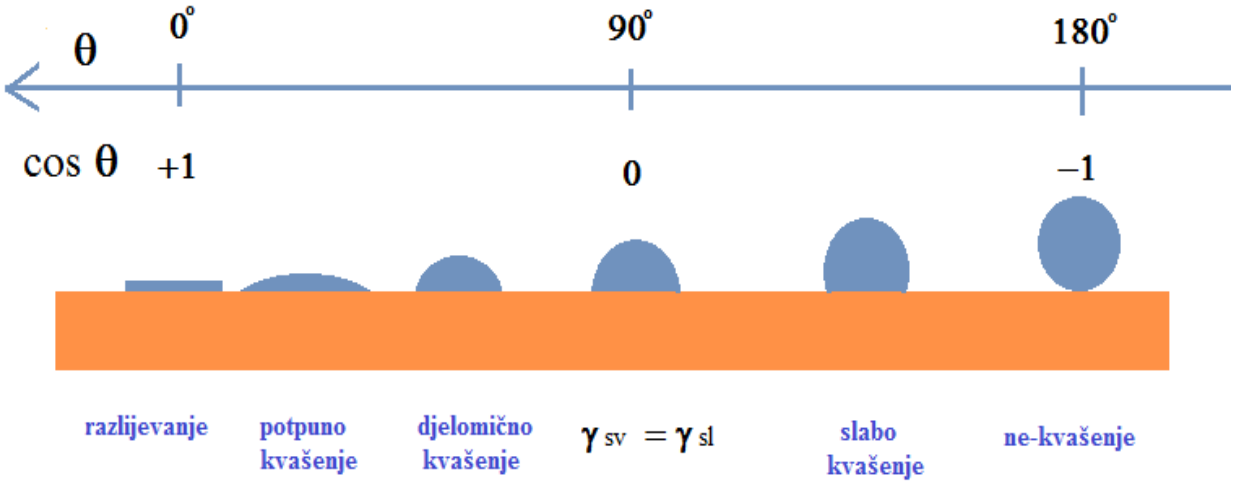


Slika 3. Prikaz kapi na krutoj površini

Ovisnost površinskih napetosti komponenata i ravnotežnog kontaktnog kuta definira se Youngovom jednadžbom:[7]

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \qquad (2)$$

Međusobni kontakt kapljevine i krutine, odnosno afinitet između dviju faza objašnjava se pojmom vlaženja. Ako je $\theta > 0$ ° tada se kapljevina ne razlijeva po površini, a ako je $\theta = 0$ ° tada se u potpunosti razlijeva po površini kao što je prikazano na slici 4. Kapljevine koje dobro vlaže neku površinu imaju jak afinitet prema tom materijalu. U drugom slučaju afinitet je slab. Dobro vlaženje površine znači visoku slobodnu površinsku energiju. Takvi sustavi su staklo, keramika, metali i sl. Slabo vlaženje ukazuje na nisku energiju slobodne površinske energije. U tu skupinu ubrajaju se polimeri, voda, organski pigmenti i dr.[7]



Slika 4. Prikaz kapljica na krutoj površini u ovisnosti o veličini kontaktnog kuta

Površine koje s vodom čine kontaktni kut manji od 90° zovu se hidrofilnim, dok se one s kutom većim od 90° zovu hidrofobnima. Superhidrofobne površine su one površine koje imaju kontaktni kut veći od 150°. Koeficijent razlijevanja opisuje mjeru vlaženja prema jednadžbi:[7]

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \qquad (3)$$

2.1.3. Adhezija u kompozitu

Adhezija se može opisati kao jakost interakcija na granici faza dvaju različitih tijela, a posljedica je djelovanja sila između atoma ili molekula, slika 5. Sile privlačenja biti će to jače kada su molekule bliže, a razlika između pozitivnog i negativnog naboja veća. Adhezijske sile nastaju kao rezultat molekulskih interakcija primarnih i sekundarnih sila.[7] Tablično su prikazane pojedine vrste sila i njihove energije.

Tablica 1. Energije pojedinih vrsta veza[7]

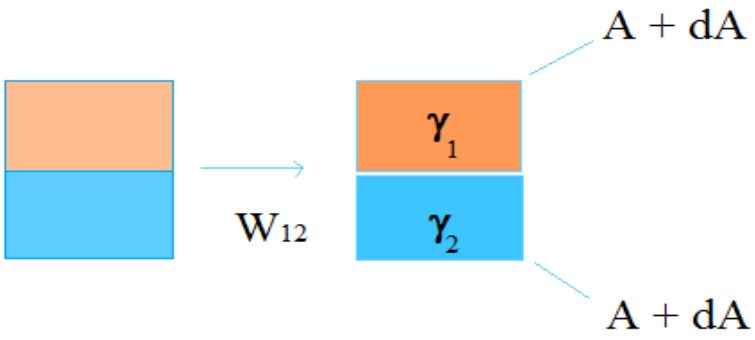
Vrsta veze	Energija veze (kJ/mol)
Primarne veze	
Ionske	600 - 1100
Kovalentne	60 - 700
Metalne	110 - 350

Donor – akceptorske veze	
Brönsted kiselo – bazne interakcije	do 1000
Lewis kiselo – bazne interakcije	do 80
Sekundarne veze	
Vodikove veze	
Vodikove veze koje uključuju fluor	do 40
Vodikove veze bez fluora	10 - 25
van der Waalsove veze	4 - 20
Permanentne dipol – dipol interakcije (Keesom)	manje od 2
Interakcije dipol – inducirani dipol (Debeye)	0,08 - 40
Disperzijske (Londonove) sile	

Najučestalije sile kojima treba pridodati važnost kada je riječ o adheziji su sekundarne van der Waalsove sile, a uključuju polarne sile koje su rezultat orijentacije permanentnih električnih dipola i indukcijskog utjecaja permanentnih dipola na polarizibilne molekule, zatim Debeye indukcijske sile koje nastaju kada se elektronski oblak atoma ili molekule deformira djelovanjem susjednog dipola ili iona i disperzijske (Londonove) sile koje potječu od unutrašnjeg kretanja elektrona i postoje između svih vrsta atoma i molekula.[7]

Termodinamički rad, W_A, odnosno predviđanje jakosti interakcija na međupovršini koje su potrebne za odvajanje dviju faza u kontaktu može se opisati Dupréovom jednadžbom:[7]

$$W_A = W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \qquad (4)$$



Slika 5. Adhezija i termodinamički rad adhezije

Adhezija znatno utječe na svojstva kompozita. Stoga je potrebno poznavati svojstva površine polimerne matrice i punila te svojstva međupovršine. Fenomeni o kojima ovise ta svojstva su slobodna površinska energija pojedine komponente, koeficijent razlijevanja, termodinamički rad adhezije i slobodna međupovršinska energija. Interakcije odnosno adhezija na međupovršini polimer/punilo može se procijeniti na osnovi određivanja

parametara adhezije. Kod kompozitnih sustava treba uzeti u obzir ne samo interakcije već i veličinu površine kontakta, jednolikost raspodjele čestica punila i morfologiju. Termodinamički rad adhezije može se proračunati prema jednadžbi:

$$W_A = \gamma_{punilo} + \gamma_{matrica} - \gamma_{punilo/matrica} \quad (5)$$

Literaturni podatci navode da su optimalni uvjeti adhezije:[8]

$W_{punilo/matrica}$ = *maksimalan*, S≥0, a $\gamma_{punilo/matrica}$ = *minimalna.*

2.1.4. Modeli za proračun slobodne površinske energije

Višak energije na površini kapljevine ili krutine povezan je s veličinom slobodne površinske energije i čvrstoćom sila koje treba prekinuti (disperzijske, vodikove, metalne i dr.). Na površini materijala atomi i molekule imaju energiju različitu od energije u unutrašnjosti. Upravo ta razlika rezultira slobodnom površinskom energijom koja ovisi o jakosti interakcija prilikom formiranja površine.[7]

Ukupna površinska energija γ, sastoji se od doprinosa svih međumolekulskih i međuatomskih sila na međupovršini faza koje su u kontaktu. Slobodna međupovršinska energija između dviju faza ovisi o energiji površine svake od faza.

Postoji nekoliko modela za proračun komponenata slobodne površinske energije. Owens – Wendtov model pretpostavlja aditivnost komponenata slobodne površinske energije, tj. da je međupovršinska energija jednaka sumi doprinosa disperzijske i polarne komponente.[9]

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (6)$$

Također uključuje i pretpostavku da je slobodna međupovršinska energija jednaka geometrijskoj sredini površinskih energija pojedinih faza u kontaktu.[9]

$$\gamma_{\nu}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma^{l}\gamma^{l}} + 2\sqrt{\gamma^{s}\gamma^{s}} \quad (7)$$

Ovaj model se primjenjuje za određivanje slobodne površinske energije sustava visokih energija.

Wu-ov model se koristi za određivanje slobodne površinske energije sustava niskih energija, a predlaže nešto drugačiju aproksimaciju. Uz aditivnost komponenata uključuje i pretpostavku da je slobodna međupovršinska energija jednaka harmonijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza u kontaktu.[10]

$$\gamma_{_,}(1+\cos\theta) = \frac{4\gamma_{_}'\gamma_{_}'}{\gamma_{_}' + {}'} + \frac{4\gamma_{_}'\gamma_{_}'}{\gamma_{_}' + {}'} \qquad (8)$$

Slobodna površinska energija određuje se mjerenjem kontaktnog kuta na goniometru, metodom položene kapi.

2.2. PUNILA

U području polimernih materijala velik je izazov rada s polimernim kompozitima punjenim česticama što je rezultat velikog broja različitih vrsta materijala koja se koriste kao punila, od relativno jednostavnih kreda i vapnenac pa sve do rijetkih magnetičnih prašaka. Čak i naizgled jednostavna mineralna punila mogu se značajno razlikovati ovisno o njihovom podrijetlu i načinu dobivanja, stoga predstavljaju veliki izazov brojnim znanstvenicima i tehnolozima.

Mineralna punila predstavljaju vitalan i važan dio svjetske polimerne industrije. Primjena punila u industriji plastike i gume dostiglo je zavidnu razinu od oko 2,5 milijuna godišnje u Zapadnoj Europi. Potrošnja punila u polimernoj industriji i nadalje raste za oko 8-12% godišnje, na svjetskoj razini. Jedan od razloga porasta potrošnje punila nalazi se u ekonomskoj opravdanosti, tj. niskoj cijeni punila. S razvojem specifičnih polimernih materijala za napredne primjene raste i potreba za različitim specifičnim punilima. Stoga je u praksi od iznimne važnosti poznavati osnovna svojstva minerala i njihov utjecaj na svojstva polimera.[11]

Najvažnija mineralna punila su karbonati, gline i talk, te drugi različiti silikati. Poznato je da nekoliko karbonatnih minerala ima potencijal za korištenje kao mineralna punila, međutim samo su neka od tih punila važna za industrijsku primjenu plastike i gume. Kalcit (kalcij) i dolomit (kalcij-magnezij) predstavljaju glavna karbonatna punila koja su vrlo rasprostranjena i eksploatiraju se u mnogim zemljama.

Mineral je tvar anorganskog podrijetla definiranog kemijskog sastava, koji se nalazi u zemljinoj kori. Uz nekoliko iznimki, minerali posjeduju sređeni unutarnji rasporeda atoma ili skupina atoma te se nalaze u kristalnom obliku. Dok s druge strane nedostatak uređene strukture predstavlja amorfnu strukturu.[11,12]

Razmještaj (motiv) atoma, njihova udaljenost i usmjerenost ovisi o silama koje djeluju između atoms. Takav razmještaj čvrsto povezanih atoma u trodimenzijsku mrežu naziva se

kristalnom rešetkom. Razmatranja fizike pakiranih čestica koje se međusobno okružuju, vidljivo je da je moguće nastajanje samo 14 prostornih rešetki. To je poznato kao Bravais rešetka. Također postoji ograničeni broj razmještaja motiva u rešetki koji će biti tako smješteni da ispune čitav prostor. Postoje samo 32 načina kako će se rasporediti atomi oko točaka u rešetki što vodi do 230 razmještaja objekata u prostoru, tzv. prostornih skupina.[11,12]

Sile koje djeluju između atoma rezultiraju specifičnim trodimenzijskim redovima koji se ponavljaju. Ograničavajući čimbenici ovise o obliku jediničnih ćelija i okolini u kojoj rastu. Njegova površina zbog toga raste djelomično slučajno; a promjene nametnute iz okoline ne utječu na osnovna svojstva kristala, iako se mogu uočiti druge promjene. Pravilno uređena struktura kristala ukazuje na mogućnost drugačijih svojstva u različitim ravninama i smjerovima.

Priroda atoma koji čine mineral, sile koje djeluju između atoma i njihov raspored definiraju osnovna svojstva minerala kao što su: kemijska svojstva, gustoća, optička svojstva, tvrdoća i oblik. Oni također definiraju mehanizam po kojem će se minerali lomiti i zbog toga imaju važnu ulogu u određivanju oblika, veličine i raspodjele veličina.[11,12]

Nečistoće, koje su prisutne u mineralu od početka njegovog nastajanja, također mogu biti prisutne i u kristalu i imati važnu ulogu u svemu što je ranije navedeno. Nečistoće su također važne prilikom određivanja kemije površine minerala zbog adsorpcije organskih ili anorganskih tvari na površini.[11,12]

2.2.1. Podjela i vrste punila

Pojam punila je vrlo širok i obuhvaća veliki broj materijala. Punila se mogu definirati kao različite krute čestice (anorganske, organske), koje mogu biti nepravilnog, igličastog, vlaknastog ili pločastog oblika. Pigmenti i elastomerne matrice nisu uključene u ovu definiciju.

Postoji značajna raznolikost u kemijskim strukturama, obliku, veličini i osnovnim svojstvima raznih anorganskih i organskih spojeva koji se koriste kao punila. Punila su obično krute tvari, koje se ne miješaju s matricom niti u rastaljenom niti u čvrstom stanju, već čine dispergiranu fazu u polimernoj matrici. Njihova zajednička karakteristika jest da se koriste u relativno visokom udjelu (> 5% po volumenu), iako neki modifikatori površine i pomoćna sredstva omogućavaju korištenje i manjih količina s istim učinkom na svojstva.[13]

Punila se mogu podijeliti na anorganska i organska, i dalje dijele prema kemijskoj strukturi, tablica 2 ili u skladu sa svojim oblikom i veličinom čestica, tablica 3. Wypych

upućuje da postoji više od 70 vrsta čestica ili pahulja i više od 15 vrsta vlakana prirodnog ili sintetskog podrijetla koji se koriste kao punila za termoplaste i duromere.

Punila koja nalaze široku primjenu su industrijski minerali kao talk, kalcijev karbonat, kaolin, tinjac, volastonit i barit.

Tablica 2. Podjela punila prema vrsti kemijskih struktura[13]

Kemijska struktura	Primjer
Anorganski oksidi	staklo, MgO, SiO_2, Sb_2O_3, Al_2O_3
Hidroksidi	$Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$
Soli	$CaCO_3$, $BaSO_4$, $CaSO_4$, fosfati
Silikati	talk, tinjac, kaolin, volastanit, montmorilonit, nano-gline, azbest
Metali	bor, čelik
Organski	
Ugljik, grafit	ugljikova vlakna, grafitna vlakna i pahulje, ugljikove nanocijevi, čađa
Prirodni polimeri	Celulozna vlakna, drvena vlakna, lan, pamuk, škrob
Sintetizirani polimeri	Poliamidi, poliesteri, polivinilna alkoholna vlakna

Tablica 3. Morfologija čestica punila[13]

Oblik	**Omjer širine i visine**	**Primjer**
Kocka	1	feldspati, kalcit
Sfera	1	staklene kuglice
Blok	1-4	kvarc, kalcit, silika, barit
Ploča	4-30	kaolin, talk, glinica
Pahulja	50-200++	tinjac, grafit, montmorilonite nano-gline
Vlakna	20-200++	volastonit, staklena vlakna, nanocijevi, drvena vlakna, azbestna vlakna, ugljikova vlakna

Shema koju je prvi predložio Mascia za aditive za plastične materijale, je za podjelu punila u skladu s njihovim specifičnim funkcijama, kao što je njihova sposobnost promjene mehaničkih, električnih i toplinskih svojstava, otpornost na gorenje, otpornost na djelovanje otapala, svojstva prerade ili jednostavno troškovi formulacije. Međutim punila su

multifunkcionalna i mogu se karakterizirati primarnom funkcijom i brojnim dodatnim funkcijama, tablica 4.[13]

Punila se dijele prema pet osnovnih funkcija na:

- punila koja utječu na promjenu mehaničkih svojstava ;
- punila koja djeluju kao usporivači gorenja;
- punila koja utječu na promjenu električnih i magnetskih svojstava;
- punila koja utječu na promjenu površinskih svojstava;
- punila koja se koriste kao pomoćna sredstva u preradi

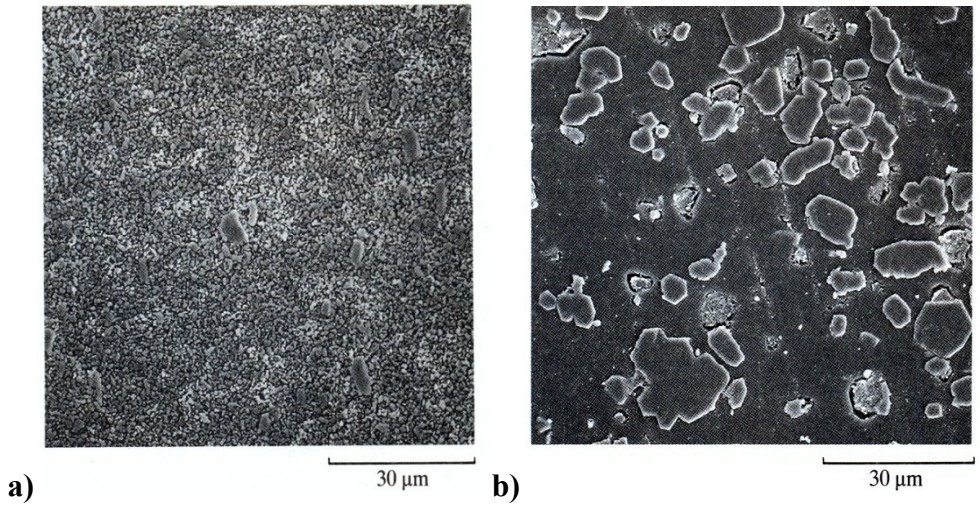
Dodatne funkcije mogu uključivati poboljšanje razgradivosti, barijerna svojstva, starenje, biološke aktivnosti, apsorpciju zračenja, itd.

Tablica 4. Punila i njihove funkcije[13]

Primarna funkcija	Primjer punila	Dodatna funkcija	Primjer punila
Modifikacija mehaničkih svojstava	***Visoki omjer širine i visine:*** staklena vlakna, mica, nano-gline, ugljikove nanocijevi, ugljik / grafitna vlakna / aramid / sintetska / prirodna vlakna ***Nizak omjer širine i visine:*** talk, $CaCO_3$, kaolin, drvo, fluor, volastonit, staklene kuglice	*Kontrola propusnosti*	smanjena propusnost: neprobojna pločica: mica, talk, nano-gline, staklene pahulje Poboljšana propusnost: stres koncentratori za izazivanje poroznosti: $CaCO_3$, raspršeni polimeri
Povećanje vatrootpornosti	hidratizirana punila: $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$	*Bioaktivnost*	Regeneracija kostiju: hidroksiapatit, trikalcij fosfat, silikatna stakla
Modifikacija električnih i magnetskih svojstava	provodljivost, neprovodljivost, feromagnetičnost: metali, ugljikova vlakna i nanocijevi, čađa, tinjac	*Degradacija*	Organska punila: škrob, celulozna
Modifikacija površinskih svojstava	antiblokirajuća svojstva, podmazivanje: silika, $CaCO_3$, PTFE, MoS_2, grafit	*Absorpcija zračenja*	metalne čestice, olovni oksid, olovna stakla
Poboljšanje prerade	tiksotropno sredstvo, zgušnjivač, čistač kiselina: kolodina silika, bentonit, hidrokalcit	*Poboljšana dimenzijska stabilnost*	izotropno skupljanje, smanjenje iskrivljenja: čestica punila, staklene kuglice, tinjac
		Modifikacija optičkih svojstava	fine čestice, tinjac/ hibridni pigmenti
		Kontrola prigušivanja	pahuljasta punila, staklo, $BaSO_4$

Utjecaj udaljenosti između čestica

Udaljenost između čestica punila u polimernoj matrici ima važnu ulogu u svojstvima kompozita, pri čemu do poboljšanja dolazi u sustavima u kojima je udaljenost između čestica malaTo rezultira smanjenjem gibljivosti polimernih lanaca te u konačnici i poboljšanju svojstava kompozita. Udaljenost između čestica punila određena je brojem čestica i mijenja se s veličinom čestica. Na slici 6. prikazan je utjecaj različitih veličina čestica.[11,14]



a) **b)**

Slika 6. SEM mikrofotografije poli(metilmetakrilata) punjenog s jednakim volumnim udjelom $Al(OH)_3$ punila različitih veličina čestica: **a)** 55% grubih čestica **b)** 55% finih čestica[11]

2.3. MODIFIKACIJA POVRŠINE PUNILA

U zadnjem desetljeću iznimna važnost posvećuje se modifikaciji površine punila s ciljem poboljšanja svojstva polimernih materijala. Modifikacijom površine punila osiguravaju se bolja mehanička svojstva, bolja raspodjeljenost punila i dobra reološka svojstva. Modifikacijom površine postiže se veća hidrofobnost površine, a samim time površina punila postaje kompatibilnija s polimerom.[15,16]

kao modifikatori površina mineralnih punila imaju opću formulu:

$$(R)_{4-n}\text{-Si-}X_n$$

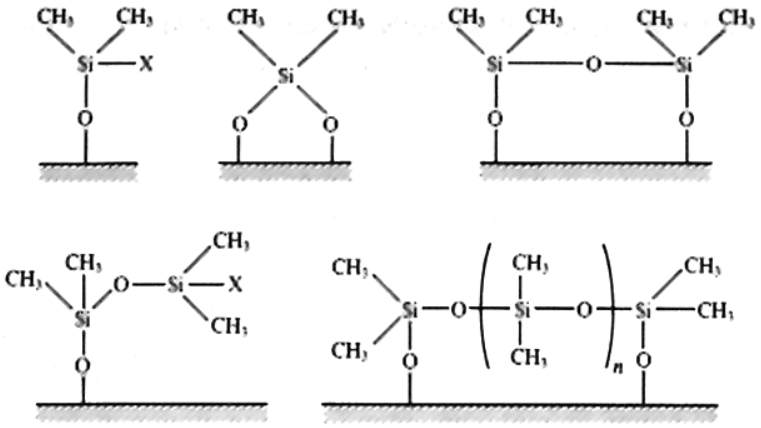
gdje je n=1-3. Skupina X je hidrolizirajuća skupina odabrana tako da reagira s hidroksilnim skupinama na površini punila pri čemu se stvara stabilna veza uz nastajanje halogena ili alkoksida. Skupina R je povezana s hidrolitički stabilnom ugljik silicij vezom te može biti

inertna ili može sadržavati reaktivne organske funkcijionalne skupina kao što su vinilna, amino, itd. Silani mogu tvoriti jake veze s polimernom matricom kao i sa površinom punila. Silani koji se često komercijalno koriste oni s alkoksi skupinama i oni sadrže samo jednu organsku skupinu vezanu na silicij. Opća formula je:

$$R\text{-}Si\text{-}(OR)_3$$

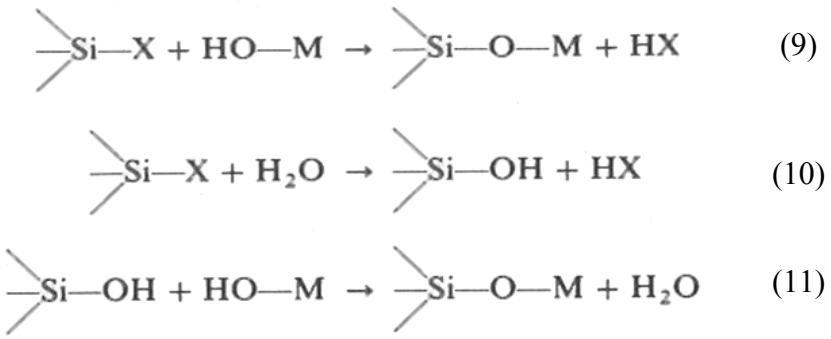
2.3.1. Mehanizam vezanja organosilana

Organosilani reagiraju s hidroksilnim skupinama na površini punila i stvaraju stabilan sloj, slika 7. Oni su tako najučinkovitiji.



Slika 7. Moguće strukture u reakciji dimetildihalogenosilana s površinom silike[11]

Moguće su dvije vrste reakcija Si-X skupine s hidroksilnim skupinama na površini punila. One mogu direktno reagirati s površinom i stvarati siloksansku vezu uz izdvajanje HX (jednadžba 9), ili mogu prethodno hidrolizirati s vlagom na površini punila reakcijom kondenzacije silanolnih skupina uz izdvajanje vode (jednadžba 10 i 11).



Slika 8. Reakcije organosilana s površinom punila[11]

Najjednostavniji način razmatranja je reakcija molekula kao što su $(CH_3)SiX$ s amorfnom površinom silicija, pri suhim uvjetima, gdje se očekuje direktna reakcija s površinom. Struktura takve površine silicija intenzivno su istraživali Iler i suradnici.[11,17]

Općenito je prihvaćeno da uz prisutnost vlage na površini, potpuno prekrivena površina ima oko 4,6 silanolnih skupina (Si-OH) po nanometru kvadratnom, nm^2.
To znači da je za pokrivenost površine potreban ekvivalentni broj organosilanskih molekula. To dokazuje da ne reagiraju sve silanolne skupine. Glavnina organosilana je prevelika da bi došlo do takvog prekrivanja stoga produkt skupina hidrolize X može reagirati sama i s blokovima nastalim na površini. Uz uvjete bez vode, postoje na površini dvije vrste silanolnih skupina izolirana koja slobodno vibrira i skupina vezana vodikom vezom što čini oko 30% ukupnih skupina.

Komercijalno je dostupan veliki broj silanskih sredstava za vezivanje. Za modifikaciju površine punila najčešće se koriste silani s vinilnom, metakrilnom, amino, epoksi, merkapto i polisulfidnom funkcionalnom skupinom.[11]

2.4. ALUMINIJEV TRIHIDRAT (ATH)

Najvažnija značajka aluminijevog hidroksida (ATH) jest njegova funkcija kao usporivača gorenja i sposobnost smanjenja nastajanja dima. Djeluje kao usporivač gorenja zbog činjenice da se produkt endotermno razgrađuje pri temperaturama nižim od temperatura potrebnih za gorenje većine polimera. Taj jaki endoterm uklanja toplinu od izvora paljenja. Prilikom razgradnje, nastaje inertni plin (voda) koja smanjuje prisutnost kisika, jednadžba 12. Smanjenje nastajanja dima je razlog rasipanja topline, učinaka koji se javljaju tijekom spaljivanja, favorizirajući stvaranje polimernog ugljika umjesto čestice čađe.[18]

Endotermna razgradnja aluminijevog tri-hidroksida ($Al(OH)_3$) odvija se između 180 i 200^oC a vodi do oslobađanja vode i nastajanja aluminijevog oksida:

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow[-300\ kJ/mol]{toplina} Al_2O_3 + 3H_2O \qquad (12)$$

Ova reakcija se odvija u dva stupnja. Tijekom prvog stupnja nastaje intermedijarni produkt poznat kao boemit "AlOOH" [18], pri čemu se oslobađa najmanja količina endotermne energije.

Reakcija prikazana jednadžbom (12) ima nekoliko utjecaja na izgaranje polimera:

- apsorbira 1050 kJ/kg ATH, tj. hladi polimerni materijal
- Al_2O_3 tvori izolacijski toplinski sloj
- oslobođena vodena para razrijeđuje plinove izgaranja i tvori zaštitni plinoviti sloj

Unatoč navedenim svojstvima, ATH-punjeni polimeri zanimljivi su samo pri visokom udjelu punila. Napr. LOI (minimalna koncentracija kisika - *limiting oxygen index*) može dostići vrijednost višu od 50% za EVA polimer koji sadrži 75% ATH.[14] ATH također značajno snižava nastajanje dima. Zbog relativno niske temperature razgradnje primjena ATH je ograničena na polimere niskih temperatura prerade, kao što su EVA i LDPE.

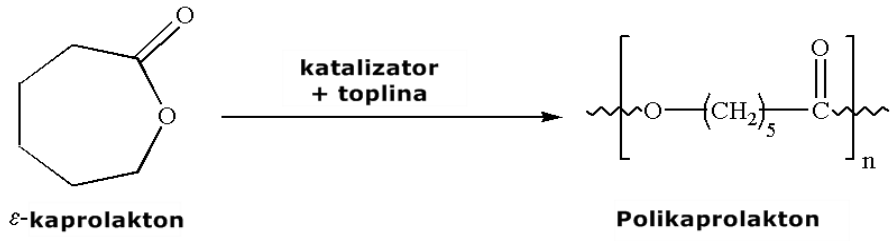
Ova punila dostupna su u različitim veličinama čestica srednjeg dijametra od 100 μ do 0,5 μ te zahtijevaju različite tretmane površina.[19] Dobiva se iz boksita ili Bayerovim postupkom. Može se koristiti u obliku praha, pločica ili viskera. Odlikuje se malom specifičnom težinom i velikom disperzijom. Otporan je na vodu, alkalije i svjetlo. Najveću primjenu ima u industriji kablova i grafičkih boja.[20] Može se koristiti sa nezasićenim poliesterskim smolama, termoplastičnim polimerima, epoksi smolama, poliuretanskim smolama i leteksom.[20]

2.5. POLIKAPROLAKTON (PCL)[21]

Tijekom 1970-tih i 1980-tih godina PCL je upotrebljavan u području biomedicine zbog dobre biokompatibilnosti. Popularnost PCL-a tada je istisnuta polimerima koji su imali manje nedostataka povezanih sa duljinom degradacije. Nedavno ponovno oživljava interes za PCL-om kao biomaterijalom zbog dobrih reoloških i viskoelastičnih svojstva pred mnogim drugim polimerima.

Polikaprolakton je alifatski poliester čija se struktura sastoji od niza metilenskih jedinica između kojih se formiraju esterske skupine. Može se sintetizirati na dva načina:

- polimerizacijom otvaranjem prstena ε-kaprolaktona primjenom anionskih, kationskih ili koordinacijskih katalizatora
- putem slobodnih radikala polimerizacijom 2-metilen-1-3-dioksepana



Slika 9. Dobivanje polikaprolaktona[21]

PCL je hidrofoban i semikristalan polimer. Zbog ograničene rotacije manjih segmenata lanaca, niskog stakliša, T_g, koji iznosi oko -60 °C i temperature taljena, T_m, od 59 i 64 °C. Na sobnoj temperaturi ima amorfnu strukturu. Njegova kristaliničnost se smanjuje s porastom molekulske mase. Prosječan broj molekulske mase PCL uzoraka iznosi između 3000 i 8000 g/mol. Topljiv je u kloroformu, diodometanu, benzenu, toluenu, cikloheksanonu i ugljikovom tertakloridu pri sobnoj temperaturi. Ima slabu topljivost u acetonu, 2-butanolu, etilnom acetatu i acetonitrilu, a netopljiv je u alkoholu, eteru i dietil eteru. Zbog izuzetne kompatibilnosti s drugim materijalima, te niske cijene PCL je i dalje istražuje kao materijal za primjenu u biomedicinskom području. PCL i njegovi kopolimeri privukli su veliku pozornost zbog brojnih prednosti u odnosu na ostale biopolimere. To uključuje kinetiku razgradnje, dobra mehanička svojstva, jednostavnost oblikovanja i proizvodnje te odgovarajuću veličinu pora koja je važna ako je nužno oslobađanje lijeka u okviru matrice. Homopolimer PCL-a se totalno razgradi u roku 2 - 4 godine ovisno o početnoj molekulskoj masi. Prema različitim istraživanjima PCL se podvrgava razgradnji u dvije faze, prva: ne-enzimsko cijepanje od esterske skupine i druga kada je polimer više kristalan i manje molekulske mase (manje od 3000 g/mol) podvrgava se intraceluloznoj degradaciji. Najčešće se koristi kao dodatak smolama radi bolje prerade i za poboljšanje njihovih krajnjih svojstava. Najveći nedostatak su mu loša mehanička svojstva.

2.6. POLILAKTID (PLA)

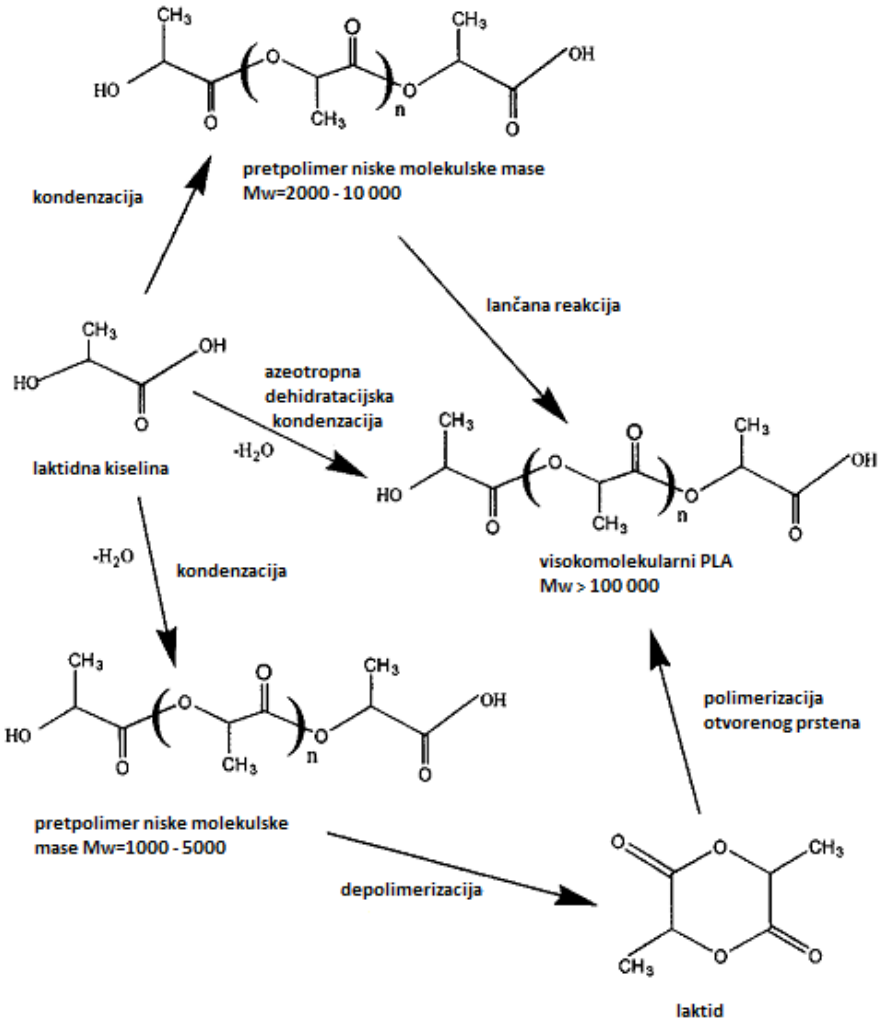
Polilaktid ili poli(mliječna kiselina) pripada skupini alifatskih poliestera izrađene od α-hidroksi kiseline, koja uključuje poliglikolnu kiselinu ili polimandeličnu kiselinu.[22] PLA je biorazgradiv polimer. Zbog visoke čvrstoće i krutosti nalazi široku primjenu. Također, ima dobra barijerna svojstva, lako se proizvodi i otporan je na ulja i masti. Veliki problem predstavlja visoka cijena (1.80 – 4 eura/kg), loša svojstva žilavosti te niska otpornost na

propuštanje plinova.[23] Zbog toga je veliki interes usmjeren na mješavine PLA kojima se zadržava svojstvo biodegradabilnosti.

Postoje dva načina sintetiziranja PLA:[24]

- polimerizacija otvaranja prstena laktida s različitim katalizatorima u otopini, suspenziji ili talini
- direktna kondenzacija monomera laktidne kiseline

Polimeri dobiveni polimerizacijom otvaranja prstena imaju velike molekulske mase a nazivamo ih laktidima, dok one dobivene direktnom kondenzacijom nazivamo poli(laktidna kiselina) i oni su manjih molekulskih masa.[25] Glavni monomer koji se koristi u industrijskom postupku je laktidna tj. mliječna kiselina koja može postojati u tri stereoizomerna oblika: $_{L}$-laktid, $_{D}$-laktid i $_{DL}$-laktid.[26] Stoga PLA postoji u tri stereokemijske forme: poli($_{L}$-laktid) (PLLA), poli($_{D}$-laktid) (PDLA) i poli($_{DL}$-laktid) (PDLLA). [27]



Slika 10. Metode sinteze visokomolekulnog PLA[22]

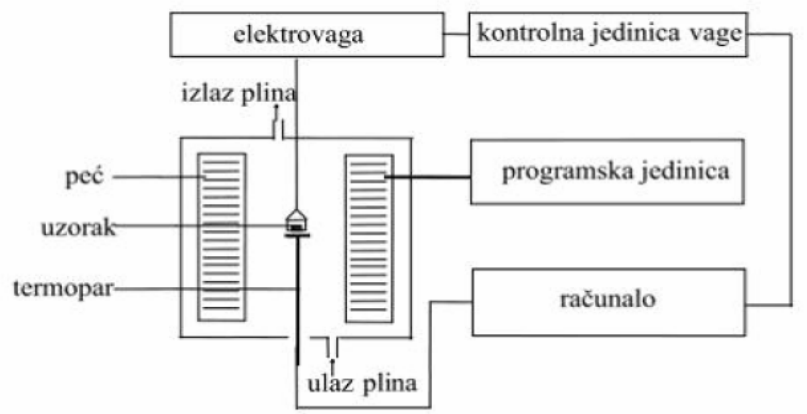
PLA je pri sobnoj temperaturi krt materijal, neovisno o stupnju kristalnosti. Semikristalan PLA pokazuje temperaturu staklastog prijelaza između 50 i 80 °C i temperaturu taljenja između 170 i 180 °C.[26] Svojstva PLA ovisit će o temperaturi prerade i vremenu zagrijavanja. Mehanička svojstva ovog polimera mogu biti različita, od meke i elastične plastike do krutih materijala visoke čvrstoće, a ovise o molekulskoj masi i stereokemijskoj građi lanca.[21] Velik utjecaj na mehanička svojstva ima i stupanj kristalnosti. Raznolika je primjena PLA, od materijala za medicinaku namjenu do industrije pakiranja i tekstila, a glavni mu je ograničavajući čimbenik mu je visoka krhkost. Da bi se proširila primjena ovog termoplastičnog polimera treba poboljšati svojstva udarne žilavosti, svojstva nepropusnosti za plinove te sniziti troškove.[27]

2.7. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

2.7.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)[28]

Termogravimetrijska analiza je analitička metoda kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Postoje dva načina mjerenja. U slučaju kada pratimo promjenu mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu govorimo o izotermnoj termogravimetriji. Ukoliko pratimo promjenu mase uzorka u ovisnosti temperature tada govorimo o neizotermnoj termogravimetriji. Mjerenja se provode u uvjetima kontrolirane atmosfere (u inertnoj struji dušika ili kisika) u temperaturnom području koje je najčešće u rasponu od sobne temperature do 1600 °C.

Analizator na kojem se mjerenja provode naziva se termogravimetar. Sastoji se od peći, koja osigurava zagrijavanje uzorka i kontrolira temperaturu, unutar koje je smješten nosač uzorka (elektrovaga). Također se sastoji od optičkog senzora koji bilježi promjenu mase uzorka i pomoću pretvarača pretvara u električni signal. Shema TGA analizatora prikazana je na slici 11.



Slika 11. Shema TGA analizatora[28]

Prilikom zagrijavanja uzorka dolazi do reakcije degradacije materijala što se bilježi kao promjena tj. gubitak mase uzorka. Dobiveni rezultati mjerenja nazivaju se termogrami. Toplinska stabilnost polimera određuje se pomoću karakterističnih temperatura dobivenih mjerenjem. Iz termograma se određuju temperatura početka razgradnje uzorka, temperatura kod koje se razgradilo 5% uzorka te temperatura kod maksimalne brzine gubitka mase.

Termogravimetrijska analiza je dobro poznata metoda koja se koristi za karakterizaciju i identifikaciju materijala te za određivanje organskog i anorganskog udjela u uzorku. Često se upotrebljava i u svrhu određivanja sastava uzorka kao i udjela punila koji se na termogravimetrijskoj krivulji manifestira kao ugljenizirani ostatak.

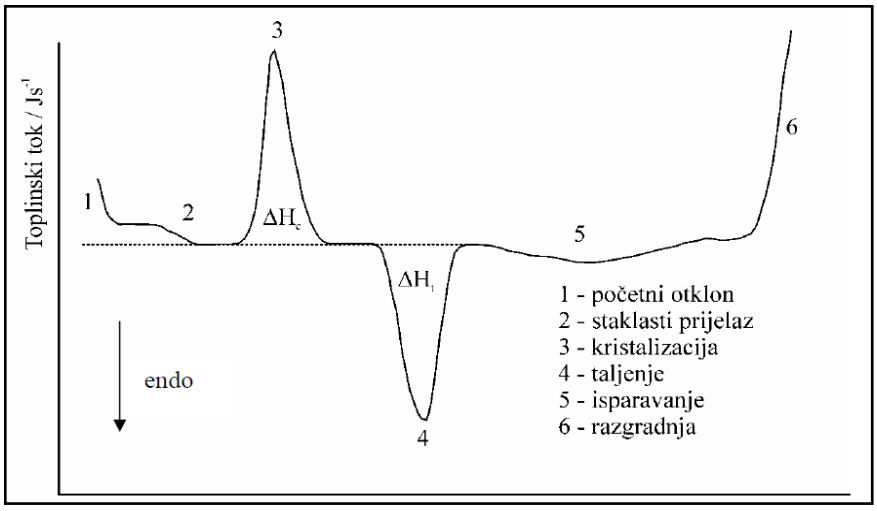
2.7.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)[28]

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je metoda pomoću koje se karakteriziraju toplinska svojstva materijala i mjere sve promjene koje uključuju apsorpciju ili otpuštanje topline. Ovom metodom moguće je odrediti temperature i topline faznih prijelaza T_g, T_m, T_k. Također je moguće odrediti oksidativnu stabilnost materijala, toplinski kapacitet, postotak kristalnosti i kompatibilnost.

Prednosti diferencijalne pretražne kalorimetrije su u jednostavnosti pripreme uzorka i brzini mjerenja, te u vrlo maloj količini uzorka koja je potrebna za analizu (nekoliko miligrama). Osim toga pogodna je za ispitivanja svih tipova materijala.

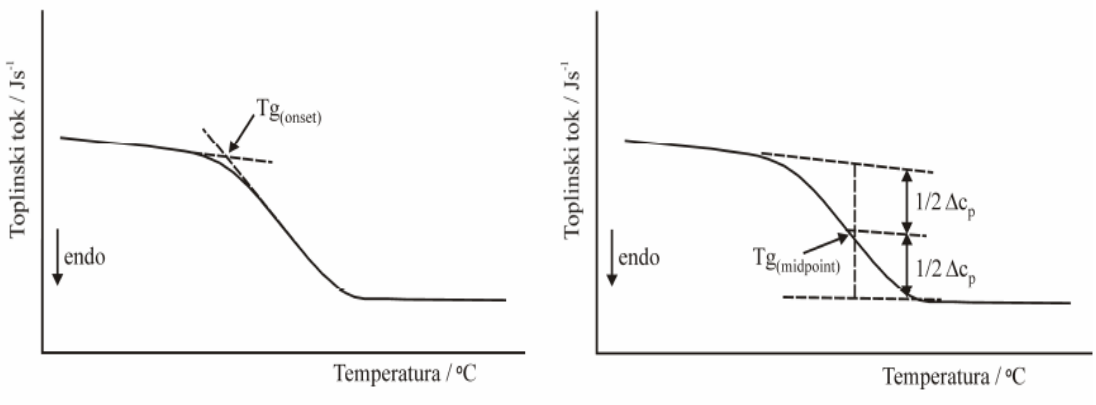
DSC metoda se zasniva na dva ciklusa zagrijavanja i jednom ciklusu hlađenja uzorka. Mjeri se razlika toplinskog toka između reference i ispitivanog uzorka. U biti, ova metoda zahtjeva ne postojanje temperaturne razlike između reference i ispitivanog uzorka, a kako bi

se to ostvarilo uzorku je potrebno dovesti ili odvesti određenu količinu topline, koja se registrira kao pik na DSC krivulji. Iz termograma dobivenih u prvom ciklusu hlađenja moguće je odrediti temperaturu kristalizacije i pripadajuću entalpiju, dok se iz termograma dobivenih u drugom ciklusu zagrijavanja mogu odrediti vrijednosti staklišta te tališta i entalpije taljenja. Prvi ciklus zagrijavanja provodi se kako bi se zaboravila povijest priprave uzorka. Zbirna DSC krivulja prikazana je na slici 12.



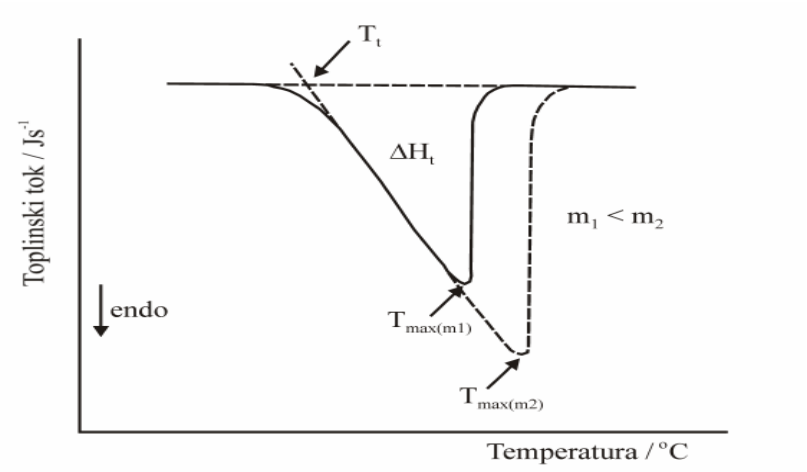
Slika 12. Zbirna DSC krivulja[28]

Staklište (T_g) je temperatura karakteristična za amorfne i djelomično amorfne polimere. Ispod temperature staklišta materijal je tvrd i krt dok iznad temperature staklišta (prijelazom iz staklastog u viskoelastično stanje) materijal postaje fleksibilan zbog rotacija segmenata u amorfnom području. Očituje se odstupanjem od bazne linije, a dogovorno se definira kao sjecište tangenata sa obje strane intervala. Također se može definirati kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove ukupne promjene u staklastom prijelazu.[28,29]



Slika 13. Određivanje staklišta iz DSC krivulje[28]

Talište (T_m) je fazni prijelaz prvog reda pri kojem kristalni polimer prelazi u polimernu taljevinu pri čemu se apsorbira toplina. Talište čistih tvari je izotermno svojstvo što znači da nema porasta temperature tijekom taljenja. Stoga se talište definira kao prva temperatura pri kojoj se javlja prijelaz. Talište polimera ovisi o stupnju kristalnosti i veličini kristalita a određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i silazni dio endoterme na DSC krivulji.[28]

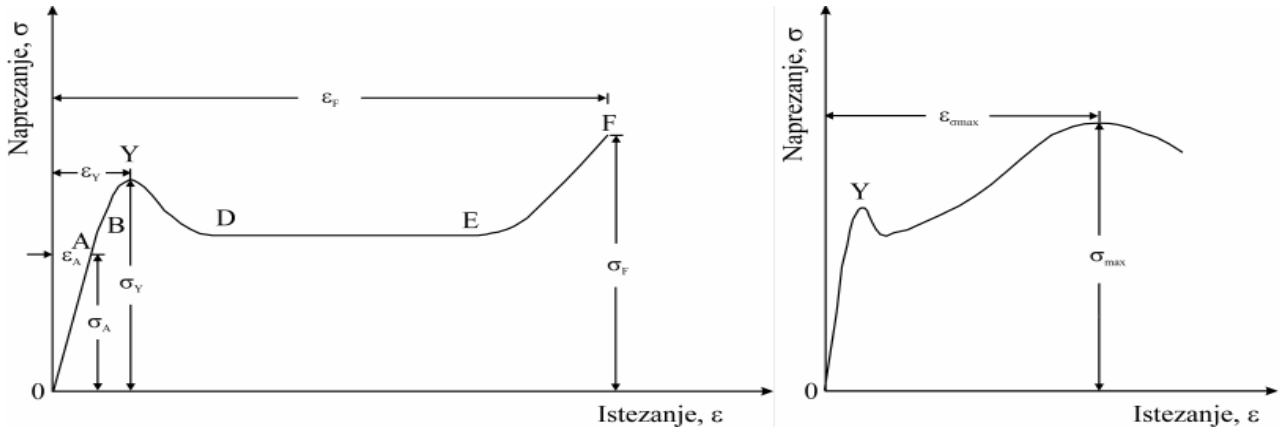


Slika 14. Određivanje tališta iz DSC krivulje[28]

2.7.3. Mehanička svojstva[28]

Mehanička svojstva opisuju ponašanje materijala pod utjecajem nekog oblika naprezanja. U polimernim materijalima mehanička svojstva ovise o samoj strukturi polimera i nekim vanjskim čimbenicima kao što su trajanje opterećenja, način opterećenja, temperatura i sl. Metoda koja se najčešće koristi za određivanje mehaničkih svojstva materijala je rastezno

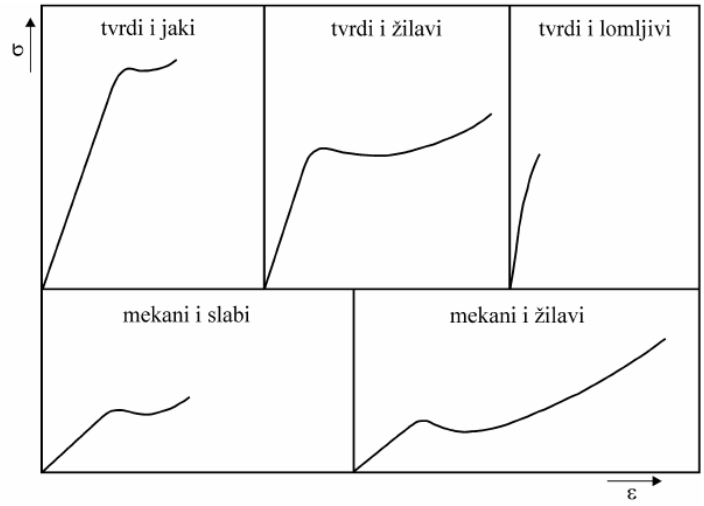
ispitivanje. Ona nam daje uvid o deformaciji materijala sve do kidanja, odnosno loma, pri djelovanju sile naprezanja. Rezultat ove metode je krivulja naprezanje – istezanje.



Slika 15. Krivulja rastezno naprezanje – istezanje i krivulja s istaknutom rasteznom čvrstoćom σ_{max} ; 0A- područje proporcionalnosti, 0B- područje elastičnosti, Y- granica popuštanja, DE-područje hladnog razvlačenja, F- kidanje materijala

Linearni dio krivulje predstavlja područje proporcionalnosti u kojem vrijedi Hookov zakon gdje je naprezanje proporcionalno istezanju a deformacije su povratne. Rastezni modul je konstanta materijala u području proporcionalnosti. Maksimum na krivulji označava prijelaz iz elastičnog u plastično područje i predstavlja trajnu deformaciju. Ta točka naziva se granica razvlačenja. Površina ispod krivulje označava rad, tj. energiju koja je potrebna za kidanje uzorka. Naprezanje koje je potrebno da se uzorak prelomi naziva se prekidna čvrstoća, a općenito se može definirati kao sila koja djeluje na jedinicu poprečnog presjeka epruvete i izražava se u jedinicama N/mm^2 ili MPa. Deformacija se izražava kao istezanje. Vrijednost istezanja na krivulji kod kojeg se uzorak prelomi naziva se prekidno istezanje. Bezdimenzijska je veličina, izražava se u postocima, a definira se kao promjena duljine uzorka u odnosu na početnu duljinu.

Polimerni materijali mogu biti tvrdi i jaki te kao takvi pokazuju veliki modul i prekidnu čvrstoću, a malo prekidno istezanje. Tvrdi i žilavi materijali imaju srednje vrijednosti modula, velike vrijednosti granice razvlačenja, prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja. Također mogu biti i tvrdi i lomljivi. Kao takvi imaju visok modul i rasteznu čvrstoću ali nemaju granicu razvlačenja što znači da pucaju pri maloj deformaciji. Mekani i slabi polimeri pokazuju nizak modul i rasteznu čvrstoću te umjereno istezanje. Karakteristike mekanih i žilavih polimera su nizak modul i granica razvlačenja te vrlo veliko istezanje.



Slika 16. Podjela poliplasta na osnovi izgleda σ-ε krivulje

Uređaj na kojem se provode tlačna i vlačna ispitivanja materijala naziva se mehanička kidalica. Prije provođenja rasteznog ispitivanja moraju se definirati dimenzije epruvete, temperatura, brzina ispitivanja i razmak čeljusti. Uređaj je vođen računalnim programom a tijekom mjerenja iscrtava krivulju prema prethodno definiranim parametrima.

2.7.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

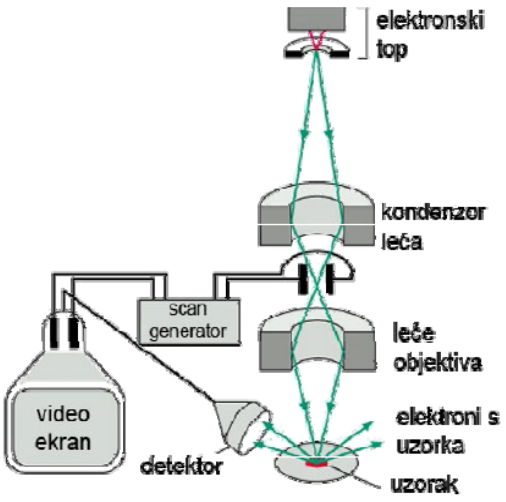
Rezolucija konvencionalnog svjetlosnog mikroskopa je ograničena difrakcijom. U idealnim uvjetima, najmanja udaljenost koja može biti razlučena je približno jednaka polovini valne duljine svjetlosti. Koristeći 400 nm kao najkraću valnu duljinu u vidljivom dijelu spektra, svjetlosni mikroskop može razlučiti udaljenost od približno 200 nm. Takva je udaljenost velika na atomskoj razini gdje je prosječna udaljenost između atoma oko 0,2 nm. Kako bi se postigla bolja rezolucija, moguće je koristiti ultraljubičati mikroskop koji koristi valnu duljinu od 200 nm. Za valne duljine ispod 200 nm izrada leća postaje pre teška. Snop elektrona može imati valnu duljinu od oko 0,2 nm ili manje. Kako bi nastali elektroni navedene valne duljine potrebno je ubrzati ih kroz potencijalnu razliku od samo 37,4 V. Elektroni koji se standardno koriste u elektronskim mikroskopima koriste veće razlike potencijalne energije i imaju manju valnu duljinu. Uz sve navedene prednosti, elektronski mikroskop također ima ograničenje u rezoluciji uslijed nesavršenosti leća.[30]

Princip rada elektronskog mikroskopa se može objasniti bez razmatranja dvojne prirode elektrona. Prednost elektronskog mikroskopa nad optičkim je kraća valna duljina, a

nedostatak je taj što uređaj zahtjeva vakuum. Elektronski mikroskop dolazi u nekoliko različitih izvedbi.[30]

Vrsta bliska svjetlosnom mikroskopu naziva se transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM). Snop paralelnih elektrona prolazi kroz uzorak i elektroni se rasipaju na uzorku. Dio raspršenih elektrona su fokusirani natrag na zaslon uz pomoć magnetskih leća te stvaraju stvarnu sliku uzorka na zaslonu. Elektroni moraju proći kroz uzorak bez znatnog usporavanja. Iz tog razloga TEM zahtjeva da uzorci budu debljine od maksimalno 100 nm. TEM može razlučiti detalje do 0,2 nm što je otprilike 500 puta bolje od ultravioletnog mikroskopa sa valnom duljinom od 200 nm.[30]

Druga vrsta elektronskog mikroskopa je pretražni elektronski mikroskop (SEM) koji koristi magnetsku leću kako bi fokusirao snop elektrona na jednu po jednu točku uzorka u ovisnosti o vremenu. Takvi primarni elektroni iz uzorka ekscitiraju sekundarne elektrone koje detektira kolektor elektrona. Mjeri se broj sekundarnih elektrona ekscitiranih na određenom dijelu uzorka. Električni signal prikupljen detektorom pretvara se u sliku na monitoru kompjutora koji je povezan sa uređajem. Rezolucija SEM-a nije dobra poput rezolucije TEM-a i može razlučiti točke udaljene 10 nm. SEM ne zahtjeva tanke uzorke i mnogo je prikladniji za prikaz trodimenzionalnih profila.[30]



Slika 17. Princip rada pretražnog elektronskog mikroskopa SEM

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

3.1.1. Polimerna matrica

Kao polimerne matrice u kompozitnim sustavima korišteni su biorazgradivi polimeri koji nalaze široku primjenu za različite namjene: polikaprolakton proizvođača *Capa 6800*, Perstorp,UK i poli(laktid) *Ingeo*^{TM} biopolimer *3251D*, NatureWorks, USA.

Polikaprolakton (PCL) - PCL polimer Polycaprolactone, *Capa 6800*, Perstorp, UK je linearni poliester visoke molekulne mase, kompatibilan s velikim brojem termoplasta, topljiv u uobičajenim otapalima. Tipična fizikalna i mehanička svojstva Polycaprolactone, *Capa 6800* prikazana su u tablici 5.

Tablica 5. Fizikalna i mehanička svojstva Polycaprolactone, *Capa 6800*[31]

Fizikalna svojstva			
gustoća (g cm^{-3})	**MFR, g/10 min (160^{o}C, 2,16 kg)**	**talište (^{o}C)**	**staklište (^{o}C)**
1,145	3	58 - 60	(-55) - (-60)
Mehanička svojstva			
Rastezna čvrstoća (MPa)		**Prekidno istezanje (%)**	
20		800	

Polilaktid (PLA) - PLA polimer *Ingeo*^{TM} biopolimer *3251D*, proizvođača NatureWorks LLC, USA. U tablici 6 prikazana su fizikalna i mehanička svojstva *Ingeo*^{TM} biopolimera *3251D*:

Tablica 6. Fizikalna i mehanička svojstva *Ingeo*^{TM} biopolimer *3251D*[32]

Fizikalna svojstva					
gustoća (g cm^{-3})	**MFR, g/10 min (210^{o}C, 2,16 kg)**	**MFR, g/10 min (190^{o}C, 2,16 kg)**	**relativna viskoznost**	**talište (^{o}C)**	**staklište (^{o}C)**
1,24	80	35	2,5	155-170	55-60
Mehanička svojstva					
Rastezna čvrstoća (MPa)	Prekidno istezanje (%)	Notched Izod žilavost (J/m)	Savojna čvrstoća (MPa)		
62	3,5	16	108		

3.1.2. Punila

Za pripravu kompozitnih sustava korištene su dvije vrste punila aluminijevog trihidrata: neobrađeno punilo oznake K 22/60 W i metakril silanom obrađeno punilo oznake K 22/60 PO. Aluminijev hidroksid / aluminijev trihidrat / Al (OH)$_3$ punila su mikro veličine čestica, komercijalnog naziva KEMIPAL W /proizvođača Kemira, Slovenija.
U tablici 7 prikazane su fizikalno kemijske karakteristike Kemipal W punila- a u tablici 8 fizikalne karakteristike K 22/60 W i K 22/60 PO punila.

Tablica 7. Fizikalne i kemijske karakteristike punila Kemipal W [20]

Izgled	bijeli prašak
Kristalna struktura	Hidrargilit (gibsit)[33] 
Mohs tvrdoća	2,5-3,5
Refrakcijski indeks	1,57
Specifična težina	2,4 g/cm3
Topljivost u vodi	1,5 · 10-4 g/100 g H2O
Gubitak žarenjem	34,5 %
$Al(OH)_3$	> 99,0 %
Al_2O_3	> 64,7 %
SiO_2	< 0,03 %
Fe_2O_3	< 0,03 %
Na_2O ukupno	< 0,3 %
pH (5% otopina)	9 ± 1

Tablica 8. Fizikalne karakteristike punila Kemipal W, K 22/60 [20]

Fizikalno svojstvo	K 22/60 W* i PO*
Bjelina (Ry/C/2)	min. 93 %
Indeks žutoće (D 65/10)	max. 3,5 %
Veličina čestica (D 50%)	16,0 – 21,0 μ
Nasipna gustoća	800 – 1000 g/cm^3
Slobodna vlaga	max. 0,2 %
Vodljivost	max. 40 μS/cm

*oznaka W – neobrađeno, PO – metakril silanom obrađeno punilo

KEMIPAL W nalazi primjenu kao punilo i usporivač gorenja za nezasićene poliesterske smole (SMC, BMC, laminatima, sintetičkom mramoru), termoreaktivne smole na poliesterskoj i akrilatnoj osnovi, epoksidne smole (laminatima i adhezivima), poliuretanske smole, i lateks (podloge za tepihe, jastuci, impregnacije fleksibilnih PUR pjena).

3.2. PRIPRAVA KOMPOZITNIH SUSTAVA

Polimerni kompoziti pripravljeni su zamiješavanjem u talini na Brabender gnjetelici, slika 18 a). PCL/ATH kompoziti pripravljeni su zamiješavanjem PCL polimera s različitim volumnim udjelima, φ = 3, 6, 12 i 18 % neobrađenog K 22/60 W i silanom obrađenog punila, K 22/60 PO, a PLA/ATH kompoziti s različitim volumnim udjelima, φ =1, 3, 6, 9, 12 i 18 % neobrađenog K 22/60 W i silanom obrađenog, K 22/60 PO punila.

Zamiješavanje je provedeno pri temperaturi 140 °C (PCL) i 190 °C (PLA) i brzini okretaja pužnih vijaka od 60 rpm u vremenu od 5 minuta. Dobivena talina prebačena je na teflonsku podlogu i usitnjena rezanjem.

Pločice za ispitivanja, debljine 1 mm, pripremljene su na Dake preši, slika 18 b) u kalupu dimenzija 10x10, pri 140 °C (PCL) i 190 °C (PLA).

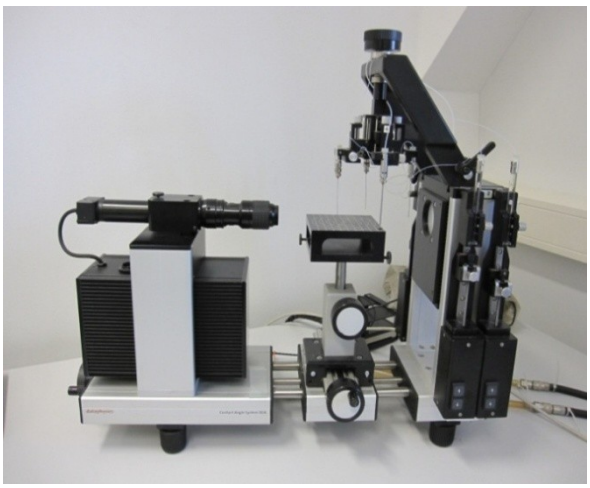
a)   b)

Slika 18. a) Brabender gnjetelica i **b)** Dake hidraulička preša

3.3. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE

3.3.1. Mjerenje kontaktnog kuta

Površinske karakteristike PCL i PLA polimera, neobrađenog K 22/60 W i metakril silanom obrađenog K 22/60 PO punila, te kompozita različitih sastava određene su mjerenjem kontaktnog kuta na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH, slika 19. Mjerenja kontaktnog kuta provedena su na pločicama PCL i PLA polimera i kompozita, te na pastilama punila s testnim kapljevinama poznatih vrijednosti slobodne površinske energije: voda (redestilirana voda, κ = 1.33 μS/cm), dijodometan (p.a. 99 %, Aldrich), formamid (p.a. 99.5 %, Fluka) i glycerol (p.a. 99.5 %, Fluka). Mjerenja su provedena pri temperaturi 22±1 °C s kapljicom volumena 2 μl. Provedeno je 5 mjerenja na različitim mjestima istog uzorka te su izračunate srednje vrijednosti kontaktnog kuta. Standardno odstupanje podataka iznosilo je $\pm 2^{o}$.



Slika 19. Instrument za mjerenje kontaktnog kuta, Goniometar *DataPhysics OCA 20*

Proračunate vrijednosti slobodne površinske energije PCL i PLA polimera i punila korištene su za proračun parametara adhezije kompozitnih sustava: termodinamičkog rada adhezije, $W_{p/m}$, slobodne energije međupovršine, $\gamma_{p/m}$, i koeficijenta razlijevanja, S.[11]

3.3.2. Određivanje toplinskih svojstava kompozita

Toplinska svojstva PCL i PLA polimera i utjecaj dodatka neobrađenog, ATH W i metakril silanom obrađenog punila, ATH PO u PCL/ATH, PLA/ATH kompozitnim sustavima istražena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA).

3.3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Analiza toplinskih svojstava PCL i PLA polimera i PCL/ATH, PLA/ATH kompozita provedena je primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) na uređaju Mettler Toledo DSC 823e, slika 20.

Ispitivanja su provedena u inertnoj struji dušika pri protoku 60 cm^3/min uz hlađenje hladnjakom (Intracooler), u dva ciklusa zagrijavanja – hlađenje u temperaturnom području -90 do 150^oC za PCL i PCL/ATH kompozite te za PLA i PLA/ATH kompozite u temperaturnom području od 0 do 180^oC, pri brzini 10^oC/min. Masa uzoraka iznosila je oko 10 mg. Prvi ciklus zagrijavanja proveden je kako bi se zaboravila (poništila) povijest priprave uzorka. Iz termograma dobivenih u prvom ciklusu hlađenja određene su temperature kristalizacije i pripadajuće entalpije PCL i PLA, dok su iz termograma dobivenih u drugom ciklusu zagrijavanja određene vrijednosti staklišta PCL i PLA te vrijednosti tališta i entalpije taljenja PCL i PLA polimera i vrijednosti temperature hladne kristalizacije Tcc i pripadajuće entalpije PLA polimera.

Iz dobivenih podataka entalpije taljenja proračunate su vrijednosti sadržaja kristalne komponenete u PCL-u, odnosno udio kristalnosti $\chi_{c(PCL)}$ prema sljedećem izrazu.[34]

$$\chi_{c,PCL)} = \frac{\Delta_m}{\Delta_m^0 \cdot w} \cdot 100 \qquad (13)$$

gdje je w maseni udio polimera, ΔH_m vrijednost entalpije taljenja kristalne faze, ΔH_m^0 ekstrapolirana vrijednost entalpije koja odgovara 100% kristalnom uzorku, koja za PCL iznosi 139,3 J/g.[21]

Primjenom jednadžbe (14), % kristalnosti PLA u mješavinama proračunava se iz entalpije taljenja i hladne kristalizacije iz DSC krivulja.

$$\chi_{(PLA)} = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_m^0 \cdot w} \cdot 100 \qquad (14)$$

gdje su ΔH_m i ΔH_{cc} entalpije taljenja i hladne kristalizacije PLA, ΔH_m^0 (106 J/g) je entalpija taljenja 100% kristalnog PLA, dok je w maseni udio PLA polimera.[35]



Slika 20. Diferencijalni pretražni kalorimetar, *Mettler Toledo DSC 823e*

3.3.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Promjena toplinske stabilnosti PCL i PLA polimera i PCL/ATH i PLA/ATH kompozita različitog sastava ispitana je termogravimetrijskom analizom na instrumentu TA Instruments Q500, slika 21. Mjerenje je provedeno u inertnoj struji dušika uz protok 60 cm^3/min pri brzini zagrijavanja 10 °C/min u temperaturnom području od 25 do 900 °C. Masa uzorka iznosila je između oko 10 mg.



Slika 21. Termogravimetar, *TA Instruments Q500*

3.3.3. Određivanje mehaničkih svojstava kompozita

Rastezna svojstva PCL i PLA polimera te kompozitnih sustava PCL/ATH i PLA/ATH s neobrađenim K 22/60 W i silanima obrađenim punilom K 22/60 PO provedena su na univerzalnom stroju za mehanička ispitivanja Zwick 1445, slika 22. Uređaj je spojen s PC računalom s programom za vođenje postupka mjerenja.

U program računala unose se osnovni parametri koji definiraju materijal koji se ispituje, vrsta testa, temperatura okoline (^{o}C) i relativna vlažnost zraka (%). Kod provođenja rasteznog ispitivanja potrebno je definirati dimenzije epruvete, brzinu ispitivanja, razmak čeljusti i temperaturu.

Ispitivanje je provedeno na 5 ispitnih tijela u kondicioniranim uvjetima pri 23^{o}C i 65% relativne vlage, pri brzini istezanja 50 mm/min i razmaku čeljusti 30 mm. Kao rezultat prikazane su prosječno dobivene vrijednosti mjerenja. Karakteristične vrijednosti, dobivene ovim testom su: rastezni modul E(MPa)), prekidna čvrstoća (σ_R(MPa)) i prekidno istezanje ((ε_R(%)) i rad (w(Nm)).



Slika 22. Univerzalni stroj za mehanička ispitivanja, *Zwick 1445*

3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

S namjerom da se utvrdi mehanizam popuštanja i raspodjeljenost neobrađenog i metakril silanom obrađenog punila ATH u PCL i PLA matrici u nastavku rada su provedena ispitivanja pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) proučavana je morfologija površine polimerne matrice i kompozitnih sustava na uzorcima prije kidanja a mehanizam popuštanja praćen je na uzorcima nakon kidanja, pri čemu su promatrani rub loma i površina vrata epruvete. Mikrografije PCL i PLA polimera i kompozitnih sustava PCL/ATH i PLA/ATH sa φ=6% punila rađene su na SEM mikroskopu visoke rezolucije, tipa *Tescan Vega serija 3*, *Bruker*, Češka, slika 23. Uzorci su snimljeni u visokom vakuumu. Prije snimanja uzorci su naparavani zlatom kako bi se osigurala vodljivost. U komori za uzorke tlak je bio 10^{-5} Pa, a uzorci su snimljeni pri naponu od 10 kV i različitim povećanjima. Snimana je površina i mjesto kidanja polimera i kompozitnih sustava.



Slika 23. Pretražni elektronski mikroskop, *Tescan Vega serija 3*, *Bruker*

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. FENOMENI ADHEZIJE U KOMPOZITU

U ovom radu istražena su svojstva kompozita s PCL i PLA polimerima kao matricom (kontinuiranom fazom) i aluminijevim hidratom (ATH) kao punilom (dispergiranom fazom) kompozitnog sustava. U ovom radu istražena su svojstva kompozita s neobrađenim (ATH W) i matakril silanom obrađenim (ATH PO) punilom aluminijevog hidrata.

Međupovršina predstavlja ključno mjesto u kompozitu, zbog njezine uloge u prijenosu naprezanja. Kao jedan od čimbenika koji doprinosi jakosti interakcija na međupovršini polimer/punilo jest kompatibilnost dviju faza koje su u kontaktu.

Pri istraživanju kompozita bitno je istražiti svojstva površine matrice i punila, kao i svojstva međupovršine. Poznavanje vrijednosti slobodne površinske energije pojedinih komponenata (punila i matrice) kompozitnog sustava omogućava procjenu interakcija na međupovršini matrica/punilo.

Fenomeni o kojima ovise ta svojstva su termodinamički rad adhezije (W_{pm}), slobodna međupovršinska energija (γ_{pm}), slobodna površinska energija čistih komponenata i koeficijent razlijevanja (S_{pm}).

4.1.1. Slobodna površinska energija

Slobodna površinska energija kao i polarna i disperzijska komponenta, polimera PCL i PLA, te kompozita različitog sastava s dodatkom ATH neobrađenog i silanom obrađenog punila, dobivene su metodom mjerenja kontaktnog kuta. Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova prikazane su u tablicama 9 i 10. Za mjerenje kontaktnih kutova korištene su četiri kapljevine: voda, formamid, dijodometan i glicerol. Na temelju eksperimentalnih vrijednosti kontaktnih kutova proračunate su vrijednosti slobodnih površinskih energija. Za proračun slobodne površinske energije navedenih uzoraka korištene su Owens - Wendt-ova i Wu-ova metoda.[9, 10]

Tablica 9. Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene mjerenjem na pločicama PCL polimera i na kompozitima različitog sastava s neobrađenimATH W i silanom obrađenim ATH PO punilom

KOMPOZIT	Kontaktni kut θ (°)			
	voda	formamid	dijodometan	glicerol
PCL-0	75,3	59,1	41,7	54,1
PCL/ATH W (3%)	72,7	55,8	33,1	55,9
PCL/ATH W (18%)	80,9	63,5	49,2	68,2
PCL/ATH PO (3%)	76,7	68,9	45,0	50,1
PCL/ATH PO (18%)	75,9	68,5	51,3	58,3

Tablica 10. Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene mjerenjem na pločicama PLA polimera i na kompozitima različitog sastava s neobrađenim ATH W i silanom obrađenim ATH PO punilom

KOMPOZIT	Kontaktni kut θ (°)			
	voda	formamid	dijodometan	glicerol
PLA-0	64,9	53,0	42,2	61,1
PLA/ATH W (1%)	70,8	67,9	40,7	55,6
PLA/ATH W (3%)	76,2	56,8	43,1	55,9
PLA/ATH W (6%)	72,4	54,8	47,3	66,0
PLA/ATH W (9%)	65,7	60,4	36,7	63,2
PLA/ATH W (12%)	73,8	56,2	54,1	42,5
PLA/ATH W (18%)	73,8	61,4	61,5	47,9
PLA/ATH PO (1%)	71,7	55,8	52,9	54,5
PLA/ATH PO (18%)	76,9	59,1	51,0	49,8

Eksperimentalno dobivene vrijednosti kontaktnih kutova s različitim testnim kapljevinama na površini filma PCL i PLA polimera i pastilama neobrađenog, ATH W i metakril silanom obrađenog, ATH PO punila prikazane su tablici 11.

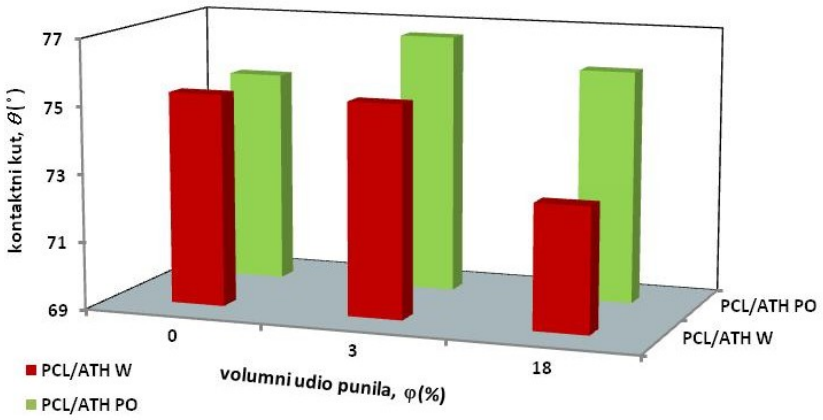
Tablica 11. Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene mjerenjem na pločicama PCL i PLA polimera i na pastilama neobrađenog i silanom obrađenog ATH punila

Uzorak	Kontaktni kut θ (°)			
	voda	formamid	dijodometan	glicerol
PCL-0	75,3	59,1	41,7	54,1
PLA-0	64,9	53,0	42,2	61,1
ATH-O	0,00	0,00	0,00	44,5
ATH-PO	135,0	45,7	37,3	66,4

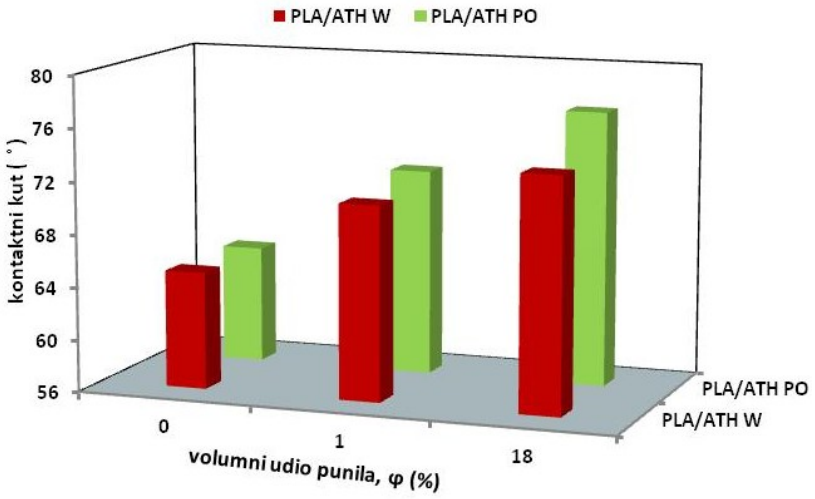
Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom PCL i PLA matrica posljedica je nepolarne – hidrofobne prirode polimera. Vrijednost kontaktnog kuta s vodom na pastili neobrađenog punila ATH W je 0^o što ukazuje na jake interakcije s polarnom kapljevinom i potpuno razlijevanje vode i hidrofilnu prirodu površine punila aluminijevog hidrata, tablica 11. Ovakav rezultat u skladu je s kemijskom strukturom ATH punila i velikog broja prisutnih hidroksilnih skupina na površini.[11]

Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom ($135,0^o$) na obrađenom punilu ATH PO posljedica je obrade površine metakril silanom i prisutnih hidrofobnih skupina silana na površini punila.[1,3,11]

Dodatak ATH W i ATH PO punila u PCL i PLA matricu rezultira porastom kontaktnog kuta s vodom što ukazuje na porast hidrofobnosti površina kompozitnih sustava, tablica 9 i 10. Ovisnost kontaktnog kuta s vodom PCL i PLA polimera i kompozita dana je na slikama 24 i 25.



Slika 24. Ovisnost kontaktnog kuta s vodom o sastavu kompozita, za PCL/ATH W i PCL/ATH PO kompozite s neobrađenim i silanom obrađenim punilom



Slika 25. Ovisnost kontaktnog kuta s vodom o sastavu kompozita, za PLA/ATH W i PLA/ATH PO kompozite s neobrađenim i silanom obrađenim punilom

Dobivene vrijednosti disperznih i polarnih komponenata, te ukupna slobodna površinska energija PCL i PLA polimera, te kompozita različitog sastava s dodatkom neobrađenog i silanom obrađenog punila prikazane su u tablicama 12 i 13.

Vrijednosti disperzijskih i polarnih komponenata, te ukupna slobodna površinska energija PCL i PLA polimera, te PCL/ATH i PLA/ATH kompozita s neobrađenim i silanom obrađenim punilom različitog sastava prikazane su u tablicama 12 i 13.

Tablica 12. Vrijednosti disperzijske (γ^d), polarne (γ^p) komponente i ukupne slobodne površinske energije PCL polimera i PCL/ATH kompozita različitog sastava s neobrađenim i silanom obrađenim punilom

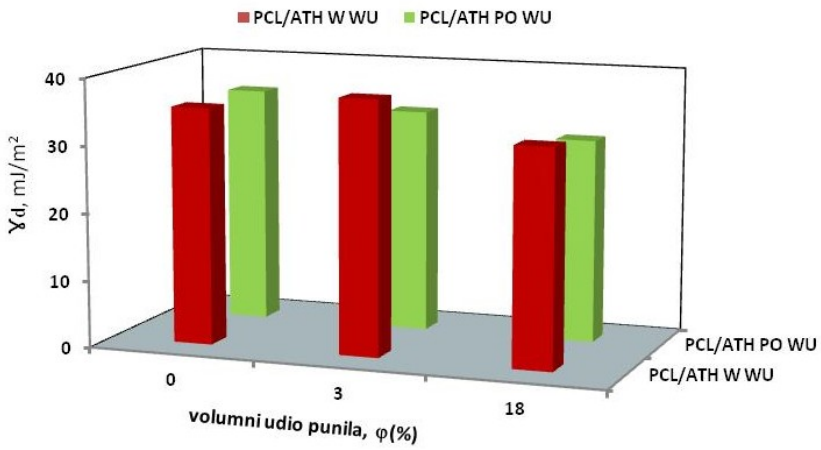
KOMPOZIT	Owens - Wendt Slobodna površinska energija γ (mJ /m^2)			Wu Slobodna površinska energija γ(mJ /m^2)		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
PCL-0	36,00	5,63	**41,63**	35,32	9,17	**44,49**
PCL/ATH W (3%)	38,42	5,59	**44,00**	37,81	8,95	**46,76**
PCL/ATH W (18%)	31,55	4,22	**35,78**	32,27	6,89	**39,16**
PCL/ATH PO (3%)	33,49	5,80	**39,29**	33,28	9,13	**42,41**
PCL/ATH PO (18%)	29,50	6,87	**36,38**	30,23	9,62	**39,85**

Tablica 13. Vrijednosti disperzijske (γ^d), polarne (γ^p) komponente i ukupne slobodne površinske energije PLA polimera i PLA/ATH kompozita različitog sastava s neobrađenim i silanom obrađenim punilom

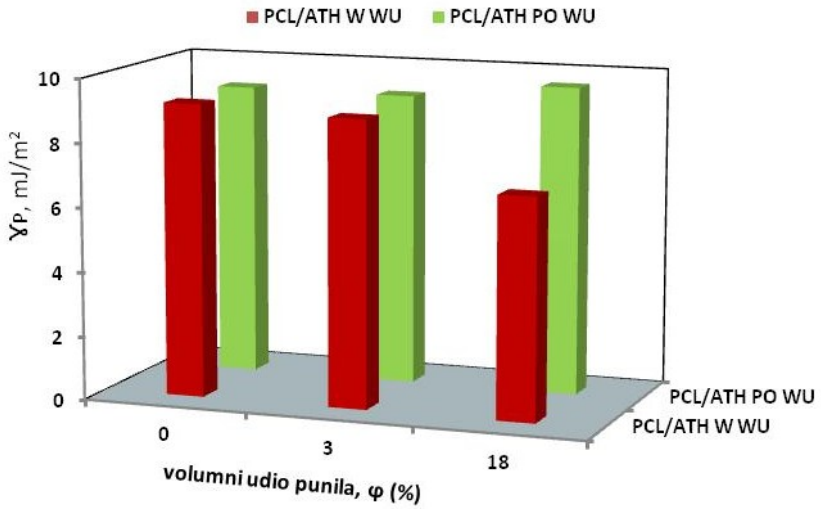
KOMPOZIT	Owens - Wendt Slobodna površinska energija γ (mJ/m^2)			Wu Slobodna površinska energija γ (mJ/m^2)		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
PLA-0	32,16	10,16	**42,32**	32,72	12,45	**45,17**
PLA/ATH W (1%)	32,21	7,60	**39,81**	32,92	10,06	**42,98**
PLA/ATH W (18%)	27,80	10,02	**37,82**	27,83	13,58	**41,41**
PLA/ATH PO (1%)	30,93	8,98	**39,91**	30,80	12,30	**43,10**
PLA/ATH PO (18%)	33,67	6,40	**40,06**	32,67	10,42	**43,09**

Na slikama 26 i 27 su prikazane disperzijska i polarna komponenta, proračunata prema Wu-ovom modelu u ovisnosti o sastavu kompozita PCL/ATH a na slikama 28 i 29 za kompozite PLA/ATH s neobrađenim ATH W i silanom obrađenim punilom ATH PO. Evidentno je da je doprinos djelovanja disperzijskih sila znatno veći u odnosu na doprinos polarnih sila.

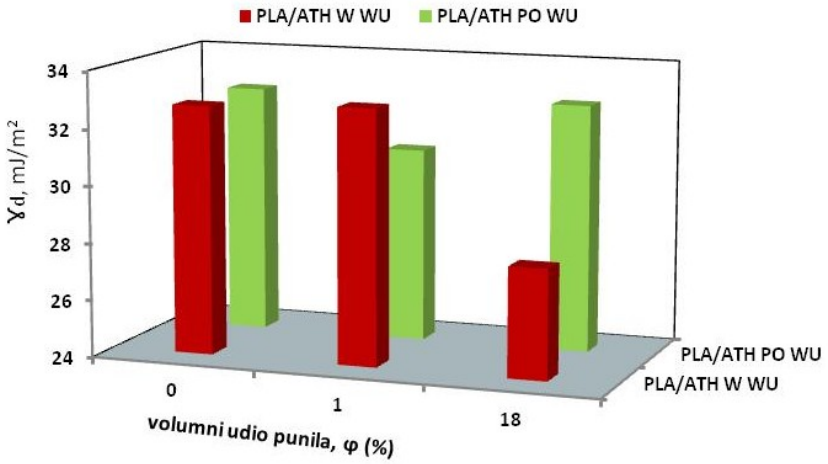
Niska vrijednost polarne komponente govori o prisutnosti nepolarnih skupina na površini. Dodatkom φ=18% obrađenog punila u PCL matricu (slika 27) dolazi do neznatnog porasta polarne komponente. Dok, dodatak φ=18% neobrađenog punila u PLA matricu (slika 29), značajno povisuje polarnu komponentu, što ukazuje na prisutnost hidrofilnog punila na površini ovog kompozita. Ovi rezultati ukazuju na preferirano smještanje neobrađenog punila u unutrašnjosti PCL matrice i na površini PLA matrice, što može biti posljedica jačih interakcija koje se uspostavljaju između PCL matrice i ATH W punila odnosno slabijih interakcija s PLA matricom.



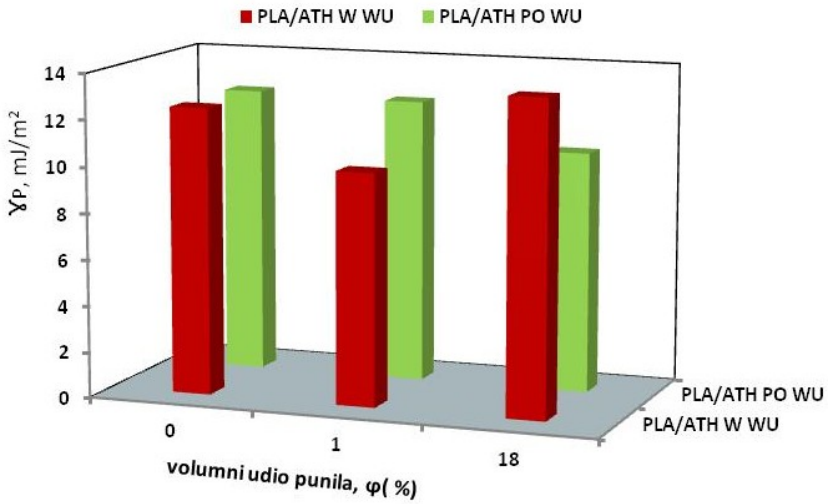
Slika 26. Ovisnost disperzijske komponente slobodne površinske energije o sastavu kompozita, za PCL polimer i PCL/ATH kompozite s neobrađenim i silanom obrađenim ATH punilom



Slika 27. Ovisnost polarne komponente slobodne površinske energije o sastavu kompozita, za PCL polimer i PCL/ATH kompozite s neobrađenim i silanom obrađenim ATH punilom



Slika 28. Ovisnost disperzijske komponente slobodne površinske energije o sastavu kompozita, za PLA polimer i PLA/ATH kompozite s neobrađenim i silanom obrađenim ATH punilom



Slika 29. Ovisnost polarne komponente slobodne površinske energije o sastavu kompozita, za PLA polimer i PLA/ATH kompozite s neobrađenim i silanom obrađenim ATH punilom

Tablica 14. Vrijednosti disperzijske (γ^d), polarne (γ^p) komponente i ukupne slobodne površinske energije PCL i PLA polimera i neobrađenog ATH W i silanom obrađenog ATH PO punila

Uzorak	**Owens - Wendt Slobodna površinska energija γ (mJ/m^2)**			**Wu Slobodna površinska energija γ (mJ/m^2)**		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
PCL-0	36,00	5,63	41,63	35,32	9,17	44,49
PLA-0	32,16	10,16	42,32	32,72	12,45	45,17

ATH W	36,60	29,69	66,29	37,19	30,26	67,44
ATH PO	64,46	7,20	71,66	50,29	0,00	50,29

Dobivene vrijednosti slobodnih površinskih energija ukazuju na značajne razlike između polimera i punila. Polimeri su u odnosu na punila sustavi niskih energija površina, što govori o niskoj aktivnosti njihove površine. PCL polimer ima nisku vrijednost polarne komponente što je posljedica njegove kemijske strukture i prisutnih hidrofobnih (CH_2) molekula na površini.[21] Nešto viša vrijednost polarne komponente PLA polimera ukazuje na polarniju prirodu ovog polimera.[36]

Oba punila imaju visoke vrijednosti ukupne površinske energije, što ukazuje na značajnu aktivnost ATH punila. Visoka vrijednost polarne komponente neobrađenog ATH punila, posljedica je prisutnosti polarnih –OH skupina na površini.[11]

Obradom metakril silanom značajno se snižava polarna komponenta slobodne površinske energije, što je rezultat prekrivanja polarnih –OH skupina slojem silana, tj. nastajanja polisiloksanskog sloja na površini punila.[11]

Može se pretpostaviti da će se uočene razlike slobodnih površinskih energija matrica i punila odraziti na svojstva međupovršine u PCL/ATH i PLA/ATH kompozitima.

U nastavku rada dobivene vrijednosti slobodne površinske energije korištene su za proračun parametara adhezije i procjenu interakcija na međupovršini matrica/punilo.

Dobivene vrijednosti parametara adhezije proračunate prema jednadžbama 2-5 prikazane su u tablici 15.

Tablica 15. Vrijednosti parametara adhezije PLA/ATH W, PLA/ATH PO, PCL/ATH W i PCL/ATH PO kompozitnih sustava

Kompozit	**Energija međupovršine, γ_{pm} (mJ/m^2)**	**Rad adhezije, W_{pm} (mJ/m^2)**	**Koeficijent razlijevanja, S_{pm} (mJ/m^2)**
PCL/ATH W	11,32	100,61	11,63
PCL/ATH PO	11,11	81,43	-7,55
PLA/ATH W	7,71	104,9	14,56
PLA/ATH PO	15,36	77,86	-12,48

Prema literaturnim navodima[8] optimalni uvjeti adhezije na međupovršini su minimalna slobodna međupovršinska energija, maksimalna vrijednost termodinamičkog rada adhezije i pozitivan koeficijent razlijevanja.[8]

Dobiveni rezultati ukazuju na mogućnost uspostavljanja značajnijih interakcija s neobrađenim punilom ATH W s PCL i PLA matricom. Visoka vrijednost rada adhezije i pozitivan koeficijent razlijevanja u kompozitu PCL/ATH W i PLA/ATH W ukazuju na bolju adheziju s neobrađenim punilom, tablica 15. Negativan koeficijent razlijevanja kod PCL/ATH PO i PLA/ATH PO upućuje na mogućnost odvajanja polimerne matrice od punila odnosno na mogućnost uspostavljanja slabih interakcija na međupovršini matrica/punilo.

4.2. TOPLINSKA SVOJSTVA KOMPOZITA

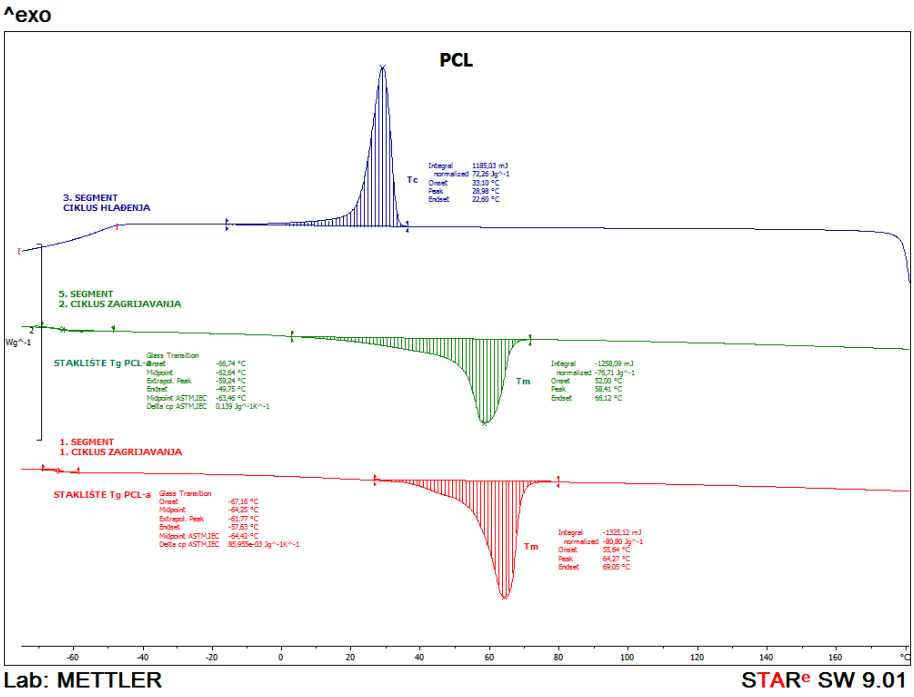
Toplinska svojstva PCL i PLA polimera i utjecaj dodatka neobrađenog, ATH W i metakril silanom obrađenog punila, ATH PO u PCL/ATH, PLA/ATH kompozitnim sustavima istražena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA).

4.2.1. Rezultati DSC analize PCL/ATH i PLA/ATH kompozita

Toplinska svojstva PCL i PLA polimera i PCL/ATH i PLA/ATH kompozita određena su na diferencijalnom pretražnom kalorimetru. DSC analizom proučavaju se toplinski prijelazi polimera, odnosno promjene koje se događaju u polimeru prilikom zagrijavanja. Uključivanjem različitih dodataka toplinska svojstva polimera mogu se značajno promijeniti.[14, 6]

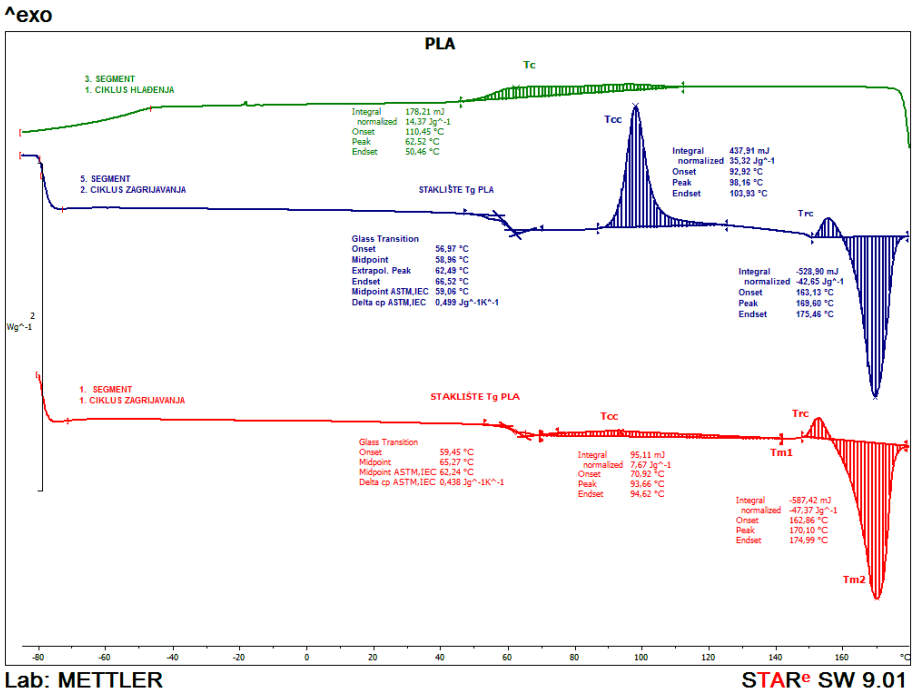
Na slici 30. prikazan je termogram PCL polimera, a na slici 31, termogram PLA polimera. Usporedni termogrami 2. ciklusa zagrijavanja kompozita PCL/ATH W i PCL/ATH PO prikazani su na slikama 32 i 33, a kompozita PLA/ATH/W i PLA/ATH PO na slikama 34 i 35.

Iz termograma 2. ciklusa zagrijavanja očitane su vrijednosti: stakliša,T_g, tališta,T_m, temperature kristalizacije, T_c, temperature hladne kristalizacije,T_{c1} i T_{c2} (za PLA) te entalpije taljenja, ΔH_m i entalpije hladne kristalizacije ΔH_{c1} i $\Delta H_{c2,}$ (za PLA) tablice 17 i 20.



Slika 30. DSC termogrami PCL polimera 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja

Na termogramu semikristalastog PCL polimera, slika 30. dobivenom u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja vidljiva su dva prijelaza, jedan koji odgovara amorfnoj fazi PCL-a odnosno staklištu, kod -63,96^{o}C, i drugi prijelaz u području od 0 do 70^{o}C koji odgovara taljenju kristalne faze PCL-a. Minimum endoterma taljenja kod 56,89 ^{o}C odgovara talištu PCL-a. Površina ispod prijelaza odgovara toplini taljenja ΔH_m, a proporcionalna je količini kristalita prisutnih u polimeru, slika 30 i tablica 17. Na krivulji hlađenja, slika 30 i tablica 18 javlja se egzoterm koji odgovara kristalizaciji PCL-a, s maksimumom odnosno kristalištem kod 31,24^{o}C. [37]



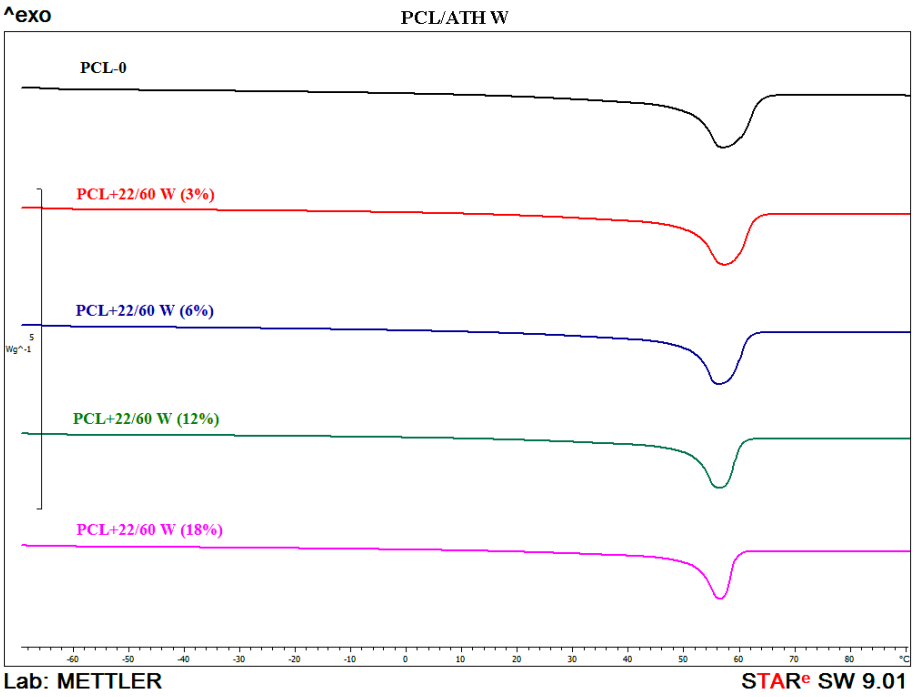
Slika 31. DSC termogrami PLA polimera 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja

Na termogramu PLA polimera koji također ima djelomično kristalnu strukturu uočavaju se prijelazi koji odgovaraju amorfnoj i kristalnoj fazi, slika 31. U ciklusu zagrijavanja kod 60,27°C javlja se prijelaz karakterističan za amorfnu fazu, koji odgovara prijelazu iz staklastog u viskoelastično stanje. Prijelaz koji se javlja iza stakliša, u području od 90 – 120°C odgovara hladnoj kristalizaciji PLA. Nakon toga uočava se mali egzoterm koji odgovara rekristalizaciji u savršenije kristalne oblike. U području temperatura od 150 – 180°C nastali kristaliti se tale i taj prijelaz odgovara taljenju kristalnih oblika PLA (T_m=169,86°C). Na krivulji hlađenja uočava se mali prijelaz u širokom području temperatura (40 – 120°C) koji odgovara kristalizaciji PLA. Ovaj prijelaz ukazuje na sporu kristalizaciju PLA pri danim uvjetima mjerenja.

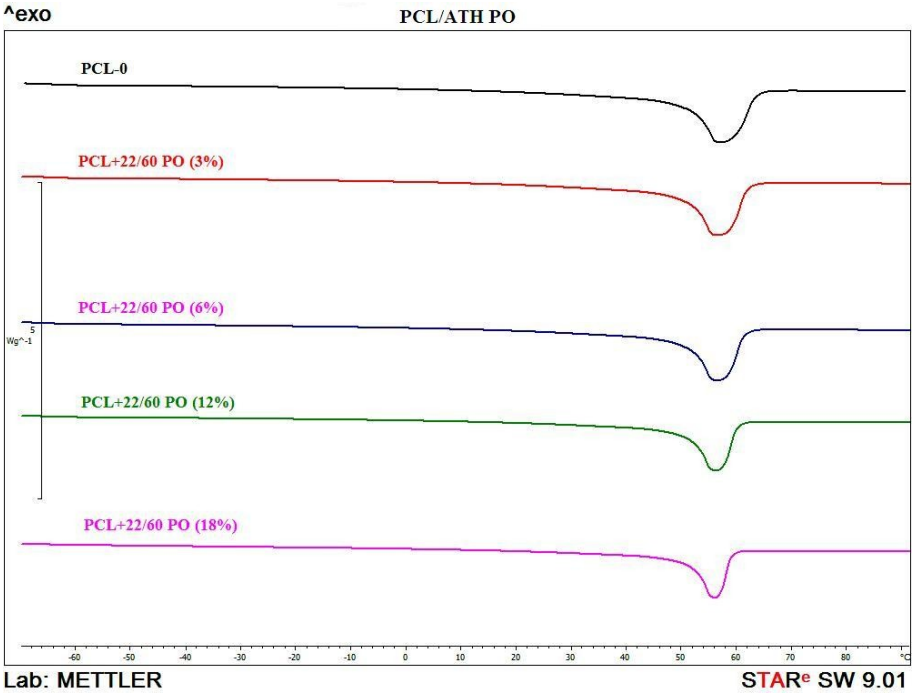
Iz termograma dobivenih u ciklusu hlađenja očitane su temperature kristalizacije i njihove entalpije, tablica 18 i 22. Vrijednosti entalpije taljenja ΔH_m iz 2. ciklusa zagrijavanja poslužile su za proračun stupnja kristalnosti PCL i PLA polimera prema jednadžbama 13. i 14.

Dodatkom neobrađenog i metakril silanom obrađenog punila u PCL ne dolazi do promijene stakliša, slika 32. i tablica 17. Vrijednosti tališta također se ne mijenjaju značajno s porastom količine neobrađenog i silanima obrađenog punila dok je vidljivo da dolazi do sniženja vrijednosti entalpije taljenja i to značajnije za uzorke PCL s dodatkom veće količine punila, 12% i 18%. Dodatkom neobrađenog i silanima obrađenog punila temperatura

kristalizacije pomiče se prema nižim temperaturama s porastom udjela punila što upućuje na nukleacijsko djelovanje punila.



Slika 32. Usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PCL/ATH W kompozitnih sustava s neobrađenim ATH punilom



Slika 33. Usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PCL/ATH PO kompozitnih sustava s metakril silanom obrađenim ATH punilom

Tablica 16. Vrijednosti staklišta T_g, tališta T_m i entalpije taljenja ΔH_m za PCL polimernu matricu i kompozite s neobrađenim PCL/ATH W i metakril silanom obrađenim PCL/ATH PO punilom (1. ciklus zagrijavanja)

KOMPOZIT	1. ciklus zagrijavanja		
	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m [J/g]
PCL-0	-64,20	61,55	67,70
PCL/ATH W (3%)	-63,26	62,39	68,24
PCL/ATH W (6%)	-64,67	61,06	63,16
PCL/ATH W (12%)	-64,64	60,57	50,49
PCL/ATH W (18%)	-63,61	59,74	42,17
PCL/ATH PO (3%)	-64,13	61,22	65,94
PCL/ATH PO (6%)	-64,41	60,72	63,09
PCL/ATH PO (12%)	-64,17	61,39	51,42
PCL/ATH PO (18%)	-64,94	60,73	41,53

Tablica 17. Vrijednosti staklišta T_g, tališta T_m i entalpije taljenja ΔH_m za PCL polimernu matricu i kompozite s neobrađenim PCL/ATH W i metakril silanom obrađenim PCL/ATH PO punilom (2. ciklus zagrijavanja)

KOMPOZIT	2. ciklus zagrijavanja		
	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m [J/g]
PCL-0	-63,96	56,89	59,21
PCL/ATH W (3%)	-64,36	57,06	65,28
PCL/ATH W (6%)	-64,62	56,06	61,09
PCL/ATH W (12%)	-64,72	56,41	49,14
PCL/ATH W (18%)	-64,74	56,41	38,24
PCL/ATH PO (3%)	-64,68	56,39	65,72
PCL/ATH PO (6%)	-64,65	56,39	56,79
PCL/ATH PO (12%)	-64,32	56,06	48,33
PCL/ATH PO (18%)	-64,79	55,90	37,90

Tablica 18. Vrijednosti temperature kristalizacije, T_c i entalpije kristalizacije, ΔH_c za PCL polimernu matricu i kompozite s neobrađenim PCL/ATH W i metakril silanom obrađenim PCL/ATH PO punilom (ciklus hlađenja)

KOMPOZIT	Ciklus hlađenja	
	T_c (°C)	ΔH_c [J/g]
PCL-0	31,24	60,25
PCL/ATH W (3%)	29,24	55,13
PCL/ATH W (6%)	29,58	51,81
PCL/ATH W (12%)	29,92	43,47
PCL/ATH W (18%)	31,75	35,09
PCL/ATH PO (3%)	28,91	55,21
PCL/ATH PO (6%)	28,91	49,90
PCL/ATH PO (12%)	29,25	40,94
PCL/ATH PO (18%)	30,08	33,91

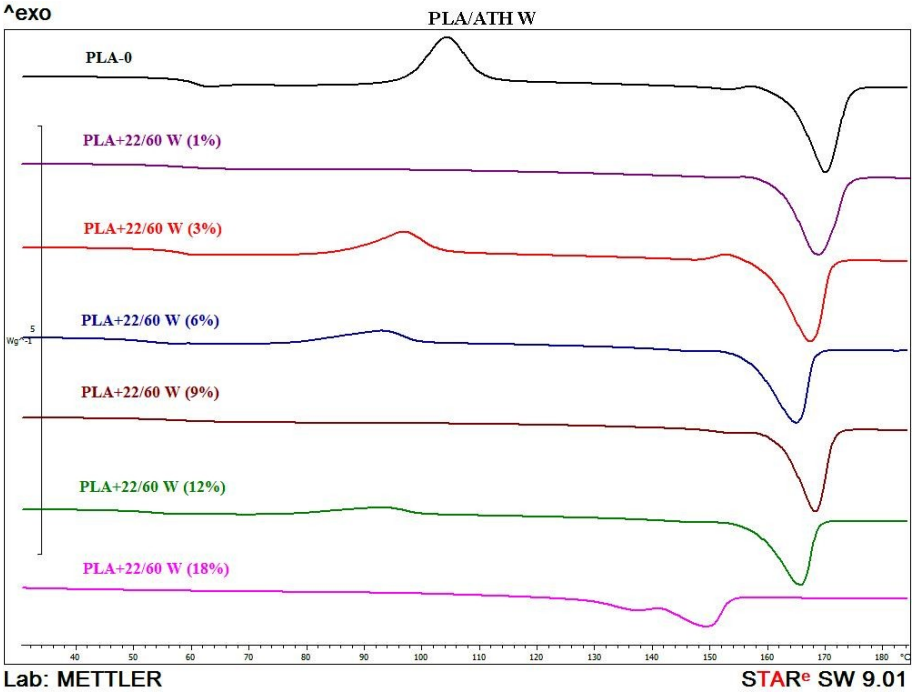
Tablica 19. Vrijednosti stupnja kristalizacije PCL-a za PCL polimernu matricu i kompozite s neobrađenim PCL/ATH W i metakril silanom obrađenim PCL/ATH PO punilom

KOMPOZIT	χ (%)
PCL-0	42,51
PCL/ATH W (3%)	51,23
PCL/ATH W (6%)	52,29
PCL/ATH W (12%)	49,63
PCL/ATH W (18%)	45,61
PCL/ATH PO (3%)	51,58
PCL/ATH PO (6%)	48,61
PCL/ATH PO (12%)	48,95
PCL/ATH PO (18%)	45,20

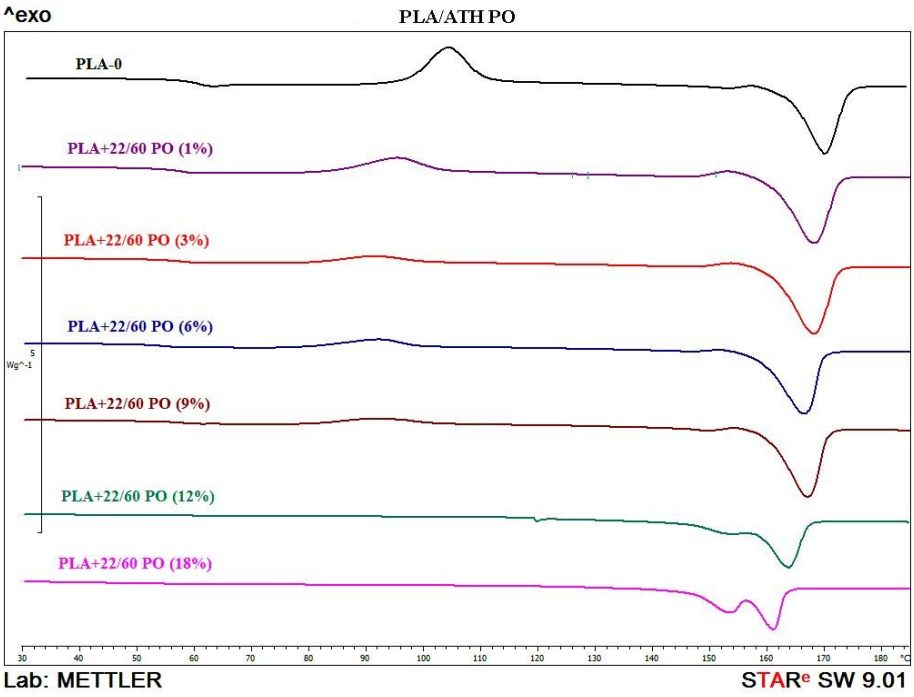
Porast vrijednosti stupnja kristalizacije PCL polimera u PCL/ATH W i PCL/ATH PO kompozitima, tablica 19 potvrđuju nukleacijsko djelovanje punila na PCL matricu i prisutne interakcije na međupovršini PCL/punilo.

Dodatkom punila u PLA matricu vidljivo je značajno sniženje staklišta u kompozitu s 18% neobrađenog ATH W punila, tablica 21 što ukazuje na porast fleksibilnosti lanaca moguće kao posljedica slabih interakcija PLA matrice s ATH punilom. S porastom udjela ATH W i ATH PO punila temperatura taljenja pomiče se prema nižim temperaturama u odnosu na čisti PLA, uz sniženje vrijednosti entalpije taljenja. Najveće promjene uočene su kod uzoraka PLA s dodatkom φ=18% neobrađenog i φ=18% obrađenog punila.

Na slici 34., tablica 21. vidljivo je znatno sniženje entalpije kristalizacije pri manjim volumnim udjelima uz potpuno nestajanje pika hladne kristalizacije dodatkom 18% punila bez obzira na modifikaciju W i PO. Međutim iz podataka u Tablici 22 vidljivo je da ovi sustavi za razliku od čiste PLA matrice znatno kristaliziraju u ciklusu hlađenja. Dobiveni rezultati upućuju da punila W i PO imaju nukleacijski učinak, budući da pri istoj brzini hlađenja kompozita omogućuju kristalizaciju PLA matrice. U svim kompozitnim sustavima u kojima vidljiv pik hladne kristalizacije (slika 34 i 35), došlo je do njegovog pomaka na niže temperature, što također upućuje na nukleacijski učinak ovih punila.



Slika 34. Usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PLA/ATH W kompozitnih sustava s neobrađenim ATH punilom



Slika 35. Usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PLA/ATH PO kompozitnih sustava s metakril silanom obrađenim ATH punilom

Tablica 20. Vrijednosti stakliša T_g, temperature hladne kristalizacije, T_{c1} i T_{c2}, entalpije hladne kristalizacije ΔH_{c1} i ΔH_{c2}, tališta T_m i entalpije taljenja ΔH_m za PLA polimernu matricu i kompozite s neobrađenim PLA/ATH W i metakril silanom obrađenim PLA/ATH PO punilom (1. ciklus zagrijavanja)

KOMPOZIT	1. ciklus zagrijavanja						
	T_g (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	ΔH_{c1} [J/g]	ΔH_{c2} [J/g]	T_m (°C)	ΔH_m [J/g]
PLA-0	58,63	103,1	157,1	20,91	1,03	172,70	41,84
PLA/ATH W (1%)	56,10	-	-	-	-	169,62	45,13
PLA/ATH W (3%)	55,07	-	-	-	-	169,46	44,88
PLA/ATH W (6%)	53,66	-	-	-	-	167,11	44,85
PLA/ATH W (9%)	55,95	-	-	-	-	169,62	41,18
PLA/ATH W (12%)	55,38	-	-	-	-	168,14	38,66
PLA/ATH W (18%)	45,23	-	-	-	-	153,98	39,01
PLA/ATH PO (1%)	56,48	-	-	-	-	169,63	41,87
PLA/ATH PO (3%)	56,05	-	-	-	-	169,16	44,44
PLA/ATH PO (6%)	54,42	-	-	-	-	168,31	39,54
PLA/ATH PO (9%)	55,28	-	-	-	-	168,97	43,83
PLA/ATH PO (12%)	52,85	-	-	-	-	165,03	40,25
PLA/ATH PO (18%)	52,51	-	-	-	-	163,34	35,20

Tablica 21. Vrijednosti staklišta T_g, temperature hladne kristalizacije, T_{c1} i T_{c2}, entalpije hladne kristalizacije ΔH_{c1} i ΔH_{c2}, tališta T_m i entalpije taljenja ΔH_m za PLA polimer i kompozite različitog sastava (2. ciklus zagrijavanja)

KOMPOZIT	2. ciklus zagrijavanja						
	T_g (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	ΔH_{c1} [J/g]	ΔH_{c2} [J/g]	T_m (°C)	ΔH_m [J/g]
PLA-0	60,27	104,39	157,04	29,57	0,76	169,86	37,06
PLA/ATH W (1%)	58,81	155,79	-	0,12	-	168,78	40,79
PLA/ATH W (3%)	57,70	96,84	152,63	27,60	1,69	167,46	39,95
PLA/ATH W (6%)	51,98	92,99	-	27,25	-	164,94	35,52
PLA/ATH W (9%)	58,45	-	-	-	-	168,29	38,30
PLA/ATH W (12%)	53,38	93,02	-	9,84	-	165,64	32,84
PLA/ATH W (18%)	41,59	-	-	-	-	149,15	32,74
PLA/ATH PO (1%)	57,43	95,35	153,14	16,73	2,99	168,13	42,02
PLA/ATH PO (3%)	57,27	91,37	153,66	8,97	1,71	168,16	41,84
PLA/ATH PO (6%)	55,03	92,02	151,65	8,50	0,51	166,48	38,27
PLA/ATH PO (9%)	57,85	92,19	154,15	8,47	0,66	166,98	38,09
PLA/ATH PO (12%)	-	-	-	-	-	163,70	40,33
PLA/ATH PO (18%)	-	-	-	-	-	161,00	33,00

Tablica 22. Vrijednosti temperature kristalizacije, T_c i entalpije kristalizacije, ΔH_c za PLA polimernu matricu i kompozite s neobrađenim PLA/ATH W i metakril silanom obrađenim PLA/ATH PO punilom (ciklus hlađenja)

KOMPOZIT	Ciklus hlađenja	
	T_c (°C)	ΔH_c [J/g]
PLA-0	93,40	1,29
PLA/ATH W (1%)	96,00	40,79
PLA/ATH W (3%)	93,51	12,11
PLA/ATH W (6%)	91,49	18,44
PLA/ATH W (9%)	97,33	46,96
PLA/ATH W (12%)	93,85	18,36
PLA/ATH W (18%)	87,35	25,54
PLA/ATH PO (1%)	93,01	13,56
PLA/ATH PO (3%)	94,03	21,10
PLA/ATH PO (6%)	93,02	14,23
PLA/ATH PO (9%)	94,85	20,82
PLA/ATH PO (12%)	96,06	27,35
PLA/ATH PO (18%)	94,87	25,81

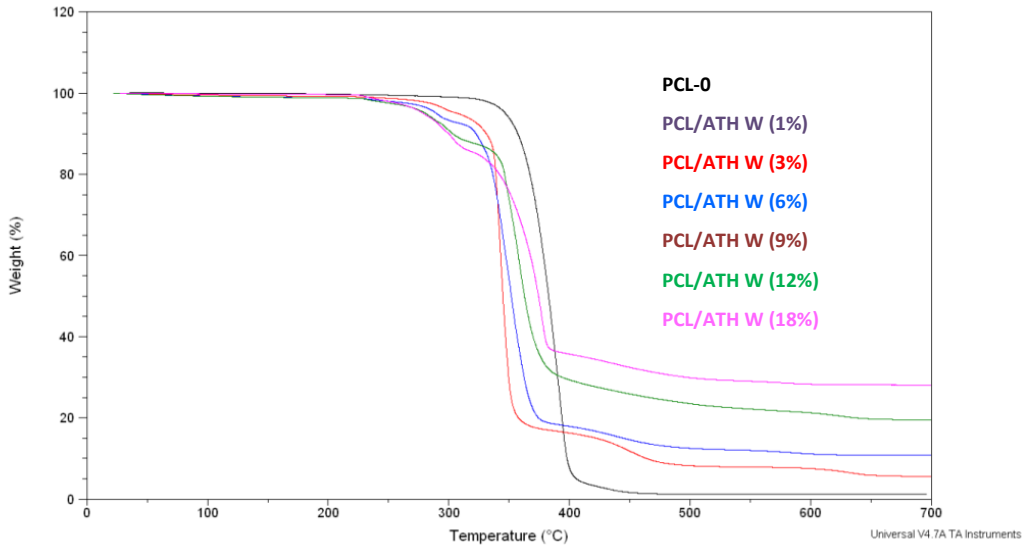
Tablica 23. Vrijednosti stupnja kristalizacije PLA za PLA polimernu matricu i kompozite s neobrađenim PLA/ATH W i metakril silanom obrađenim PLA/ATH PO punilom

KOMPOZIT	χ (%)
PLA-0	34,96
PLA/ATH W (1%)	39,56
PLA/ATH W (3%)	40,93
PLA/ATH W (6%)	39,46
PLA/ATH W (9%)	46,07
PLA/ATH W (12%)	42,73
PLA/ATH W (18%)	49,76
PLA/ATH PO (1%)	40,75
PLA/ATH PO (3%)	42,87
PLA/ATH PO (6%)	42,51
PLA/ATH PO (9%)	45,82
PLA/ATH PO (12%)	52,48
PLA/ATH PO (18%)	50,15

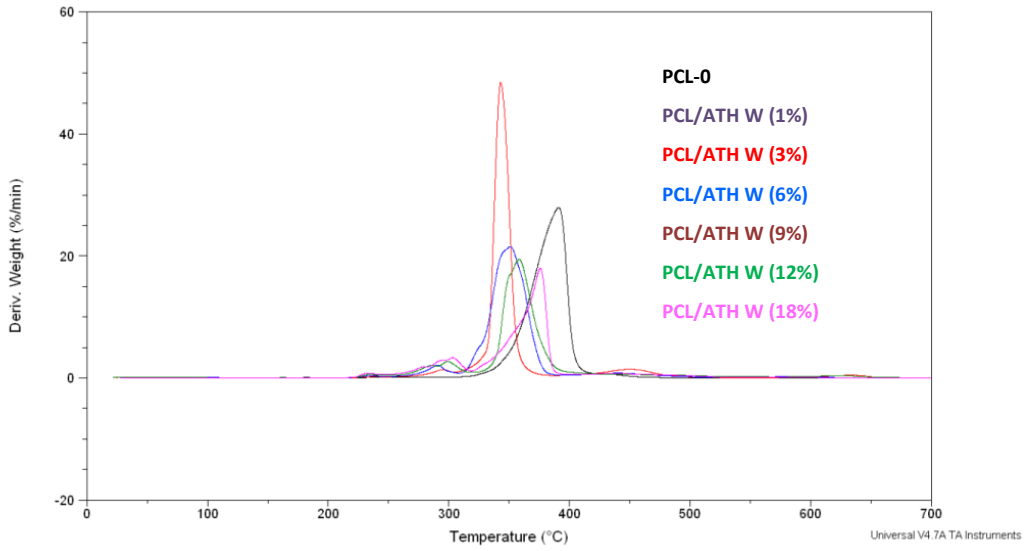
Iz podataka stupnja kristalnosti istraživanih sustava (tablica 23.) vidljivo je da dodatak oba punila potiče kristalizaciju PLA, odnosno da u prisutnost ovih punila može kristalizirati veći udio matrice. Ovaj učinak nešto je jače izražen u sustavima s ATH PO punilom koje je obrađeno metakril silanom.

4.2.2. Rezultati TGA analize PCL/ATH i PLA/ATH kompozita

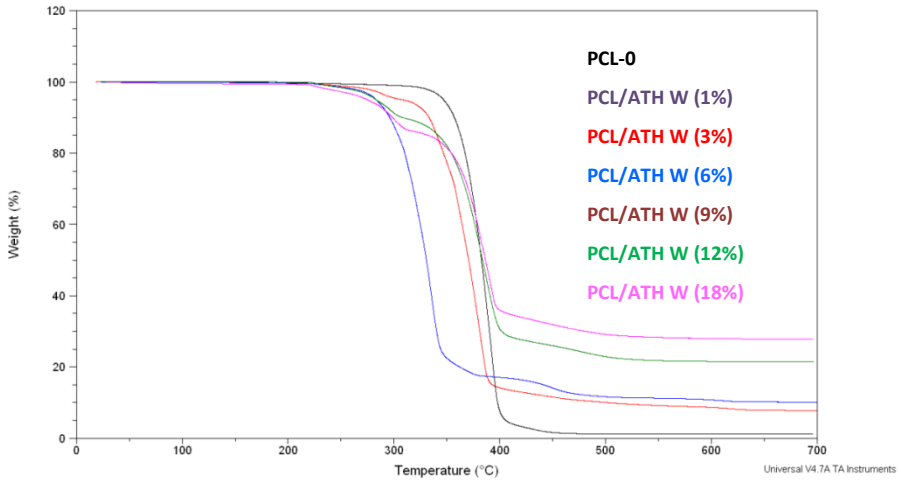
Toplinska stabilnost PCL i PLA polimera i kompozita s neobrađenim ATH W i silanima obrađenim ATH PO punilom istražena je termogravimetrijskom analizom. Karakteristične vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja prikazanih na slikama 36 – 43 dane su u tablicama 24 - 27.



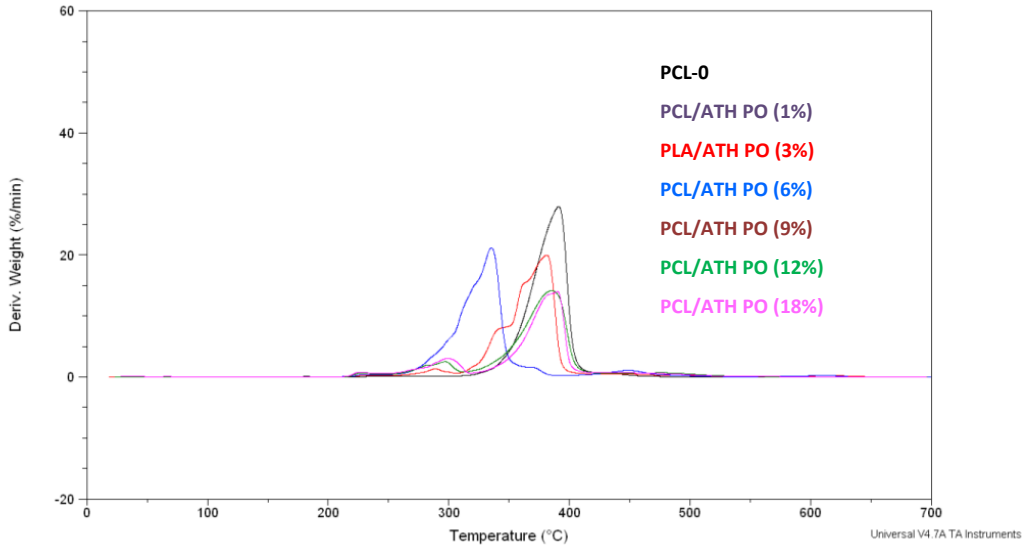
Slika 36. Usporedne TG krivulje PCL/ATH W kompozitnih sustava s neobrađenim ATH punilom



Slika 37. Usporedne DTG krivulje PCL/ATH W kompozitnih sustava s neobrađenim ATH punilom



Slika 38. Usporedne TG krivulje PCL/ATH PO kompozitnih sustava s metakril silanom obrađenim ATH punilom



Slika 39. Usporedne DTG krivulje PCL/ATH PO kompozitnih sustava s metakril silanom obrađenim ATH punilom

Iz rezultata je vidljivo da se toplinska razgradnja PCL polimera odvija u jednom stupnju u relativno uskom području temperatura od 343,68 do 399,03°C, slike 36. i 38., tablice 24. i 25. Dodatkom 3% neobrađenog ATH W, slika 36. i tablica 24. i silanom obrađenog ATH PO, slika 38. i tablica 24. punila značajno se snižava temperatura početka razgradnje na 281,88°C. Porastom količine punila kontinuirano se snižava temperatura početka razgradnje sve do 272,25°C u kompozitu s 18% punila, a mehanizam razgradnje se mijenja iz jednostupnjevitog u dvostupnjeviti. Jednaki trend pokazuju kompoziti s obrađenim ATH PO punilom, tablica 25. i slika 38.

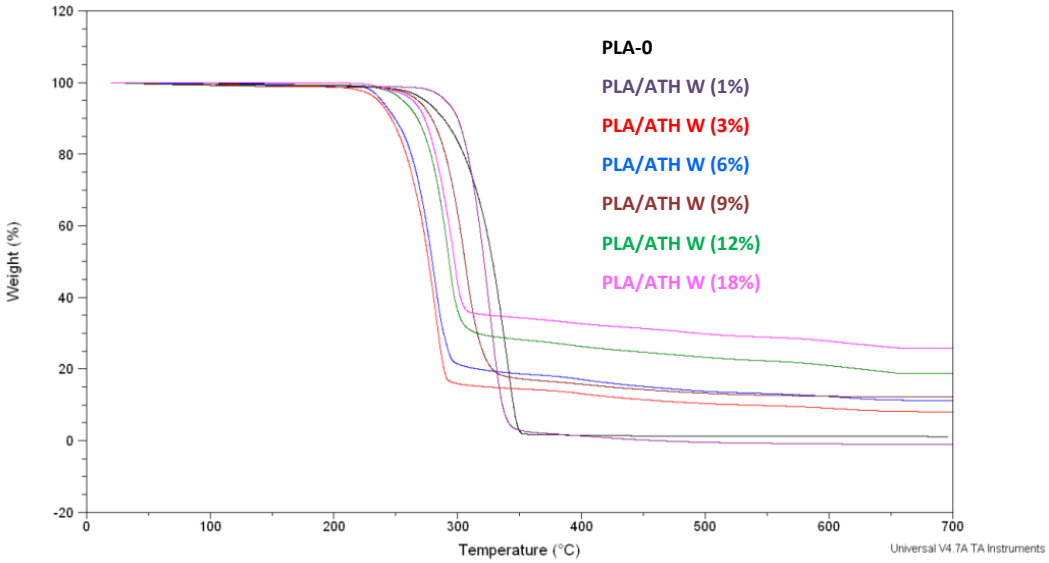
Iz maksimuma DTG krivulja koji definiraju temperaturu maksimalne brzine razgradnje prikazanih na slikama 37. i 39. i iz tablica 24. i 25. vidljivo je da se dodatkom ATH punila maksimum pomiče prema nižim temperaturama u čitavom području sastava što ukazuje na bržu razgradnju. Poznato je da se ATH punilo često koristi kao učinkoviti usporivač gorenja, zbog činjenice da se endotermno razgrađuje pri temperaturama nižim od temperatura potrebnih za gorenje većine polimera.[18,34] Endotermna razgradnja $Al(OH)_3$ odvija se između 180 i 200°C a vodi do oslobađanja vode i nastajanja aluminijevog oksida.

Tablica 24. Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja polimerne matrice PCL i PCL/ATHW kompozita s neobrađenim punilom

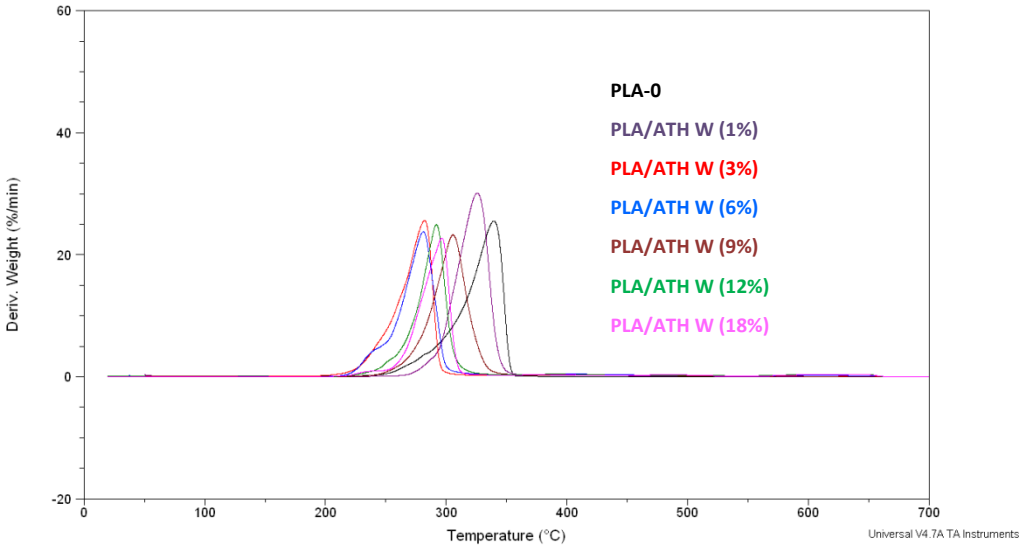
KOMPOZIT	TGA				DTG		
	Temperatura kod 5% gubitka mase u (˚C)	T_{onset}	T_{end}	Ostatak (%)	T_{inic}	T_{max}	T_{end}
PCL-0	346,78	343,68	399,03	1,18	336,41	391,04	406,90
PCL/ATH W(3%)	306,95	281,88	361,39	4,33	294,83	341,14	365,28
PCL/ATH W (6%)	289,63	278,59	369,03	9,58	232,66	351,76	379,07
PCL/ATH W (12%)	280,59	271,20	383,98	18,77	231,28	358,38	390,57
PCL/ATH W (18%)	278,69	272,25	380,77	27,19	230,19	376,81	389,06

Tablica 25. Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja polimerne matrice PCL i PCL/ATH PO kompozita s obrađenim punilom

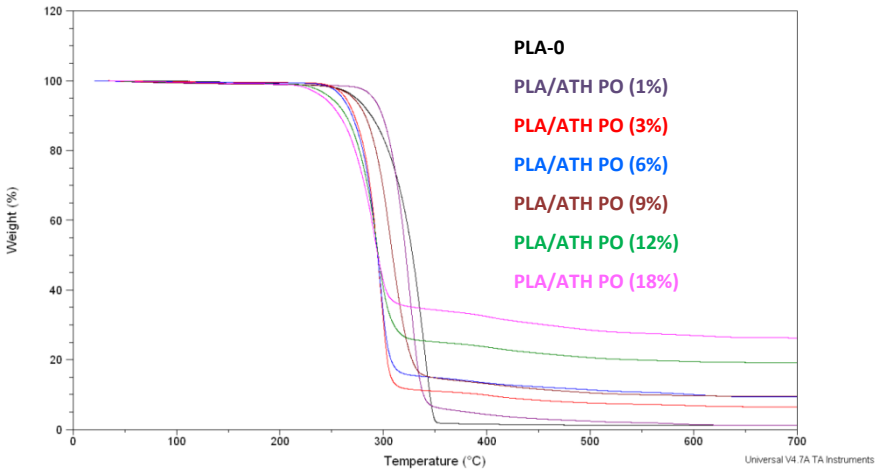
KOMPOZIT	TGA				DTG		
	Temperatura kod 5% gubitka mase u (˚C)	T_{onset}	T_{end}	Ostatak (%)	T_{inic}	T_{max}	T_{end}
PCL-0	346,78	343,68	399,03	1,18	336,41	391,04	406,90
PCL/ATH PO (3%)	307,74	244,73	388,56	7,56	220,35	381,19	393,84
PCL/ATH PO (6%)	283,31	222,75	344,56	9,63	226,77	335,69	353,39
PCL/ATH PO (12%)	283,06	279,88	401,52	21,45	226,37	382,38	407,91
PCL/ATH PO (18%)	274,91	281,67	396,41	27,76	223,58	385,15	403,52



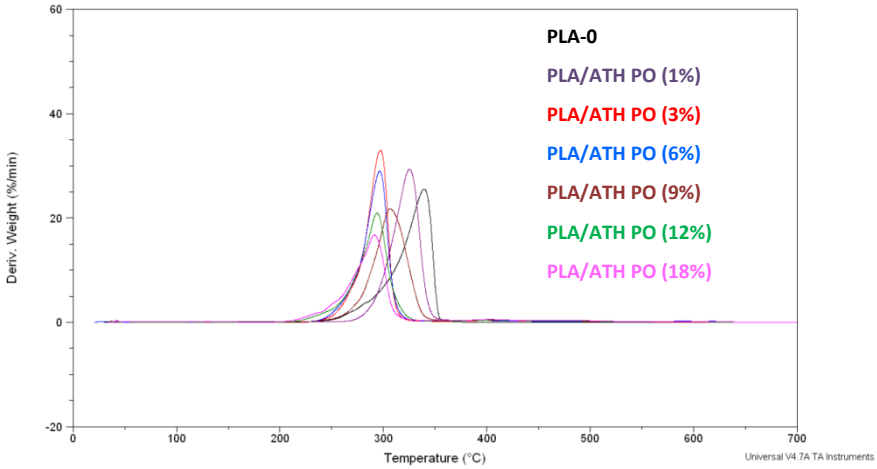
Slika 40. Usporedne TG krivulje PLA/ATH W kompozitnih sustava s neobrađenim ATH punilom



Slika 41. Usporedne DTG krivulje PLA/ATH W kompozitnih sustava s neobrađenim ATH punilom



Slika 42. Usporedne TG krivulje PLA/ATH PO kompozitnih sustava s metakril silanom obrađenim ATH punilom



Slika 43. Usporedne DTG krivulje PLA/ATH PO kompozitnih sustava s metakril silanom obrađenim ATH punilom

Toplinska razgradnja PLA polimera odvija se u jednom stupnju u uskom području temperatura od 282,07°C do 347,83°C, slika 40. – 44. i tablica 26. i 27.. Dodatkom 1% neobrađenog ATH W i silanom obrađenog ATH PO punila početak razgradnje pomiče na višu temperaturu dok se kraj razgradnje pomiče prema nižoj temperaturi. Porastom udjela punila do 18% temperatura početka razgradnje i maksimalne brzine razgradnje pomiče prema nižim vrijednostima dok se mehanizam razgradnje svih kompozita ne mijenja i odvija se u jednom stupnju. Cheng i sur.[34] su istraživali toplinska svojstva i gorivost PLA polimera s ATH punilom uz dodatak nanočetica kaolina. Utvrdili su da se 5% gubitka mase ATH odvija kod 250°C dok se maksimalna temperatura razgradnje odvija kod 280°C. Do sniženja je došlo zbog niže temperature dehidratacije ATH punila u odnosu na PLA (i PCL) matricu.

Tablica 26. Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja polimerne matrice PLA i PLA/ATHW kompozita s neobrađenim punilom

KOMPOZIT	TGA				DTG		
	Temperatura kod 5% gubitka mase u (°C)	T_{onset}	T_{end}	Ostatak (%)	T_{inic}	T_{max}	T_{end}
PLA-0	273,56	282,07	347,83	1,136	279,40	339,55	352,41
PLA/ATH W (1%)	290,12	290,25	338,81	0,00	273,24	325,50	344,89
PLA/ATH W (3%)	235,87	233,15	289,40	7,14	224,69	282,99	294,29
PLA/ATH W (6%)	238,55	229,83	291,83	10,29	223,47	281,64	298,13
PLA/ATH W (9%)	267,74	261,45	330,73	11,29	249,36	305,60	339,24
PLA/ATH W (12%)	255,67	257,28	305,32	18,46	239,67	292,40	316,55
PLA/ATH W (18%)	263,56	255,10	306,06	25,52	233,73	297,31	310,06

Tablica 27. Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja polimerne matrice PLA i PLA/ATHW kompozita

KOMPOZIT	TGA				DTG		
	Temperatura kod 5% gubitka mase u (°C)	T_{onset}	T_{end}	Ostatak (%)	T_{inic}	T_{max}	T_{end}
PLA-0	273,56	282,07	347,83	1,136	279,40	339,55	352,41
PLA/ATH PO (1%)	290,22	286,55	342,03	0,91	271,70	325,19	346,06
PLA/ATH PO (3%)	263,57	256,98	307,15	5,48	248,40	296,72	316,44
PLA/ATH PO (6%)	260,55	253,47	312,43	9,11	240,00	296,96	319,24
PLA/ATH PO (9%)	270,95	265,11	332,54	8,54	253,28	305,76	338,09
PLA/ATH PO (12%)	249,49	236,25	316,93	18,30	226,74	293,65	325,11
PLA/ATH PO (18%)	242,99	230,56	304,71	25,35	212,99	291,49	319,56

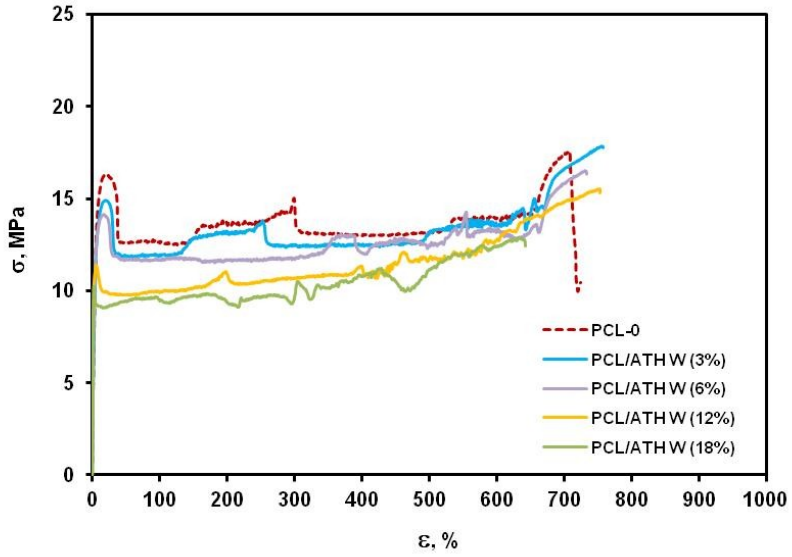
Na temelju dobivenih rezultata vidljivo je da se svi uzorci razgrađuju u uskom temperaturnom području. Dodatkom neobrađenog i obrađenog punila u PCL i PLA smanjuje se toplinska stabilnost u odnosu na čiste polimere, osim u sustavima PLA s dodatkom 1% vol. neobrađenog punila i 1% vol. obrađenog punila, gdje je toplinska stabilnost porasla za nekoliko stupnjeva. S porastom udjela punila u kompozitima raste i nerazgradivi ostatak. U svim ispitanim uzorcima maksimalna brzina razgradnje pomiče se prema nižim temperaturama.

4.3. MEHANIČKA SVOJSTVA KOMPOZITA

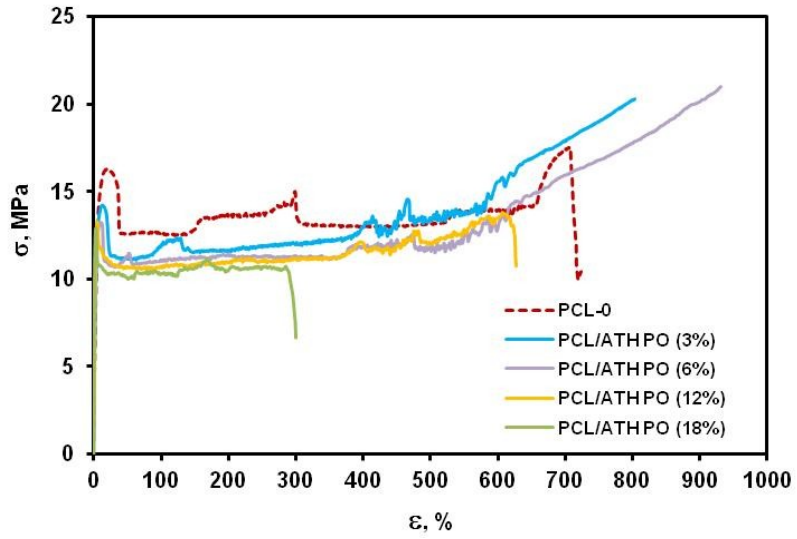
Jedan od pristupa proučavanja mehanizma očvršćivanja kompozita zasniva se na proučavanju promjena mehaničkih svojstava dodatkom punila. Ispitivanje ponašanja polimernih kompozita pod djelovanjem vanjskog opterećenja predstavlja jedan od načina procjene interakcija na međupovršini polimerna matrica/punilo. Do ojačanja strukture kompozitnog sustava dolazi u prisutnosti jakih interakcija na međupovršini dviju faza.

Mehanička svojstva predstavljaju važan kriterij ocjene primjenskih svojstava materijala. U nastavku su prikazani rezultati rasteznih ispitivanja PCL i PLA homopolimera i PCL/ATH ATH W i PLA/ATH PO kompozita s neobrađenim ATH i metakril silanom obrađenim ATH punilom.

Rezultati mjerenja mehaničkih svojstava PCL i PLA polimera i kompozita dani su u tablicama 28 i 29 i na slikama 44. - 47.



Slika 44. Usporedne krivulje naprezanje-istezanje PCL polimera i PCL/ATH W kompozita s različitim volumnim udjelom neobrađenog punila



Slika 45. Usporedne krivulje naprezanje-istezanje PCL polimera i PCL/ATH PO kompozita s različitim volumnim udjelom obrađenog punila

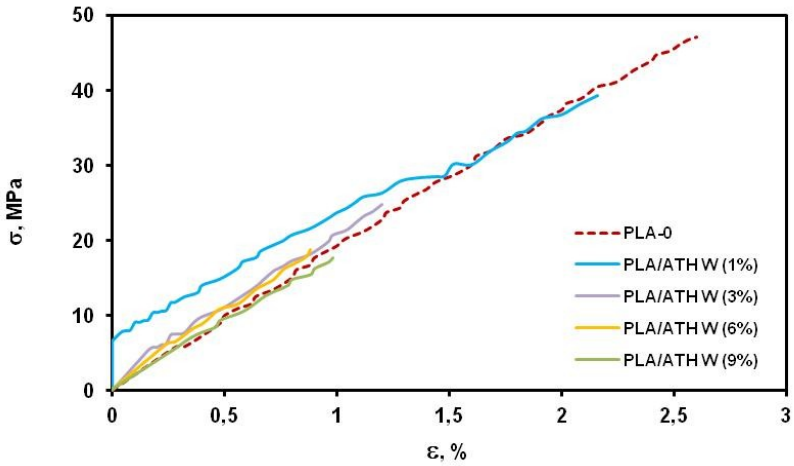
Tablica 28. Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem polimera PCL, PCL/ATH W i PCL ATH PO kompozita s različitim volumnim udjelom punila

KOMPOZIT	*Rastezni modul E (MPa)*	*Granica razvlačenja σ_y (MPa)*	*Granica istezanja ε_y (%)*	*Prekidna čvrstoća σ (MPa)*	*Prekidno istezanje ε(%)*	*Rad W (Nm)*
PCL-0	324,2± 22,5	15,88± 0,41	20,03± 0,76	18,85± 3,06	748,12± 80,74	50,54± 9,97
PCL/ATH W (3%)	325,6± 62,2	14,73± 0,53	18,30± 1,10	18,45± 2,06	775,74± 81,93	48,99± 7,93
PCL/ATH W (6%)	353,2± 176,3	11,25± 5,56	15,94± 1,18	14,60± 7,17	805,59± 67,66	52,40±10,93
PCL/ATH W (12%)	540,4± 101,9	11,70± 0,54	7,15± 0,81	14,90± 0,57	683,79± 49,48	35,44± 3,01
PCL/ATH W (18%)	422,4± 217,1	9,53± 0,87	2,12± 0,33	11,82± 0,90	503,57± 85,51	21,88± 5,04
PCL/ATH PO (3%)	286,6± 86,0	14,78± 0,39	13,34± 0,79	19,91± 2,88	747,73± 114,70	48,24± 9,75
PCL/ATH PO (6%)	337,0± 75,6	14,02± 0,56	11,30± 0,62	21,04± 2,41	842,13± 66,12	56,01± 7,76
PCL/ATH PO (12%)	419,0± 243,3	13,41± 0,85	5,24± 1,05	13,68± 1,23	322,42± 305,98	22,81± 13,13
PCL/ATH PO (18%)	504,0± 273,6	12,34± 0,49	3,01± 0,44	11,61± 0,95	226,91± 189,19	12,15± 8,63

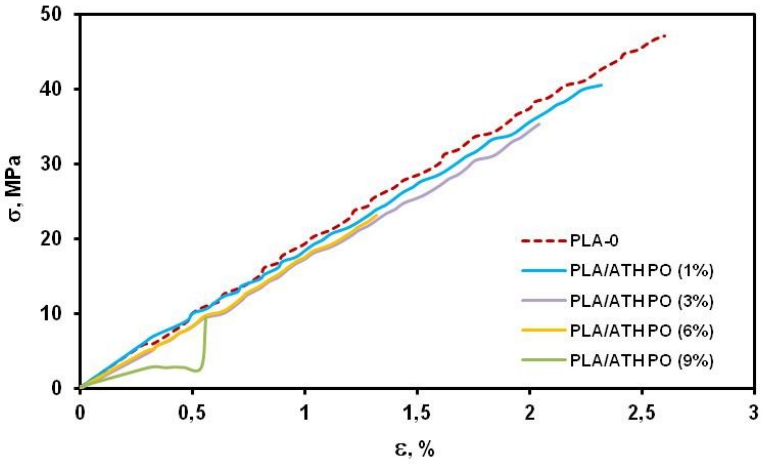
Krivulje naprezanje-istezanje PCL i PCL/ATH kompozitnih sustava karakterističnog su oblika semikristalastog relativno čvrstog materijala jasno izražene granice razvlačenja, visoke žilavosti koji puca pri većim istezanjima od oko 700%, slika 44. i 45.

Vidljivo je da dodatak neobrađenog punila ATH W u PCL matricu doprinosi kontinuiranom sniženju prekidne čvrstoće uz zadržavanje istezljivosti što ukazuje na niske interakcije između matrice i punila. Porast vrijednosti prekidne čvrstoće uz značajno sniženje istezanja dodatkom silanom obrađenog punila ATH PO pri manjem udjelu punila φ=3 i 6% ukazuje na prisutnost jakih interakcija na međupovršini matrica/punilo. Rastezni modul

predstavlja konstantu proporcionalnosti materijala a govori o krutosti materijala. Određuje se u području niskih istezanja tj. području linearnosti gdje vrijedi Hookov zakon. Evidentno je da prisutnost krutih čestica punila, kao što je ATH punilo doprinose značajnom porastu modula u čitavom području sastava.



Slika 46. Usporedne krivulje naprezanje-istezanje PLA polimera i PLA/ATH W kompozita s različitim volumnim udjelom neobrađenog punila



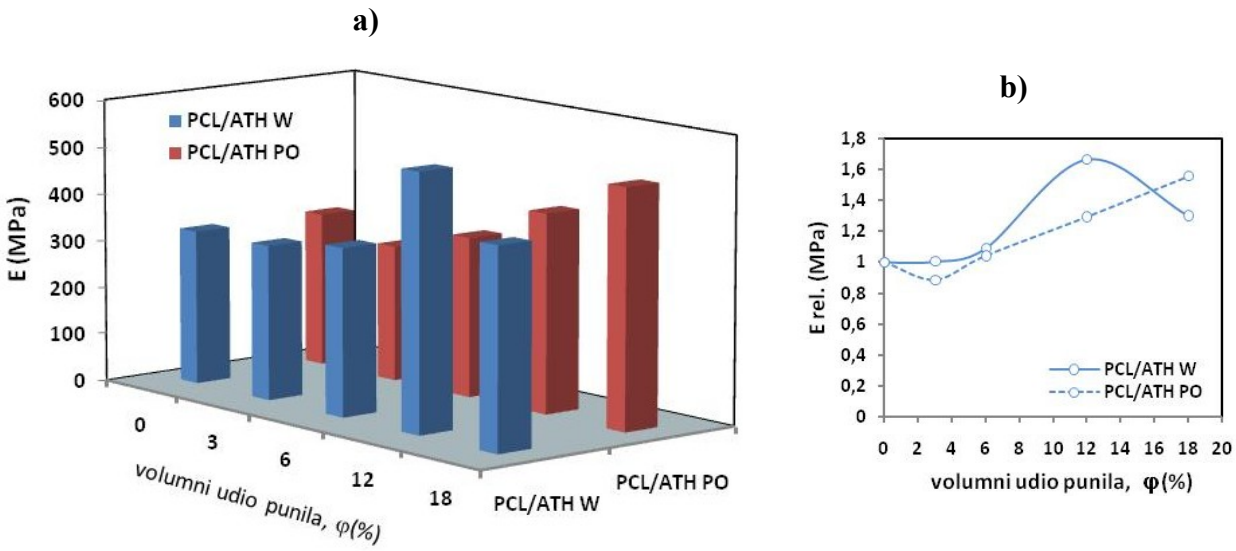
Slika 47. Usporedne krivulje naprezanje-istezanje PLA polimera i PLA/ATH PO kompozita s različitim volumnim udjelom obrađenog punila

Krivulja naprezanje-istezanje polilaktidne matrice karakteristična je za krte ali čvrste materijale. PLA ima visoki rastezni modul, visoku čvrstoću oko 46 MPa i vrlo malo istezanje, svega 2,5%. Dodatak neobrađenog i silanom obrađenog ATH punila u PLA matricu rezultira sniženjem prekidnih karakteristika u čitavom području sastava, tablica 29. i slika 47.

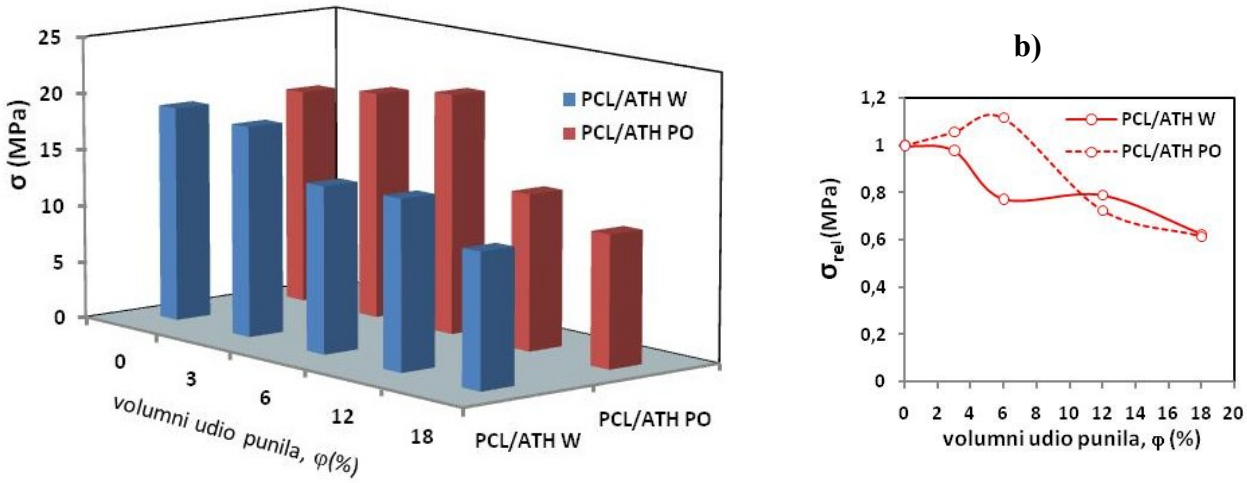
Tablica 29. Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem polimera PLA, PLA/ATH W i PLA/ATH PO kompozita s različitim volumnim udjelom punila

KOMPOZIT	*Prekidna čvrstoća σ (MPa)*	*Prekidno istezanje ε(%)*	*Rastezni modul E (MPa)*	*Rad W (Nm)*
PLA-0	46,31± 5,39	2,69± 0,33	1985,5± 162,4	0,29± 0,06
PLA/ATH W (1%)	40,82± 3,56	2,21± 0,58	2002,8± 298,7	0,22± 0,05
PLA/ATH W (3%)	24,87± 2,69	1,10± 0,32	2358,2± 419,4	0,07± 0,01
PLA/ATH W (6%)	13,47± 5,02	0,65± 0,21	2083,2± 633,9	0,02± 0,02
PLA/ATH W (9%)	17,92± 7,41	0,64± 0,43	2286,6± 507,3	0,04± 0,03
PLA/ATH PO (1%)	39,52± 2,49	2,28± 0,13	1909,6± 206,8	0,21± 0,02
PLA/ATH PO (3%)	32,87± 6,73	1,88± 0,36	1636,3± 111,7	0,14± 0,06
PLA/ATH PO (6%)	20,83± 6,11	1,04± 0,37	1772,6± 131,9	0,06± 0,02
PLA/ATH PO (9%)	7,41± 3,68	0,51± 0,19	1603,7± 508,4	0,01± 0,01

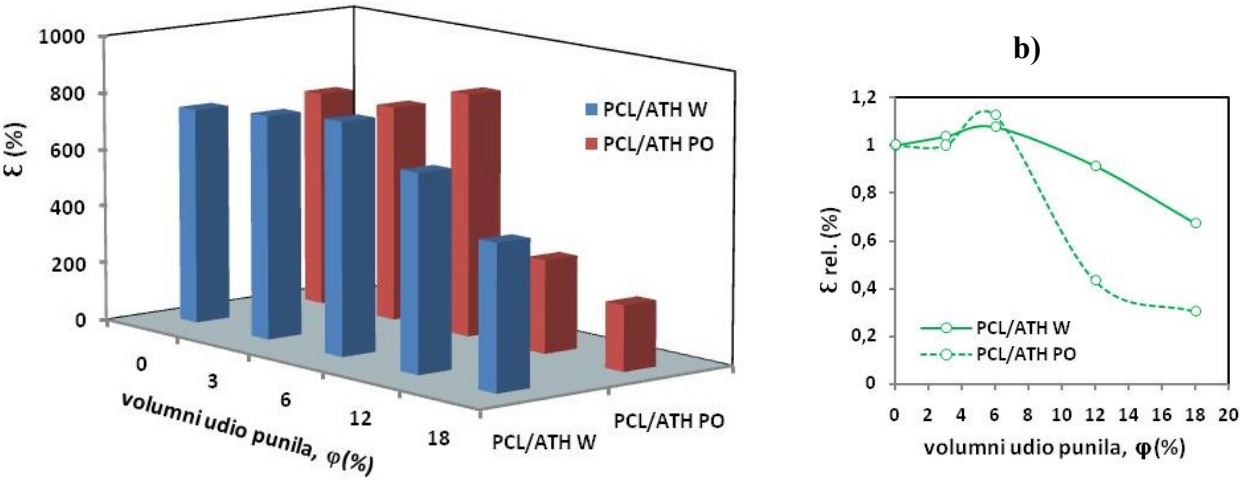
Bolji uvid u promjene mehaničkih svojstava može se dobiti ako se pojedine značajke prate u ovisnosti o udjelu punila ili određivanjem relativnih vrijednosti značajki koje predstavljaju omjer značajke kompozita kroz značajku matrice. Za PCL polimer i PCL/ATH kompozite prikazane su vrijednosti modula, čvrstoće i istezanja u ovisnosti o sastavu, slika 48-50.



Slika 48. Ovisnost **a)** rasteznog modula i **b)** relativnog rasteznog modula ($E_{kompozita}/E_{matrice}$) o sastavu PCL/ATH W i PCL/ATH PO kompozita



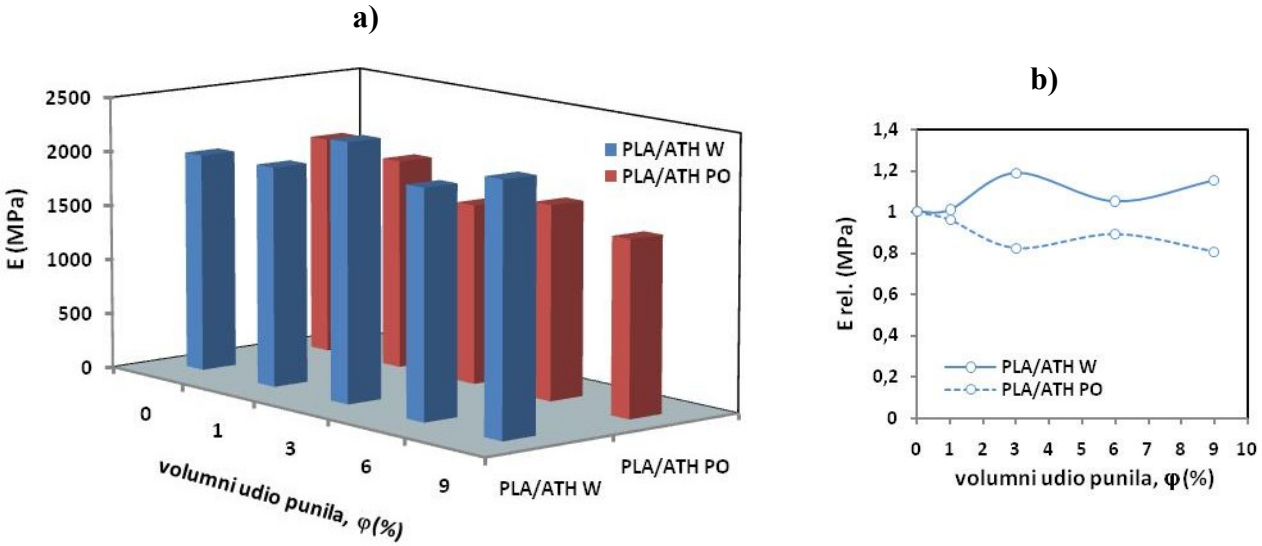
Slika 49. Ovisnost **a)** prekidne čvrstoće i **b)** relativne prekidne čvrstoće ($\sigma_{kompozita}/\sigma_{matrice}$) o sastavu PCL/ATH W i PCL/ATH PO kompozita



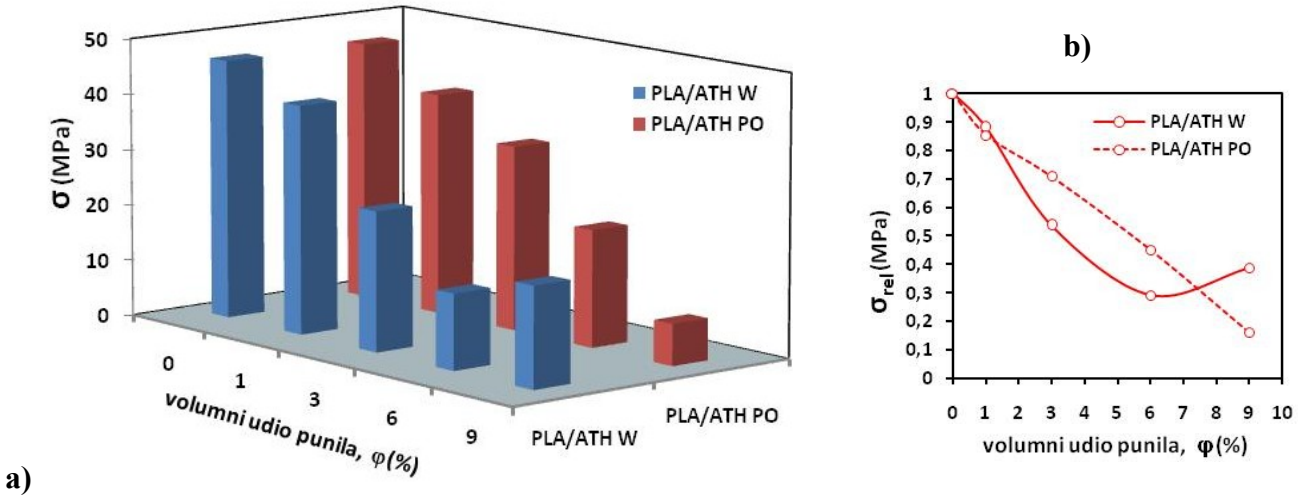
Slika 50. Ovisnost **a)** prekidnog istezanja i **b)** relativnog prekidnog istezanja ($\varepsilon_{kompozita}/\varepsilon_{matrice}$) o sastavu PLA/ATH W i PLA/ATH PO kompozita

Vidljivo je da rastezni modul raste u čitavom području sastava kompozita i za neobrađeno i za obrađeno ATH punilo, slika 48 b). Dodatkom neobrađenog punila u PCL smanjuje se prekidna čvrstoća, dok se dodatkom φ=3% i 6% obrađenog punila uočava značajno ojačanje matrice. Daljnim porastom udjela punila naglo se snižava čvrstoća uz značajno sniženje istezanja. Dobiveni rezultati ukazuju da je optimalna količina dodatka punila u PCL matricu 6%. Prekidno istezanje raste kod uzoraka s φ= 3% i 6% neobrađenog i kod 6% vol. obrađenog punila, dok se kod ostalih uzoraka smanjuje vrijednost što ukazuje na sniženje žilavosti materijala i porasta krutosti. Sniženje vrijednosti rada također ukazuje na krtost materijala. Izuzetak su uzorci s dodatkom φ= 6% neobrađenog i φ=6% obrađenog

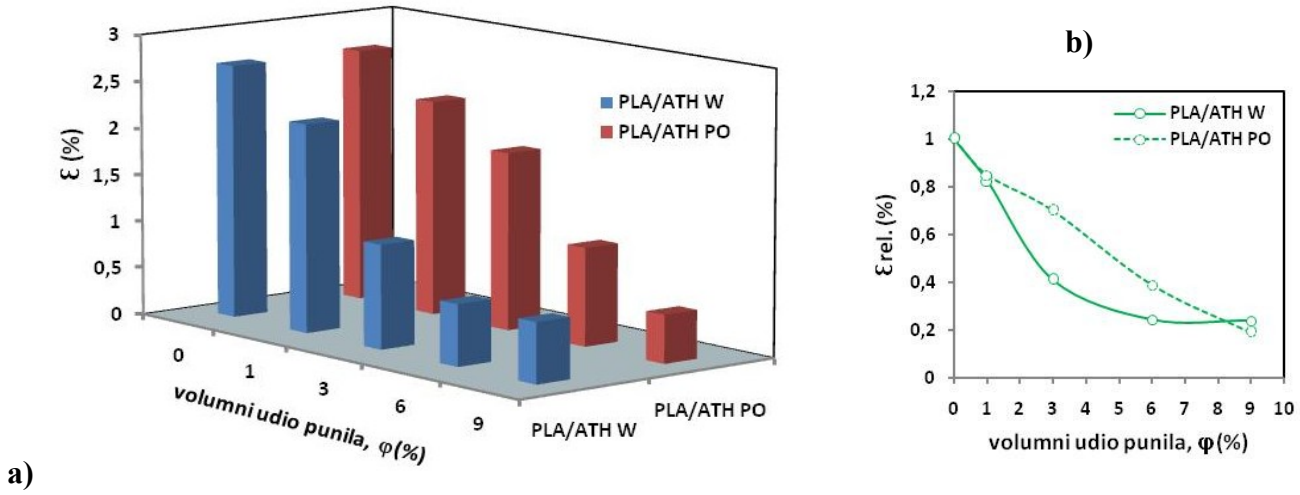
punila. Dodatkom φ=3% obrađenog punila smanjuje se rastezni modul i dolazi do porasta žilavosti.



Slika 51. Ovisnost **a)** rasteznog modula i **b)** relativnog rasteznog modula ($E_{kompozita}/E_{matrice}$) o sastavu PLA/ATH W kompozita



Slika 52. Ovisnost **a)** prekidne čvrstoće i **b)** relativne prekidne čvrstoće ($\sigma_{kompozita}/\sigma_{matrice}$) o sastavu PLA/ATH W i PLA/ATH PO kompozita



Slika 53. Ovisnost **a)** prekidnog istezanja i **b)** relativnog prekidnog istezanja ($\varepsilon_{kompozita}/\varepsilon_{matrice}$) o sastavu PLA/ATH W i PLA/ATH PO kompozita

Visoka prekidna čvrstoća čistog PLA smanjuje se dodatkom neobrađenog i obrađenog punila kako raste udio punila. Također se smanjuje i prekidno istezanje. Iz rezultata je vidljivo da dodatak φ=6% neobrađenog i φ=9% vol. obrađenog punila najviše utječu na krtost materijala.

S druge strane, na temelju vrijednosti rasteznog modula, dodatak obrađenog punila je poboljšao žilavost u usporedbi sa čistim PLA polimerom.

Pogoršanje mehaničkih svojstava za PLA kompozite uz dodatak neobrađenog i obrađenog punila može se pripisati relativno visokoj energiji međupovršine, posebice za sustave uz dodatak obrađenog punila (15,36 mJ/m^2).

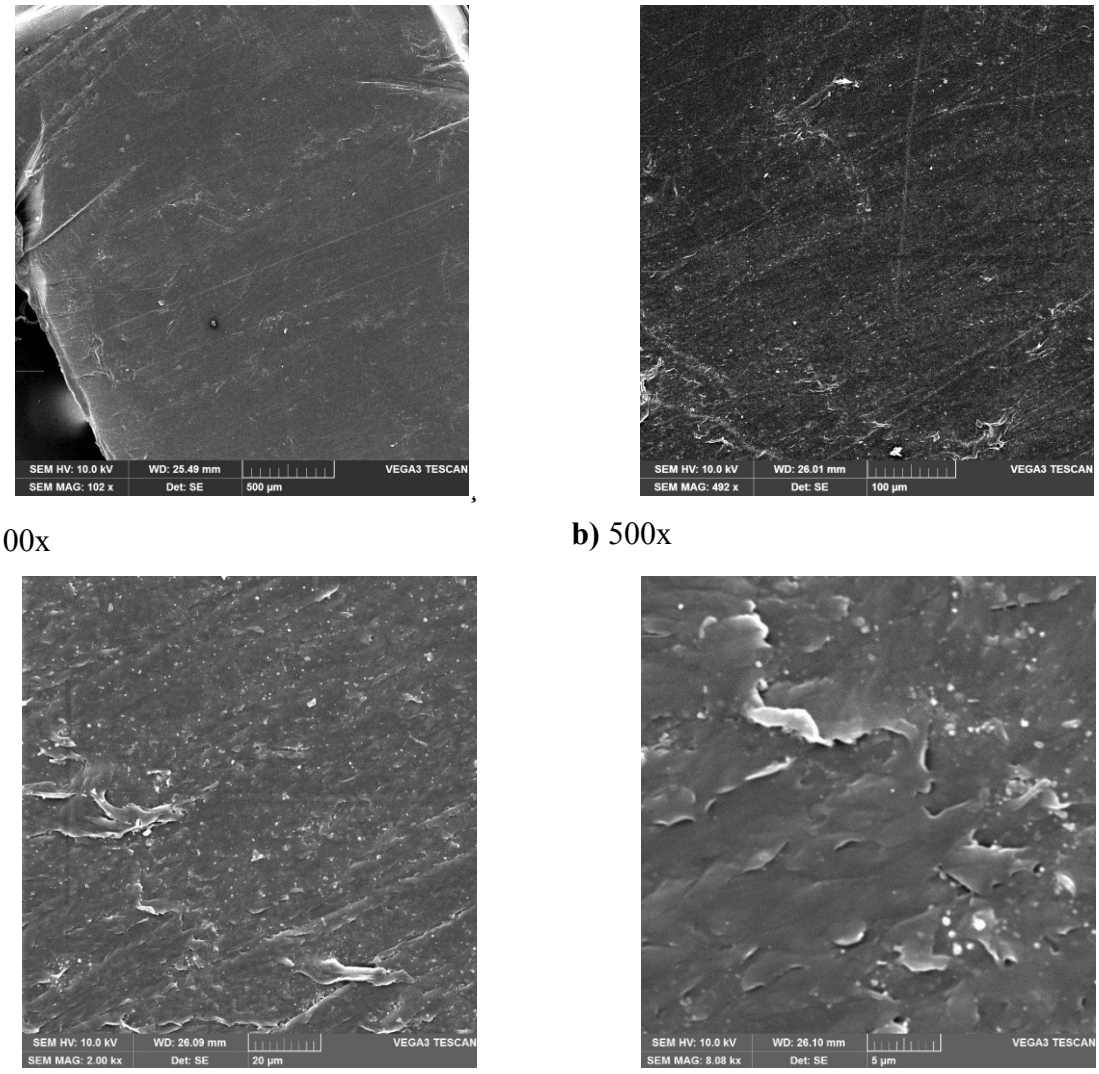
4.4. MORFOLOŠKA STRUKTURA KOMPOZITA

4.4.1. Rezultati elektronske pretražne mikroskopije

Morfologija odnosno raspodjeljenost punila u kompozitu i proučavanje mehanizma popuštanja od velikog je značaja za proučavanje interakcija na međupovršini matrica/punilo. Ispitivanja su provedena na epruvetama nakon rasteznog ispitivanja, praćena je površina epruvete i mjesto loma. Istražena je morfologija čistog PCL i PLA polimera, te PCL i PLA kompozita s dodatkom φ=6% neobrađenog i obrađenog punila elektronskom pretražnom

mikroskopijom. Na slici 54. prikazane su mikrografije površine PCL polimera i a na slici 55. površina loma.

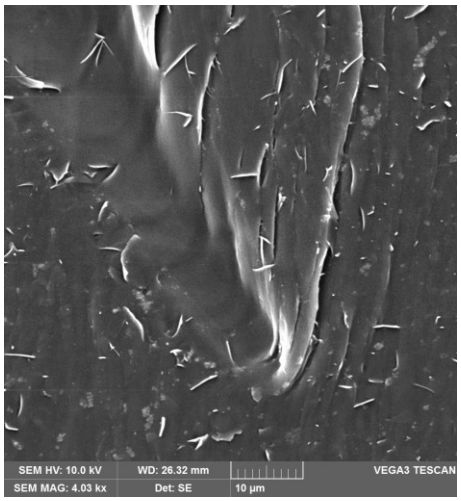
Površina PCL polimera je naizgled ravna i homogena, ali na SEM mikrografijama se može primijetiti da je ona ipak neravna i nehomogena, slika 54. Površina loma pruža nam informacije o mehanizmu popuštanja



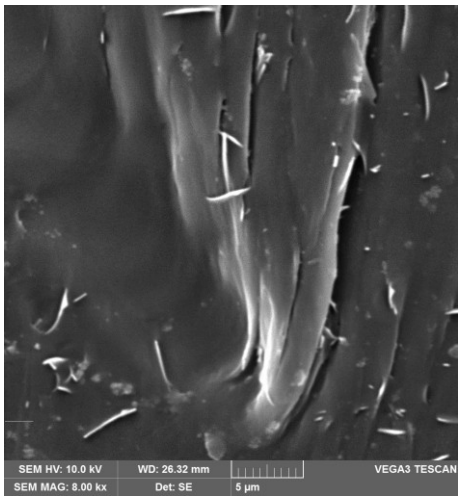
a) 100x **b)** 500x

Slika 54. SEM mikrofotografije površine PCL polimera

Vidljivo je (slika 55) da se tijekom istezanja PCL matrice makromolekulni lanci, točnije rečeno fibrili PCL matrice orijentiraju paralelno u smjeru istezanja stvarajući čvrste snopove koji se značajno istežu sve dok ne dođe do loma. Vidljive nakupine snopova manje ili više orijentiranih fibrila rezultat su smičnog popuštanja i/ili nastajanja i širenja mikronapuklina PCL polimerne matrice.



a) 4000x

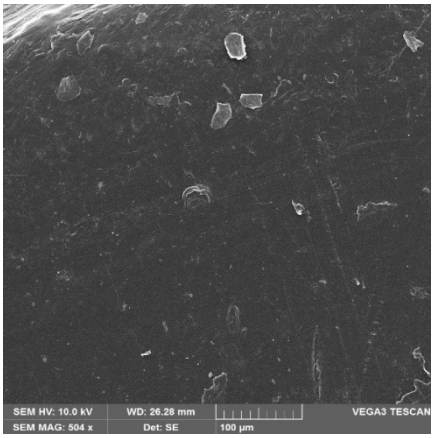


b) 8000x

Slika 55. SEM mikrografija površine loma PCL polimera

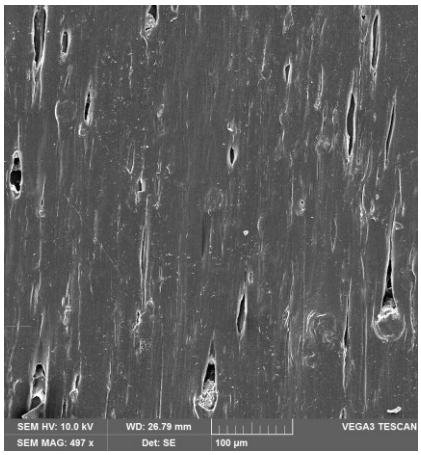
Mikrografije kompozitnih sustava s 6% neobrađenog, ATH W i silanom obrađenog, ATH PO punila prikazane su na slikama 56. - 59 pri različitim povećanjima. Mikrografija površine PCL/ATH W punila ukazuje na jednoliku raspodjeljenost punila u PCL polimernoj matrici, slika 56.

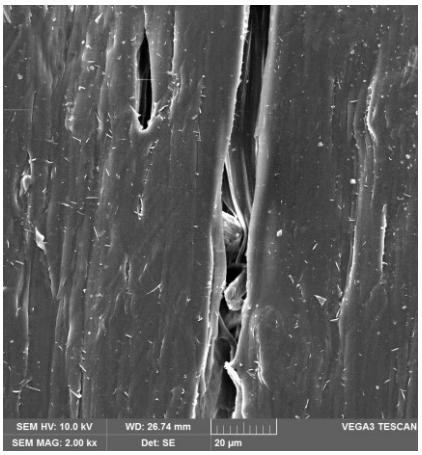
Na površini ruba kidanja kompozita s neobrađenim punilom vidljive su krupnije "ogoljele" čestice ATH punila i mehanizam odvajanje matrice od površine krupnijih čestica, slika 57, što upućuje na međupovršinu kao slabo mjesto u strukturi ovog kompozita. Ogoljele čestice posljedica su slabe adhezije i odvajanja polimerne matrice od površine punila.

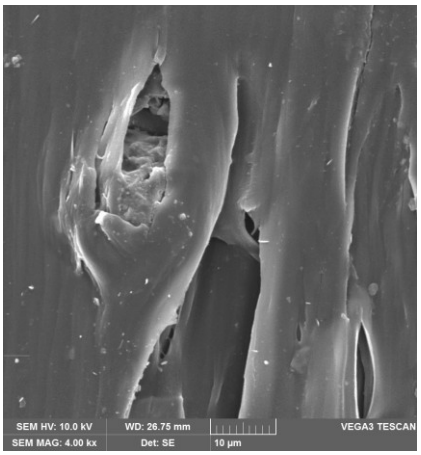


500x

Slika 56. SEM mikrografija površine PCL/ATH W kompozita s φ=6% neobrađenog ATH punila





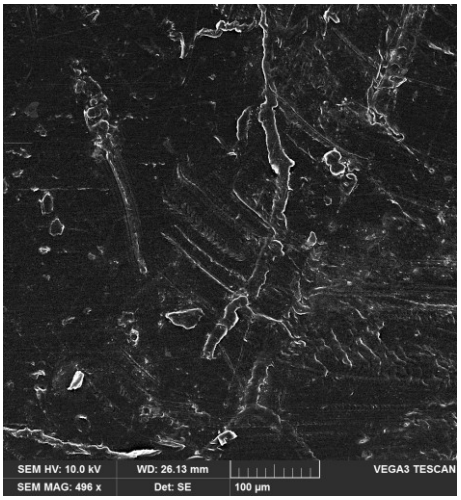


a) 500x **b) 2000x** **c) 4000x**

Slika 57. SEM mikrografije vrata u blizini površine loma PCL/ATH W kompozita s φ=6% neobrađenog ATH punila

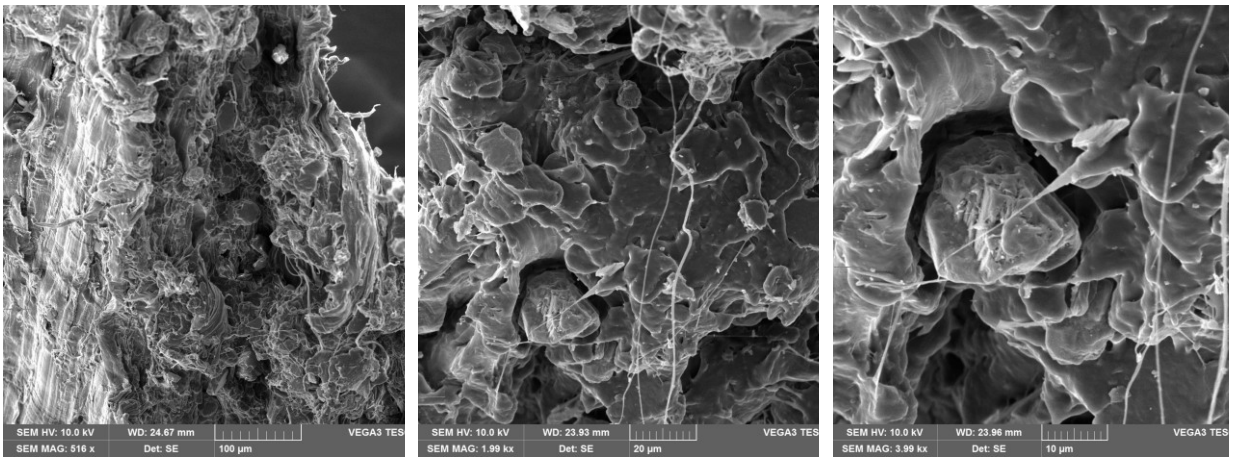
Dodatkom obrađenog punila vidljiva je nešto drugačija morfologija. Na mikrografiji površine PCL/ATH PO kompozita vidljiva je nešto homogenija struktura potpuno prekrivenih čestica PCL matricom, slika 58. Može se zaključiti da je punilo relativno dobro dispergirano što je rezultiralo i boljim mehaničkim svojstvima.

Na mikrografiji površine loma PCL/ATH PO kompozita, slika 59, vidljivi su izvučeni fibrili polimerne PCL matrice što je pokazatelj smičnog popuštanja matrice. Nema vidljivih ogoljelih čestica izuzev mjestimično vidljivih agregata koji u ovom slučaju mogu predstavljati slabo mjesto u strukturi kompozita.



500x

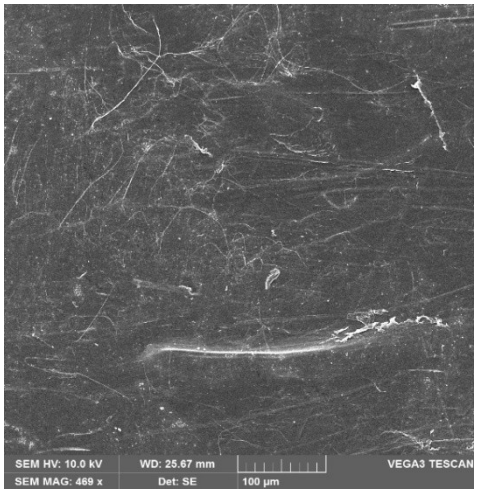
Slika 58. SEM mikrofotografija površine PCL/ATH PO kompozita s φ=6% metakril silanom obrađenog ATH punila



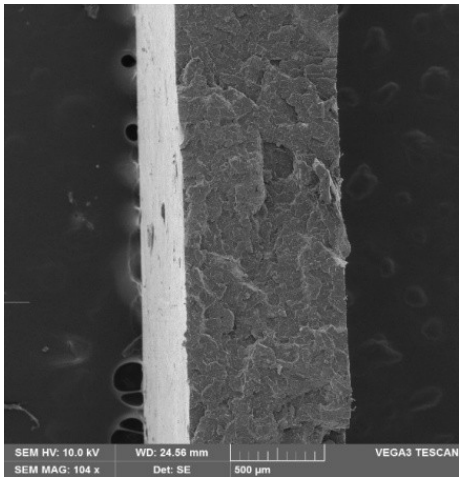
a) 500x **b) 2000x** **c) 4000x**

Slika 59. SEM mikrografije površine loma PCL/ATH PO kompozita s φ=6% metakril silanom obrađenog ATH punila

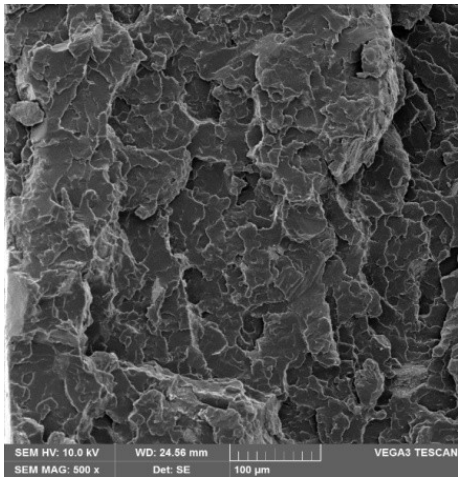
Na SEM mikrografiji površine PLA polimera vidljiva je ravna i glatka površina, poput stakla, slika 60. Na površini loma PLA polimera, slika 61. vidljive su ravne glatke plohe karakteristične za kidanje krtih polimera koji popuštaju mehanizmom krtog loma.



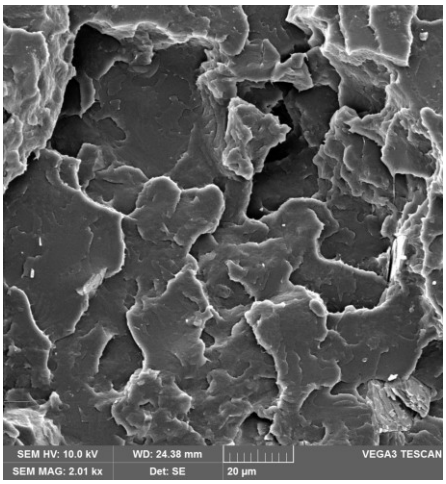
Slika 60. SEM mikrografija površine PLA polimerne matrice



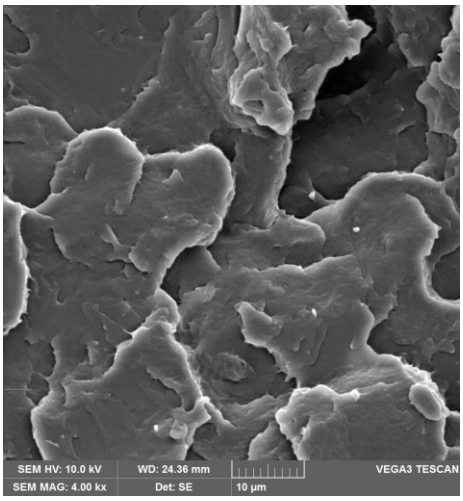
a) 100x



b) 500x



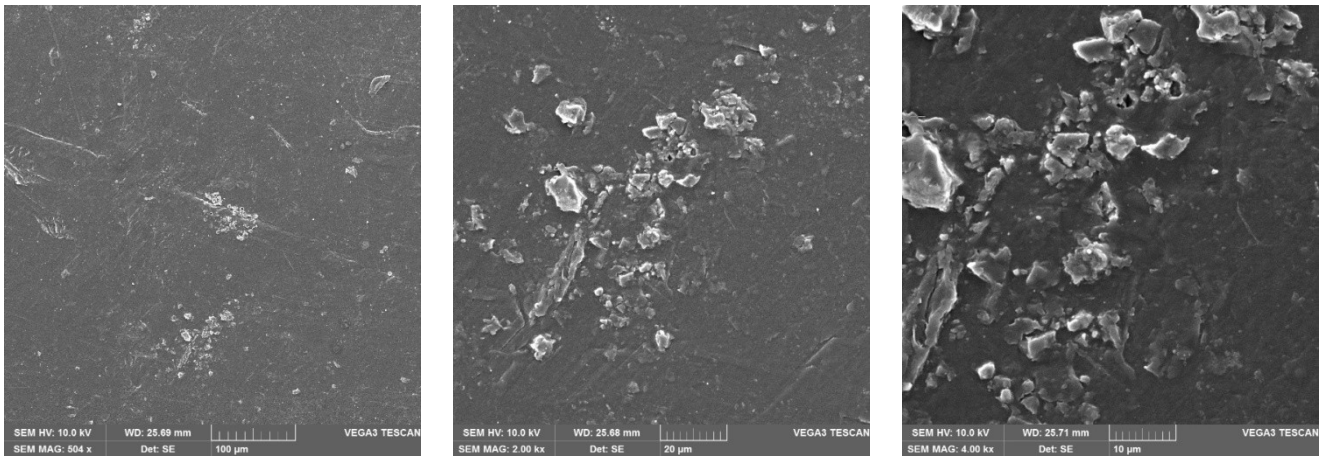
c) 2000x



d) 4000x

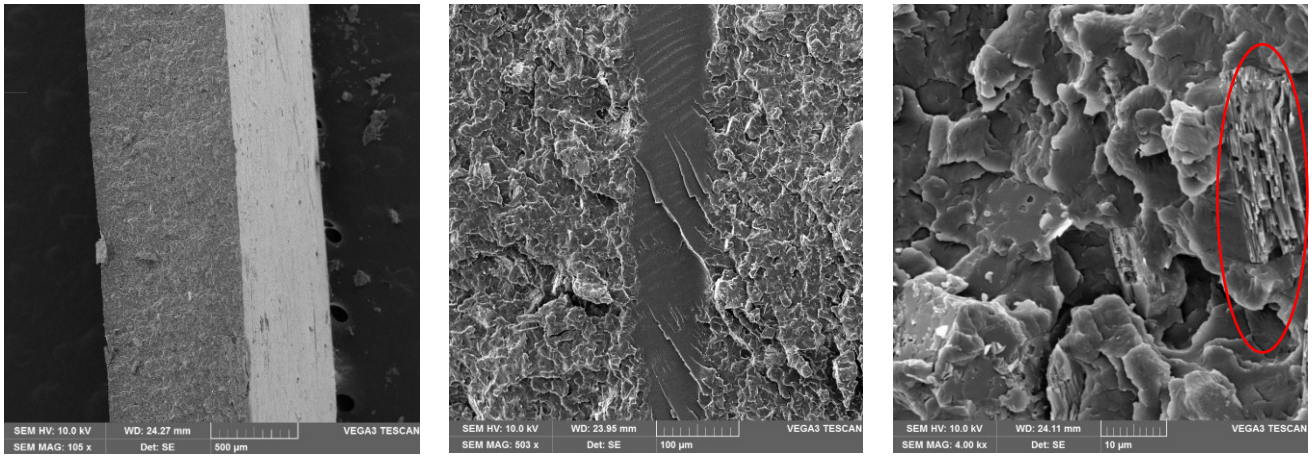
Slika 61. SEM mikrografije površine loma PLA polimerne matrice

Na površini PLA/ATH W kompozita s neobrađenim punilom vidljiva je loša dispergiranost punila i uočljivi agregati čestica koji predstavljaju slabo mjesto u strukturi kompozita. Ovi rezultati su u dobrom slaganju sa rezultatima mehaničkih ispitivanja i niskom čvrstoćom ovih kompozita. Površina loma, slika 63 je nešto nehomogenija u odnosu na PCL kompozit s vidljivim česticama na površini loma. Pri povećanju 4000x mogu se primijetiti agregati koji predstavljaju koncentratore naprezanja i slabo mjesto u strukturi što vodi do sniženja mehaničkih svojstava u usporedbi s PLA polimerom.



a) 500x **b)** 2000x **c)** 4000x

Slika 62. SEM mikrografije površine PLA/ATH W kompozita s φ=6% neobrađenog, 22/60W ATH punila

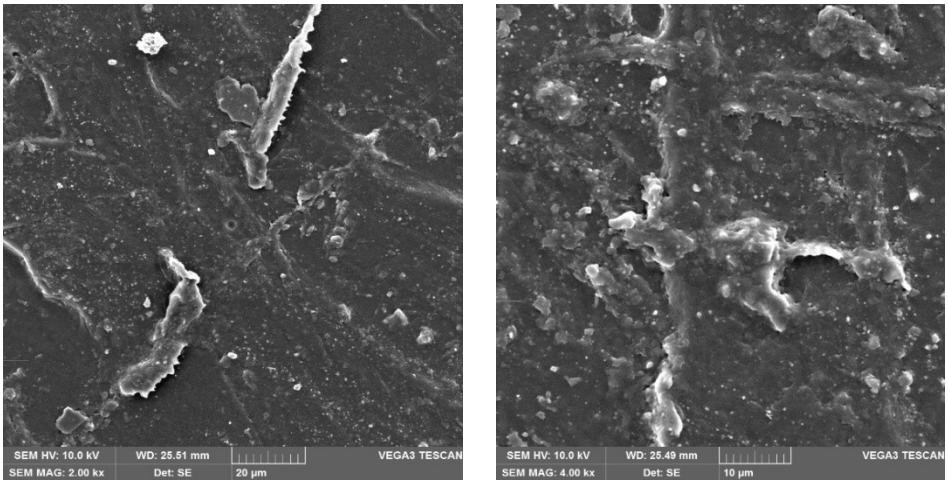


a) 100x **b)** 500x **c)** 4000x

Slika 63. SEM mikrografije površine loma PLA/ATH W kompozita s φ=6% neobrađeno ATH punila

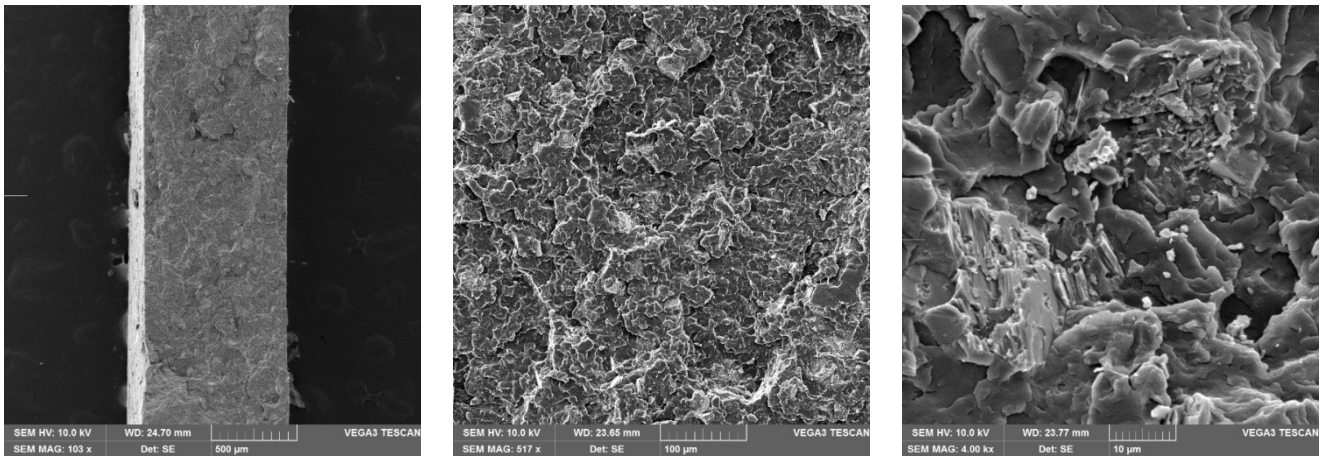
Na mikrografiji površine PLA/ATH PO kompozita s obrađenim punilom, slika 64 vidljiva je nešto homogenija površina bez vidljivih većih nakupina kao kod PLA kompozita s neobrađenim punilom.

Usporedbom SEM mikrografije površine loma kompozita s neobrađenim i obrađenim punilom može se primijetiti veći broj agregata i aglomerata i ogoljele čestice punila u uzorku s obrađenim punilom, slika 64. Površina loma indicira popuštanje mehanizmom krtog loma i nehanizam odvajanja PLA matrice od povšine obrađenog ATH punila, slika 65. pokazuje krhko ponašanje materijala (slika 65). Veći broj prisutnih agregata i aglomerata koji ukazuje na lošu dispergiranost punila i slabe interakcije na međupovršini PLA/ATH PO punila što je potvrđeno i sniženjem čvrstoće i istezljivosti PLA polimera.



a) 2000x **b)** 4000x

Slika 64. SEM mikrografije površine PLA/ATH PO kompozita s φ=6% metakril silanom obrađenog ATH punila



a) 100x **b) 500x** **c) 4000x**

Slika 65. SEM mikrografije površine loma PLA/ATH PO kompozita s φ=6% metakril silanom obrađenog punila

5. ZAKLJUČCI

- Vrijednosti slobodne površinske energije ukazuju na značajne razlike između punila i polimera.
  Niska vrijednost polarne komponente PCL-a ukazuje na nisku polarnost površine ovog polimera.
  Viša vrijednost polarne komponente PLA polimera ukazuje na značajniji doprinos polarnih sila na površini PLA u odnosu na PCL.
  Visoke vrijednosti slobodne površinske energije neobrađenog ATH punila ukazuju na visoku aktivnost njezine površine i mogućnosti da uspostavlja značajne interakcije.

- Vrijednosti termodinamičkog rada adhezije i koeficijenta razlijevanja ukazuju na mogućnost uspostavljanja jakih interakcija između PCL i PLA matrice i ATH W neobrađenog punila, dok visoka vrijednost slobodne međupovršinske energije ukazuje na slabe interakcije između polimera i punila.

- DSC analiza je pokazala da oba punila (W i PO) potiču kristalizaciju PLA i PCL matrice. Ovaj učinak punila u PLA sustavima jače je izražen dodatkom punila koje je obrađeno metakril silanom (ATH PO), dok u PCL kompozitnim sustavima generalno nema znatne razlike ovisno o obradi punila.
  Također se može zaključiti da dodatak oba punila ima nukleacijski učinak PLA, odnosno da povećavaju brzinu kristalizacije PLA matrice. U PCL sustavima nije uočeno da dodatak punila mijenja brzinu kristalizacije matrice.

- TGA analizom utvrđeni su različiti mehanizmi razgradnje PCL i PLA polimera u prisutnosti ATH punila. PCL kompoziti se razgrađuju u dva stupnja dok se PLA kompoziti razgrađuju u jednom stupnju. Dodatak ATH punila u obje matrice rezultira značajnim sniženjem toplinske stabilnosti.
  Ovi rezultati su u skladu s toplinskom razgradnjom ATH punila koja se odvija endotermnom reakcijom uz oslobađanje vode i nastajanje Al_2O_3.

- Mehanička svojstva PCL i PLA polimera značajno se razlikuju. Dok je PCL polimer vioke istezljivosti i male čvrstoće, PLA je krt i krut polimer visoke čvrstoće i male istezljivosti.
  Dodatak punila značajno utječe na mehanička svojstva PCL i PLA polimera.
  U PCL/ATH PO pri nižim udjelima punila 3, 6 % dolazi do ojačanja matrice dodatkom tretiranog ATH punila što potvrđuje prisutnost jakih interakcija na međupovršini PCL/ATH PO.
  Značajan porast vrijednosti rasteznog modula PCL/ATH W i PCL/AT PO kompozita ukazuje na porast krutosti dodatkom punila i prisutnih interakcija na međupovršini polimer/punilo.
  Dobiveni rezultati nisu u dobrom slaganju s parametrima adhezije, prema kojima su pretpostavljene jače interakcije PCL i PLA matrice s neobrađenim punilom.

- Mikroskopska analiza površine loma kompozita s φ=6% punila ukazuje na značajne interakcije PCL polimera i silanom obrađenog punila te prisutnost slabih interakcija i odvajanje PLA matrice od površine punila, mehanizmom odvajanja na međupovršini.

6. LITERATURA

1. M. Xanthos, *Functional Fillers for Plastics*, Ed. Xanthos M., VILEY-VCH Verlag GmBH & Co KgaA (2005).
2. S. Vogel, *Cats' Paws and Catapults*, W. W. Norton & Co., New York (1998) 123–124.
3. J. L. Kardos, *The role of the interface in polymer composites— some myths, mechanisms, and modifications*. In: H. Ishida, G. Kumar, editors. Molecular characterization of composite interfaces. *New York: Plenum* (1985) 1–11.
4. M. R. Piggot, A. Sandi, P. S. Chua, D. Anderson, u H. Ishida & J.L. Koenig, *Composite Interfaces*, North Holland, New York (1986) 109.
5. B. Pukanszky, *European Polymer Journal* 41 (2005) 645.
6. Y. S. Lipatov, *Polymer Reinforcement*, Chem. Tec. Publishing, Ontario (1995).
7. R. J. Good, *Contact Angle Wettability and Adhesion* (Ed. K. L. Mittal), VSP, Utrecht (1993).
8. K. L. Mittal, *Electrocomponent Science and Technology*, 3 (1976) 21.
9. D. K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 1741.
10. S. Wu, *J. Adhesion*, 5 (1973) 39.
11. R. N. Rothon, M. Hancock, *Particulate - Filled Polymer Composites* (Ed. R. Rothon), Longman Scientific & Technical, Essex (1995).
12. R. N.Rothon, T. A. Ryan, P. J. Tavener, *European Patent* 0295005 (1988).
13. A.K. Van der Vegt, *From polymers to plastics*, DUP Blue Print, Delft University Press (2002) Delft, The Netherlands.
14. R. P. Sheldon, *Composite Polymeric Materials,* Applied Science Publishers, London (1982).
15. H. P. Schreiber, F. St. Germain, *J. Adhes Sci Technol* 4 (4) (1990) 319.
16. F. M. Fowkes, *Conference, Fillers and Additives for Plastics,* Soc Plast Eng Scan, Gothenberg (1988).
17. Iler, R. K. in Iler R. K. (ed), *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York (1979) Ch.6.
18. F. Laoutid, L.Bonnaud, M. Alexandre, J.-M., Ph. Lopez-Cuesta, Dubois; New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites; *Materials Science and Engineering R,* 63 (2009), 100–125.
19. A. C. Zettlemoyer, H. H. Hsing, *J. Colloid Interface Sci.* 58: 263 (1977.)
20. Kemira KTM d.o.o., Podatci o proizvodu Kemipal W (2011).
21. M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher, The return of a forgotten polymer-Polycaprolactone in the 21st century, *Progress in Polymer Science*, 35 (2010).
22. M. H. Hartmann in D.L.Kaplan(Ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer-Verlag, Berlin (1998) 367-411.
23. B. Bax, J. Müssig, Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites, *Composites Science and Technology* 68 (2008) 1601-1607.
24. http://wwwcourses.sens.buffalo.edu/ce435/2001ZGu/Polymers_in_medicine/Polymers_in_Medicine.pdf (pristupljeno 11. svibnja 2015.)
25. A. Södergard, M. Stolt, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with

composition, *Progress in Polymer Scence* 27 (2002) 1123-1163.

26. K. Madhavan Nampoothiri, N. Rajendan Nair, R. Pappy John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Tehnology* 101 (2010) 8493-8501.

27. M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S.Desorby, Poly-Lactic Acid:Production, Applications, nanocomposites and Release Studies, *Comprehensive reviews in Food Science and Food Safety*, 9 (2010) 552-571.

28. T. Kovačić, *Struktura i svojstva polimera*, Interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2010).

29. M. Leskovac, *Dodatci za polimerne materijale i proizvode*, Interna skripta, FKIT, Zagreb (2008).

30. A. Giambattista, B.M. Richardson, R.C. Richardson, *College Physics*, McGraw-Hill, New York, (2007).

31. https://www.perstorp.com/ (pristupljeno 8. travnja 2015.)

32. http://www.natureworksllc.com/ (pristupljeno 8. travnja 2015.)

33. http://www.alteo-alumina.com/en/hydroxides (pristupljeno 8. travnja 2015.)D.

34. B. M.Hutmacher, Hürzeler: A Review of Material Properties of Biodegradable and Bioresorbable Polymers and Devices for GTR and GBR Applications, *The International journal of oral & maxillofacial implants* 11(5) (1996) 667-678.

35. N. A. Weir, F. J. Buchanan, J. F. Orr, D. F. Farrar, A. Boyd, Processing, annealing and sterilisation of poly-l-lactide; Biomaterials 25(18) (2003) 3939-3949.

36. H. Otsuka, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *Science and Technology of Advanced Materials* 1 (2000) 21–29.

37. L. Tammaro, G. Russo, V. Vittoria *Journal of Nanomaterials* (2009) Article ID 238206

38. C.-B. Yu, W. Guo, S.-F. Wang,T-H. Chuang, Y.-H. Lin *Carbohydrate Polymers* 87 (2012) 1119–1123.

7. PRILOZI

7.1. Popis simbola i skraćenica

T_g	staklište, °C
T_m	temperatura taljenja, °C
T_{c1}, T_{c2}	temperature hladne kristalizacije, °C
T_c	temperatura kristalizacije, °C
ΔH_m	entalpija taljenja, J/g
ΔH_{c1}, ΔH_{c2}	entalpije hladne kristalizacije, J/g
ΔH_c	entalpija kristalizacije, J/g
θ	kontaktni kut, °
S	koeficijent razlijevanja, mJ/m^2
W_A	termodinamički rad adhezije, mJ/m^2
W_{pm}	termodinamički rad adhezije na granioci faza polimer punilo, mJ/m^2
γ	slobodna površinska energija, mJ/m^2
γ_s	*slobodna* površinska energija krutine, mJ/m^2
γ^d	disperzijska komponenta površinske energije, mJ/m^2
γ^p	polarna komponenta površinske energije, mJ/m^2
γ_{pm}	energija međupovršine polimer/matrica, mJ/m^2
γ_{sv}	energija međupovršine kruto/plinovito, mJ/m^2
γ_{sl}	energija međupovršine kruto/tekuće, mJ/m^2
γ_{lv}	energija međupovršine tekuće/plinovito, mJ/m^2
χ_c	stupanj kristalnosti, %
E	rastezni modul, MPa
σ_y	granica razvlačenja, MPa
σ	prekidna čvrstoća, MPa
ε_y	granica istezanja, %
ε	prekidno istezanje, %
PCL	polikaprolakton
PLA	poli(laktid)
ATH	aluminijev trihidrat
SEM	poretražni elektronski mikroskop
TEM	transmisijski elektronski mikroskop
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija
TGA	termogravimetrijska analiza

ŽIVOTOPIS

Sanja Pavišić je rođena 17.05.1990. u Šibeniku. Osnovnu i srednju školu završila je u Križevcima. 2009. godine upisala je preddiplomski studij kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, te je 2013. godine stekla titulu prvostupnika. Iste godine upisala je diplomski studij kemijskog procesnog inženjerstva. Tijekom diplomskog studija sudjelovala je kao demonstrator na kolegiju „Reakcijsko inženjerstvo i kataliza“.