Optimiranje procesa pripreme punjenih polimernih sustava

Lovriša, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:284442

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Lovriša

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Lovriša

OPTIMIRANJE PROCESA PRIPREME PUNJENIH POLIMERNIH SUSTAVA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr.sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:
doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, FKIT
dr.sc. Zana Hajdari, FKIT
dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović, FKIT

Zagreb, srpanj 2016.

Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na odličnom vođenju, brojnim stručnim savjetima, prenesenom znanju i sveukupnoj pomoći u svim fazama izrade ovog rada.

Dr. sc. Zani Hajdari zahvaljujem na korisnim savjetima i nesebičnoj pomoći tijekom izrade ovog rada.

Posebno hvala Damiru, Sonji, Verici i Marijanu na razumijevanju i velikoj podršci.

Sažetak

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj različitih udjela polietilena (PE) na toplinska i mehanička svojstva, te morfologiju polimernih mješavina na osnovi polilaktida (PLA).
Svrha miješanja PE s PLA bila je dobivanje biorazgradive polimerne mješavine sa što manjim udjelom petrokemijske sintetske komponente te sniženje cijene krajnjeg polimernog proizvoda. Kao druga komponenta u mješavinama na osnovi PLA korišteni su polietileni različitih gustoća, polietilen niske gustoće i visoke gustoće. Nadalje, s aspekta primjene polimernog proizvoda cilj je bio prevladati nedostatke PLA, kao što su visoki modul i krutost, uz zadržavanje dobrih svojstava izvorno visoke čvrstoće PLA, kako bi dobili čvrst, ali i elastičan te fleksibilan materijal.
Zbog nemješljivosti komponenata nužno je dodavanje punila čija je svrha modifikacija međupovršine što omogućuje bolje povezivanje polimera i bolja mehanička svojstva. Kako bismo proučili djelovanje punila na sustav PLA/PE-LD i PLA/PE-HD, odabranim mješavinama dodano je nanopunilo $CaCO_3$ (5 masenih %) te su ispitana svojstva pripremljenih nanokompozita.

Karakterizacija čistih komponenata, mješavina i kompozita provedena je rasteznim ispitivanjem, ispitivanjem udarne žilavosti, razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Dodatkom druge komponente, PE, dolazi do očekivanog smanjenja inicijalno visoke prekidne čvrstoće čistog PLA i do smanjenja modula i krutosti, dok se istezljivost povećava tek kod većih udjela PE u mješavinama. Najlošija svojstva kod oba sustava, s PE-LD i PE-HD, primjećuju se kod mješavina s istim udjelima oba polimera, PLA i PE.

Nanopunilo je dodano mješavinama s malim udjelom polietilenske komponente. Nanopunilo se ne smješta na međupovršinu između nemješljivih polimera, ali utječe na poboljšanje svojstava sustava PLA/PE-LD. Utječe na poboljšanje čvrstoće i žilavosti, a povećava i kristalnost sustava PLA/PE-LD kojem se dodaje, dok na sustav PLA/PE-HD ne utječe značajnije.

Ključne riječi: polimerne mješavine, nanokompoziti, PLA, PE-LD, PE-HD, kalcijev karbonat, mehanička svojstva, toplinska svojstva, morfologija

Optimization of the process of preparing filled polymer systems

Abstract

The aim of this study was to research the influence of polyethylene (PE), which is added in various amounts, on the thermal and mechanical properties, also, morphology of polymer blends based on polylactide (PLA).

The purpose of blending PE with PLA was to produce a biodegradable polymer blends with a small amount of petroleum – based synthetic component and to reduce the price of final polymer product. As the second component in the PLA – based blends, polyethylenes of various densities were used, such as low density and high density polyethylene. Furthermore, from the point of application of the final polymeric product, the aim was to overcome the disadvantages of PLA, such as high modulus and stiffness, while maintaining good properties of PLA, such as high strength, to obtain firm, but elastic and flexible material.

Due to the immiscibility of the components, it is necessary to add filler with the purpose to modify the interface between polymers which would provide better adhesion and mechanical properties of the material. In order to study the effect of filler on the PLA/LDPE and PLA/HDPE systems $CaCO_3$ nanofiller (5wt. %) was added to the selected blends, and the properties of nanocomposites were tested.

Pure components, blends and composites were characterized by tensile test and impact resistance examination, differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM).

When the second component is added, it reduces the initial high strength at break of pure PLA and, also, module and stiffness, while the elasticity increases only with larger amounts of PE in blends. The worst properties for both systems, with LDPE and HDPE, are noticed for the mixtures with the same amounts of both polymers.

Nanofiller was added to the mixtures with small amount of PE component. Nanofiller is not situated at the interface, but it still affects the properties of PLA/LDPE blends. Nanofiller improves strength and toughness; also it increases crystallinity of PLA/LDPE systems, but has no effect on mechanical properties of PLA/HDPE blends.

Key words: polymer blends, nanocomposites, PLA, LDPE, HDPE, calcium carbonate, mechanical properties, thermal properties, morphology

SADRŽAJ

1 Uvod 1

2 Teorijski dio 2

2.1 Polimeri 2

2.1.1 Nadmolekulna struktura polimera 3

2.1.2 Fizička svojstva polimera 4

2.1.3 Mehanička svojstva polimera 6

2.2 Polimerni materijali 9

2.2.1 Podjela polimernih materijala 9

2.2.2 Dodatci 11

2.3 Polimerne mješavine 19

2.3.1 Razlikovna pretražna kalorimetrija 21

2.3.2 Priprema polimernih mješavina 23

2.3.3 Kompatibilizacija polimernih mješavina 26

2.4 Biorazgradivi polimeri 31

2.4.1 Definiranje biorazgradivosti 32

2.4.2 Podjela biorazgradivih polimera 34

2.5 Polilaktid (PLA) 37

2.5.1 Dobivanje PLA 38

2.5.2 Svojstva PLA 42

2.5.3 Prednosti i nedostaci PLA 46

2.5.4 Modifikacije PLA 48

2.6 Polietilen (PE) 50

2.6.1 Polietilen niske gustoće (PE-LD) 52

2.6.2 Polietilen visoke gustoće (PE-HD) 53

2.7 Kalcijev karbonat ($CaCO_3$) 53

2.8 Aditivna proizvodna tehnologija (3D tiskanje) 56

3 Eksperimentalni dio 58
3.1 Materijali 58
3.1.1 Polilaktid (PLA) 58
3.1.2 Polietilen niske gustoće (PE-LD) 58
3.1.3 Polietilen visoke gustoće (PE-HD) 58
3.1.4 Kalcijev karbonat ($CaCO_3$) 58
3.2 Priprava inicijalnih mješavina 58
3.2.1 Priprava inicijalnih mješavina PLA/PE-LD 60
3.2.2 Priprava inicijalnih mješavina PLA/PE-HD 61
3.3 Priprava punjenih mješavina 61
3.3.1 Priprava punjenih mješavina PLA/PE-LD/$CaCO_3$ 62
3.3.2 Priprava punjenih mješavina PLA/PE-HD/$CaCO_3$ 62
3.4 Karakterizacija 62
3.4.1 Rastezno ispitivanje 63
3.4.2 Ispitivanje udarne žilavosti po Izodu 63
3.4.3 Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) 64
3.4.4 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) 65
4 Rezultati i rasprava 66
4.1 Rezultati ispitivanja toplinskih svojstava 66
4.1.1 Toplinska svojstva čistih komponenata, nepunjenih i punjenih mješavina PLA/PE-LD 66
4.1.2 Toplinska svojstva čistih komponenata, nepunjenih i punjenih mješavina PLA/PE-HD 72
4.1.3 Analiza drugog hlađenja nepunjenih i punjenih mješavina PLA/PE-LD 77
4.1.4 Analiza drugog hlađenja nepunjenih i punjenih mješavina PLA/PE-HD 79
4.2 Rezultati mehaničkih svojstava svih pripremljenih uzoraka 81
4.2.1 Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava mješavina s PE-LD 81
4.2.2 Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava mješavina s PE-HD 95

4.3 Morfologija čistih polimera, nepunjenih i punjenih mješavina 103
5 Zaključci 117
6 Simboli 120
7 Literatura 120
8 Životopis 124

1 Uvod

Tijekom zadnjeg desetljeća dolazi do značajnog porasta korištenja polimera kao materijala, a danas su jedni od najčešće korištenih materijala u svijetu. Trend velikog porasta korištenja polimera kao materijala može se pripisati njihovoj niskoj cijeni, dobrim mehaničkim i estetskim svojstvima, te otpornošću prema fizičkom starenju i biološkim reakcijama u okolišu zbog čega predstavljaju odgovarajuću zamjenu tradicionalnim materijalima kao što su staklo i metali. Zbog ekoloških problema i problema održivosti, te sve strožih zakon, uslijed svakodnevnog korištenja polimera na osnovi petrokemikalija sve više se počinju koristiti biorazgradivi polimeri i polimeri iz obnovljivih izvora, koji se podvrgavaju kontroliranoj biorazgradnji u prisustvu živih organizama iz prirode kao ekološki najpoželjnijeg puta za razgradnju materijala. No, takvi polimeri imaju i loša svojstva te su još uvijek tema mnogih istraživanja, a zahtijevaju se znanstvena i tehnološka rješenja kako bi u potpunosti zamijenili tradicionalnu plastiku.

Jedan od najvažnijih biorazgradivih polimera današnjice je polimer mliječne kiseline, ili najčešće polilaktid (PLA). Smatra se najsvestranijim među biorazgradivim polimerima i odličnom alternativom tradicionalnim polimerima, a dobiva se iz laktida koji se može dobiti mikrobiološkom fermentacijom poljoprivrednih dobara bogatih ugljikohidratima (kukuruz, šećerna trska i slično). Također, njegova mehanička svojstva, kao što su visoki Youngov modul i čvrstoća, mogu se uspoređivati s onima polistirena i polipropilena. S druge strane, lomljivost i visoka cijena PLA predstavljaju glavni problem za primjenu ovog polimera u mnogim područjima i njegovu komercijalizaciju. Kako bi se prevladala loša svojstva PLA on se miješa s fleksibilnim i jeftinim tradicionalnim polimerima, kao što je polietilen, čime mu se modificiraju svojstva. Zbog različite strukture takvih polimera, često su dobivene mješavine nekompatibilne što izaziva razdvajanje faza i lošija svojstva.

U ovom istraživanju PLA se miješa s PE-LD i PE-HD te se ispituje utjecaj različitih udjela navedenih polietilena na toplinska i mehanička svojstva dobivenih mješavina, kao i na morfologiju. Nadalje, ispituje se utjecaj nanopunila $CaCO_3$, kao treće komponente u sutavu, koje bi moglo djelovati kao kompatibilizator nemješljivih polimera i poboljšati svojstva mješavina. Mješavine i kompoziti pripremljeni za potrebe ovog rada mogu se koristiti kao potencijalni filamenti za 3D pisače i kao ambalažni materijal.

2 Teorijski dio

2.1 Polimeri

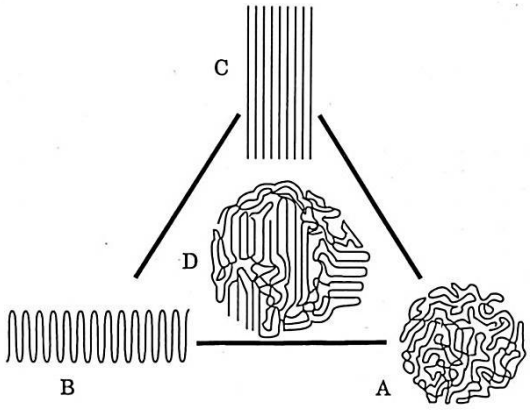
Polimerima se nazivaju sve prirodne i sintetske tvari velikih molekulskih masa koje su nastale povezivanjem jedne ili više vrsta ponavljajućih strukturnih jedinica, monomera. Osnovne gradivne jedinice polimernog sustava su makromolekule, koje nastaju kao rezultat kemijske reakcije između monomernih jedinica. Polimeri su pretežito organskog podrijetla, te osnovne dijelove organskih polimera čine ugljikovi i vodikovi atomi koji su vezani primarnim kovalentnim vezama. Mogu sadržavati i anorganske elemente, pa u tom slučaju govorimo o djelomično organskim polimerima. Osim primarnih veza u polimerima djeluju i sekundarne veze, odnosno međumolekulne i unutarmolekulne privlačne sile. Polimeri imaju odlična fizička svojstva kao rezultat jakih međumolekulnih sila koje rastu s porastom duljine lanca makromolekula [1].

Prema podrijetlu polimeri se mogu podijeliti u dvije osnovne skupine: prirodni polimeri i sintetski polimeri. U razdoblju kada su se najviše istraživali polimeri utvrđeno je da su u prirodi najvažniji spojevi (bjelančevine, škrob, celuloza i prirodni kaučuk spojevi) sastavljeni od makromolekula, te su samim time i polimeri. Prirodni polimeri su još svila, vuna, pamuk te prirodni polimeri od kojih su načinjeni živi organizmi kao što su polisaharidi, hormoni, fermenti i slično [1]. Općenito se takvi prirodni polimeri od kojih su načinjeni živi organizmi nazivaju biopolimerima iako se danas ovaj naziv koristi i za polimere koji su dobiveni u laboratoriju od monomera iz prirode, a ne samo za makromolekule koje možemo naći u takvom obliku u prirodi. Također, navodi se da prirodni polimeri nastaju tzv. biopolimeriziranjem te da prirodni polimeri mogu biti nemodificarni i modificirani [2]. Dakle, prirodni polimeri nastaju biosintezom u živim organizmima i to su npr. škrob, proteini, peptidi, DNA, RNA; monomerne jedinice prirodnih polimera su šećer, amino i nukleinske kiseline te se takvi polimeri nazivaju biopolimeri. No, svi biopolimeri se ne mogu smatrati prirodnim polimerima zato što se kemijski sintetiziraju iz bioloških sirovina ili se dobivaju kombinacijom sa sintetskim polimerima. Biopolimeri su alternativa sintetskim polimerima (polimeri na osnovi nafte) jer nastaju iz obnovljivih prirodnih izvora, najčešće su biorazgradivi i nisu toksični [3].
Sintetski polimeri su svi oni polimeri koji su dobiveni umjetnim putem, odnosno sintetskim metodama procesima polimerizacije te modifikacijama prirodnih molekulnih tvari. Takve sintetske polimerne tvari, koje se izravno dobivaju polimerizacijom iz

monomera od sirovina, nazivaju se polimerizatima ili međuproduktima te nisu tehnički upotrebljivi materijali i ne mogu se kao takvi primjenjivati, već im se dodaju određene niskomolekulne i visokomolekulne tvari [4].
Nadalje, s obzirom na strukturu i svojstva prirodnih modificiranih polimera i sintetskih polimera razlikujemo elastomere, plastomere, duromere te elastoplastomere [2,4].

2.1.1 Nadmolekulna struktura polimera

Polimeri mogu tvoriti nadmolekulne strukturne oblike različitih stupnjeva sređenosti, što utječe na njihova konačna svojstva.
Tako, razlikujemo potpuno nesređenu, amorfnu strukturu koja se odlikuje visokim stupnjem nereda u čvrstom stanju, te isprepletenošću lanaca u obliku klupka bez ikakve uređenosti strukture. Nasuprot tome, kod kristalne strukture dolazi do ponavljanja određenih pravilnih jedinica što omogućuje pravilan raspored makromolekula i trodimenzijsku strukturu [1].



Slika 1. Shematski prikaz morfološke građe polimernih tvari: A – amorfno; B – savijeno, kristalno i C – izduženo, kristalno; D – kristalno, amorfno područje [1]

Na Slici 1 nalazi se shematski prikaz navedenih amorfnih struktura te kristalnih struktura kakve se mogu naći u polimeru.

Polimerni sustavi, u pravilu, nikada ne tvore monokristale, već djelomično uređene strukture (Slika 1 D) sastavljene od amorfne, neuređene osnove s kristalnim područjima. Takvi polimerni sustavi nazivaju se kristalastim ili semikristalnim polimerima. Kristalasta područja u takvim djelomično kristalnim sustavima mogu se dalje organizirati u

orijentiranu kristalastu strukturu kada na kristalasti polimer djeluje vanjska sila pri čemu dolazi do orijentacije makromolekula u smjeru djelovanja sile [1,4].

Stupanj kristalnosti polimernog sustava određuje se eksperimentalnim metodama: rendgenska difrakcija, kalorimetrija, infracrvena spektroskopija i određivanjem gustoće.

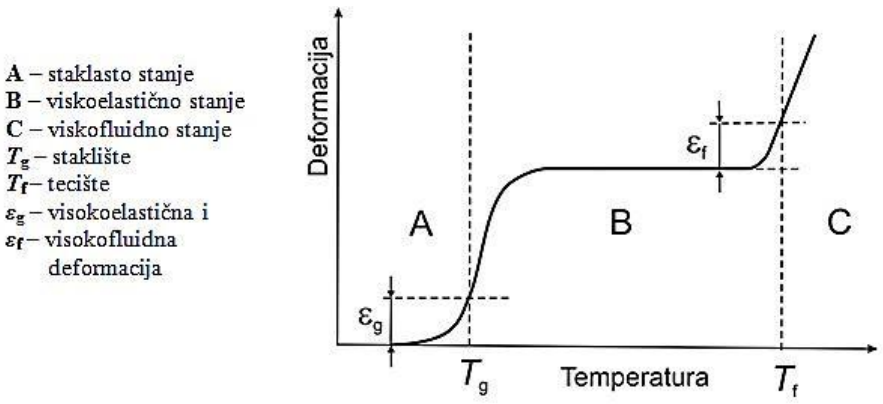
Oblik i vrsta kristalnog područja u polimeru ovisi o uvjetima kristalizacije; točnije, o temperaturi i o brzini hlađenja. Dakle, udio kristalne i amorfne faze te struktura tih područja imaju veliki utjecaj na svojstva polimera. Ustanovljeno je da veći udio kristalne faze povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost, duktilnost i poboljšava preradivost [1].

Strukturne promjene u polimernom materijalu mogu se pratiti mikrostrukturnim tehnikama analize: pretražnom elektronskom mikroskopijom i optičkom mikroskopijom [4].

2.1.2 Fizička svojstva polimera

Kao i jednostavne molekulne sustave, i makromolekulne sustave karakterizira promjena agregatnih stanja kada na njih djeluje vanjski utjecaj, odnosno toplina. Međutim, promjene koje se događaju u makromolekulama ne mogu se dovoljno precizno opisati agregatnim stanjima jednostavnih molekularnih sustava zbog mnogo složenije strukture makromolekula u polimerima. Zbog toga je važno poznavati tri fizikalna ili deformacijska stanja karakteristična samo za polimere kroz koja prolazi polimerna tvar kada se makromolekula odaziva na djelovanje topline [1,2].

Takva fizikalna stanja polimera predočuju pokretljivost segmenata i čitavih makromolekula djelovanjem topline. Odziv materijala na djelovanje topline prikazuje se termomehaničkom krivuljom koja prikazuje ovisnost deformacije, kao posljedice djelovanja vanjske sile, o temperaturi [2].



Slika 2. Tipična termomehanička krivulja linearnog amorfnog polimera [2]

Na termomehaničkoj krivulji uočavamo tri izrazito različita deformacijska stanja: staklasto stanje (A), viskoelastično stanje (B) i viskofluidno stanje (C), a svaki prijelaz stanja određen je karakterističnom temperaturom (Slika 2).

U staklastom stanju (područje A) makromolekule su sklupčane u obliku statističkog klupka, a gibanje čitavih makromolekula i njihovih segmenata je spriječeno, dok su moguće samo rotacije i vibracije oko kovalentne veze. Također, elastična deformacija je mala po iznosu te vrlo brzo nastaje i nestaje.

Viskoelastično stanje (područje B) okarakterizirano je veličinom viskoelastičnog platoa; područja na krivulji kada je deformacija konstantna. Zagrijavanjem polimera dolazi do raspetljavanja klupka i istezanja makromolekula u smjeru djelovanja vanjske sile pri čemu se makromolekule istovremeno nastoje vratiti u sklupčano, amorfno stanje. U ovom stanju moguće je gibanje dijelova lanaca i elastične deformacije su veće od elastičnih deformacija u staklastom stanju. Temperatura kod koje dolazi do prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje naziva se staklište ili temperatura staklastog prijelaza (T_g) i ona se na krivulji uočava kao točka infleksije.

Viskofluidno stanje postoji iznad tecišta (T_f), odnosno iznad temperature taljenja (T_m), ovisno o tome radi li se o amorfnim ili kristalastim polimerima. U ovom stanju omogućeno je gibanje promjenom mjesta cijele makromolekule uslijed oslobađanja sekundarnih veza što omogućuje veliku gibljivost u smjeru djelovanja vanjske sile.

Amorfni polimeri se pri sobnoj temperaturi nalaze u staklastom stanju, u konformaciji statističkog klupka, i zagrijavanjem prolaze kroz sva tri deformacijska stanja. Kristalasti polimeri, zbog određenog udjela kristalne faze, zagrijavanjem se manje deformiraju nego čisti amorfni polimeri, a na visokim temperaturama ne teku, već se tale; talište će ovisiti o pokretljivosti makromolekula; ako je veća pokretljivost makromolekula, talište će biti niže.

Umreženi polimeri prolaze kroz samo dva deformacijska stanja i ne mogu teći zato što se umrežavanjem sprječava klizanje jedne molekule uz drugu, te se oni razgrađuju pri određenoj temperaturi (T_d). Izgled termomehaničke krivulje ovisit će o nadmolekulskoj i molekulskoj strukturi polimera te o molekulskoj masi polimera i može se mijenjati dodavanjem niskomolekulnih tvari poput omekšavala [1,2,4].

Staklište polimera je izrazito važna značajka koja određuje fizička svojstva polimernog materijala i mogućnost uporabe. Karakteristične temperature koje određuju prijelaze stanja polimera, T_g i T_m, kao i parametri koji karakteriziraju nadmolekulnu strukturu polimera, kao što je stupanj kristalnosti i temperatura kristalizacije, mogu se

odrediti tehnikama toplinske analize materijala: razlikovnom pretražnom kalorimetrijom, razlikovnom termičkom analizom i dinamičko – mehaničkom analizom [4].

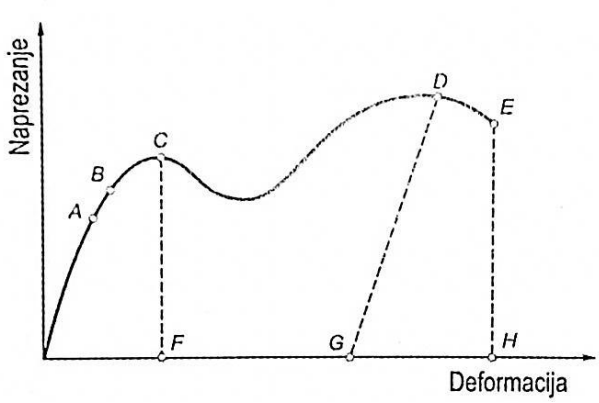
2.1.3 Mehanička svojstva polimera

Općenito, mehanička svojstva opisuju ponašanje materijala kada se na njega primjeni neki oblik mehaničkog opterećenja, odnosno sila. Opterećenja koja se mogu primijeniti na tijelo kako bi se ispitala njegova mehanička svojstva su: rastezno, savojno, smično, pritisno, tlačno i uvojno ili torzijsko opterećenje [5]. Naprezanja koja će se pojaviti u materijalu ovise o prirodi polimera, strukturi makromolekula, molekulskoj masi i raspodjeli molekulskih masa u makromolekuli, stupnju kristalnosti i umreženosti, a dodatni utjecaj imaju i dodatci, kao što su omekšavala u plastomerima i elastičnim materijalima [1,2].

Najčešća metoda koja se primjenjuje kako bi se odredila mehanička svojstva polimernih materijala je ispitivanje statičke vlačne čvrstoće. Tada se na stroju, koji se naziva kidalica, standardni uzorak za ispitivanje, epruveta, postupno opterećuje na vlak. Ovim ispitivanjem određuje se otpornost materijala da se unutrašnjim silama opire djelovanju vanjskih vlačnih opterećenja. Oblik i dimenzije standardnog uzorka za ispitivanje određene su propisanim normama, kao i brzina opterećenja, temperatura, način ispitivanja i prikaz rezultata. Mjeri se sila i produljenje na temelju čega se crta indikatorski dijagram koji prikazuje ovisnost sile, F, o produljenju epruvete, Δl. Zatim se preračunavanjem sile na jedinicu površine presjeka uzorka određuju naprezanja te se crta dijagram ovisnosti naprezanja, σ, o deformaciji, ε. Utjecaj naprezanja određuje se na ukupno produljenje, ε, prema formuli:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \tag{1}$$

gdje je l_0 početna, a l konačna duljina uzorka [5].



Slika 3. Opći dijagram naprezanje (σ) – deformacija (ε) [2]

Na deformacijskoj krivulji općeg dijagrama naprezanje – deformacija (Slika 3) možemo uočiti neka karakteristična područja kroz koja prolazi polimer. Točka A predstavlja granicu proporcionalnost gdje vrijedi Hookov zakon:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \tag{2}$$

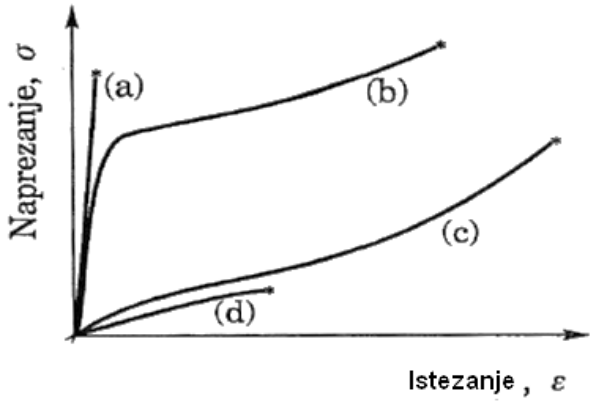
gdje je *E* Youngov modul i mjera je krutosti materijala.

Točka B na krivulju predstavlja granicu elastičnosti i u tom području naprezanja i deformacije javlja se elastična deformacija koja nestaje nakon rasterećenja. Točka C na dijagramu predstavlja granicu tečenja ili razvlačenja kod koje dolazi do popuštanja molekularnih sila te deformacija raste kod približno iste sile, nakon čega dolazi do očvršćivanja materijala te je za porast deformacije potrebna daljnja sila. Točka D predstavlja granicu maksimalne sile, odnosno čvrstoću pri djelovanju maksimalnog opterećenja, a u točki E dolazi do kidanja uzorka.

Točka F je deformacija pri granici tečenja, točka G predstavlja trajnu deformaciju pri rasterećenju, a točka H predstavlja ukupnu deformaciju do koje je došlo prilikom ispitivanja uzorka [1,5].

Ova metoda primjenjuje se za sve vrste polimernih materijala, a izgled krivulje ovisit će o vrsti polimernog materijala koji se ispituje. Rasteznim ispitivanjem ili ispitivanjem statičke vlačne čvrstoće i analizom indikatorskog dijagrama mogu se odrediti sljedeća svojstva materijala: granica proporcionalnosti (σ_H), granica elastičnosti (σ_e), rastezna čvrstoća ili čvrstoća na vlak (σ_M), prekidna čvrstoća (σ_B) te prekidno istezanje (ε_B) [1,5].

Kao što je spomenuto izgled deformacijske krivulje jako ovisi o svojstvima polimernih materijala.



Slika 4. Deformacijske krivulje naprezanje naprezanje (σ) – istezanje (ε) za različite polimerne materijale [1]

Ovisno o mehaničkim svojstvima, polimerni materijali se mogu svrstati u nekoliko različitih skupina s drugačijim deformacijskih krivuljama (Slika 4). Kruti i krti plastomeri, kao što su PS, PMMA, PVC i fenol – formaldehidni polimeri (a) imaju velike vrijednosti modula elastičnosti, prekidne čvrstoće i male vrijednosti prekidnog istezanja. Tvrdi i žilavi materijali, kao što su PE-LD, HIPS, omekšani PVC i poliamidi (b) nemaju tako visok modul elastičnosti, imaju naglašenu granicu razvlačenja i veliku prekidnu čvrstoću. Fleksibilni i žilavi elastomerni materijali, kao što su poliizopren, poliizobuten (c) imaju izrazito niski modul elastičnosti i veliko prekidno istezanje te relativno veliku prekidnu čvrstoću. Savitljivi i lomljivi materijali (d) imaju mali modul, nisku prekidnu čvrstoću i malo prekidno istezanje [1].

Ispitivanjem mehaničkih svojstava i crtanjem deformacijske krivulje moguće je odrediti rasteznu žilavost materijala, kao mjeru otpornosti materijala prema udaru. Žilavost materijala je energija koja odgovara površini ispod krivulje naprezanje – istezanje te se može pretpostaviti da materijali koji imaju veliko istezanje i veliku rasteznu čvrstoću imaju i veliku žilavost.

Za određivanje žilavosti postoje i druge metode, a najčešće se primjenjuje metoda određivanja udarne žilavosti. Takva ispitivanja nazivaju se ispitivanja na udarna opterećenja pri čemu se udarom padajućeg bata u ispitivano tijelo, epruvetu, bat zaustavi, ovisno o veličini žilavosti uzorka, na odgovarajućoj visini označene skale na instrumentu. Dakle, određuje se energija potrebna za lom epruvete određene debljine. Energija loma podijeljena s površinom presjeka epruvete uzima se kao mjera žilavosti uzorka. Razlikuje se krti lom, koji je karakterističan za krte materijale koji se lome bez značajnih

deformacija. S druge strane, žilavi materijali se pri lomu značajno deformiraju što je u literaturi poznato kao plastični lom [5].

2.2 Polimerni materijali

Polimerne tvari, kakve nastaju izravno nakon reakcije polimerizacije iz monomera, rijetko su tehnički upotrebljive tvari, odnosno materijali. Polimerizat nastao iz monomera je samo osnovni sastojak tehnički upotrebljivog polimernog materijala. Kako bi svojstva polimerizata bila zadovoljavajuća s aspekta proizvodnje i uporabe polimernih materijala, ona se moraju mijenjati dodavanjem raznih niskomolekulnih i visokomolekulnih tvari, dodataka, raznim kemijskim i fizikalnim postupcima. Postupak pretvorbe prirodnih i sintetskih polimernih tvari u tehnički upotrebljive materijale naziva se oplemenjivanje polimernih tvari.

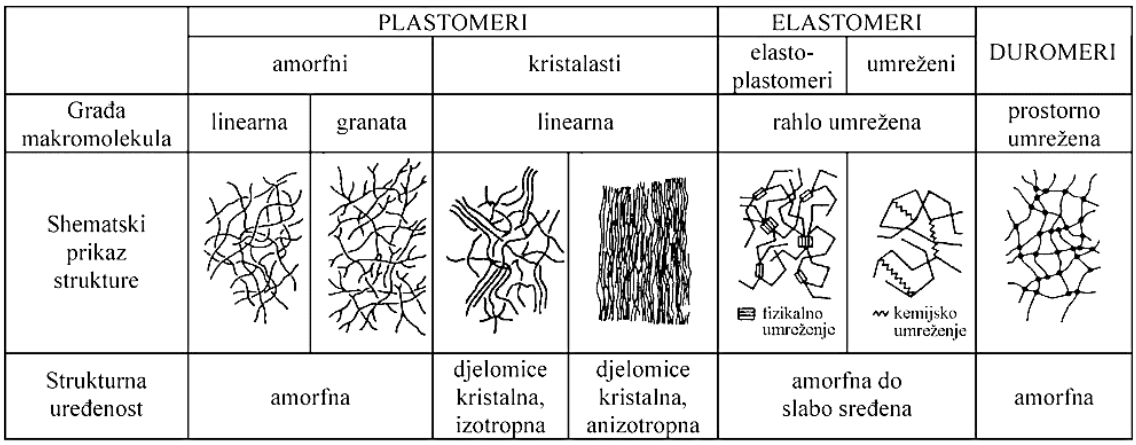
Polimerizati mogu biti u raznim oblicima, a najčešće ih susrećemo u obliku praha ili granula te ih zato nije moguće odmah prerađivati. Stoga je jedan od razloga za oplemenjivanjem tvari mogućnost prerade polimerizata, a vrlo važan razlog je i poboljšanje uporabnih svojstava. Također, pomoću nekih dodataka moguće je smanjiti udio skupih polimernih tvari u materijalu te tako sniziti cijenu konačnog proizvoda.

Dakle, monomeri se dobivaju od sirovina kao što su nafta, plin, ugljen, kamena sol, ili iz prirodnih izvora kao što su biljke. Zatim se iz monomera kemijskim reakcijama dobivaju polimerne tvari, polimerizati, koji su rijetko odmah tehnički upotrebljivi za preradbu u materijale ili proizvode. Nužno je oplemeniti takve tehnički neupotrebljive tvari miješanjem s dodatcima pri čemu nastaju mješavine ili smjese željenih svojstava [1,2].

2.2.1 Podjela polimernih materijala

Šira podjela polimernih materijala dijeli ih prema primjeni na konstrukcijske materijale, umjetna vlakna i pomoćne polimerne materijale (folije i filmove, veziva, ljepila, lakove, premaze i slično). Najvažniji konstrukcijski materijali su poliplasti, koji se mogu podijeliti u plastomere i duromere, te elastomeri. Poliplasti se još nazivaju plastičnim materijalima ili plastikom [1,2].

Polimerni materijali, prema sastavu, mogu biti homogeni ili kompozitni (mješavine, punjeni i ojačavani), a prema stupnju uređenosti strukture oni mogu biti amorfni, kristalni i semikristalni [2].



Slika 5. Strukture polimera [2]

Dio plastomera je kristalast, s amorfnim i kristalnim područjima u svojoj strukturi, dok su duromeri, elastomeri i drugi dio plastomera amorfni. Duromeri su gusto umreženi polimerni materijali, dok su elastomeri rahlo umreženi materijali s manjim brojem veza između makromolekulnih lanaca (Slika 5).

2.2.1.1 Plastomeri

Plastomeri ili termoplasti sastoje se od dugih, linearnih ili granatih makromolekula, a mogu biti amorfni ili kristalasti. Udio kristalne faze u kristalastim plastomerima određuje njihova svojstva; veći udio kristalne faze povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, a veći udio amorfne faze povećava fleksibilnost i mogućnost obrade materijala. Ovi materijali su taljivi i topljivi, a zagrijavanjem omekšavaju; do temperature mekšanja ili taljenja ne mijenjaju svoja svojstva. Zagrijavanje i hlađenje može se provoditi u ciklusima bez narušavanja strukture, stoga se plastomeri mogu vrlo jednostavno prerađivati [1,4].

2.2.1.2 Duromeri

Duromeri, termoseti ili termoreaktivne plastične mase su gusto prostorno umrežene makromolekule. Gusta umreženja nastaju formiranjem kovalentnih veza između funkcionalnih skupina makromolekulnih lanaca. Duromeri su isključivo amorfni polimerni materijali. Za razliku od plastomera, duromeri su netaljivi, netopljivi i ne bubre.

Zagrijavanjem do visokih temperatura dolazi do njihove razgradnje razaranjem primarnih kemijskih veza.

U prvom stupnju nastajanja duromera dolazi do stvaranja duromerne smole koja je podobna za preradu. Duromerna smola ili lako taljiva krutina u drugom stupnju, zagrijavanjem ili dodatkom umreživala, prelazi u konačnu trodimenzionalnu strukturu.

Duromeri su poliplasti s povećanom čvrstoćom i tvrdoćom te mehaničkim svojstvima koja nisu ovisna o temperaturi [2,4].

2.2.1.3 Elastomeri

Elastomeri su rahlo prostorno umreženi polimerni materijali kod kojih su makromolekule međusobno povezane manjim brojem fizikalnih i kemijskih poprečnih veza. Slabije fizikalne veze omogućuju omekšavanje materijala zagrijavanjem, ali jače kemijske veze smanjuju gibljivost lanaca zbog čega nije moguće ponovno oblikovanje nakon zagrijavanja. Oni su netaljivi, netopljivi, ali zbog manjeg broja veza između makromolekula mogu bubriti na sobnoj temperaturi.

Posebna vrsta materijala su elastoplastomeri koji se na sobnoj temperaturi ponašaju kao elastomeri, a pri povišenim temperaturama postaju taljivi i topljivi kao plastomeri. Takvo ponašanje tumači se međusobnim povezivanjem makromolekula slabijim fizikalnim vezama za razliku od jakih kemijskih veza kod elastomera. Te fizikalne veze kod elastoplastomera se na povišenim temperaturama lako prekidaju te se elastomeri počinju ponašati kao plastomeri [2,4].

2.2.2 Dodatci

Dodatci ili aditivi za polimerne tvari su spojevi kojima je svrha modificirati svojstva tehnički neupotrebljivih tvari tijekom preradbe i poboljšanje svojstava konačnih proizvoda pri čemu ne dolazi, ili pak dolazi do minimalnih promjena molekulne strukture polimera [6]. Aditivi se ubrajaju u bezoblične tvari, prema DIN 8580, kao i ostale tvari u obliku praška, vlakna, čestica, granulata i slično [2].

Aditivi se u polimernu tvar dodaju u širokom rasponu koncentracija, ali se uglavnom radi o vrlo niskim koncentracijama. Ti spojevi poboljšavaju jedno ili više željenih svojstava. Također, poboljšanje određenog svojstva polimera dodavanjem aditiva, vrlo često dovodi do neželjenog pogoršanja nekog drugog svojstva te je važno promatrati

sveukupno djelovanje aditiva na svojstva polimera. Općenito, aditivi ne smiju biti hlapljive i toksične tvari, ne smiju stvarati agregate i nakupine kristala. Svaki aditiv će drugačije utjecati na određeni polimer, te je važno odabrati vrstu aditiva prema vrsti polimeru i svojstvu koje želimo poboljšati. Djelotvornost dodataka ovisit će o njegovim fizikalnim svojstvima i o masenom udjelu u polimeru, a najveći utjecaj na djelotvornost ima stupanj raspodijeljenosti aditiva u polimernoj matrici. Nadalje, stupanj raspodijeljenosti aditiva ovisit će o kemijskoj prirodi aditiva i polimera, o fizikalnom stanju aditiva te o procesu zamješavanja ili homogenizacije i ukupnom mehanizmu djelovanja. Vrlo je važno primijeniti učinkovit način zamješavanja za odabrani par polimer – aditiv kako bi dobili polimer koji je prožet aditivom, te kako bi se postigla optimalna djelotvornost aditiva. Kako bismo dobili materijal zadovoljavajućih svojstava nekada je nužno dodati više različitih aditiva, a aditive je moguće dodavati ili tijekom reakcije polimerizacije ili tijekom procesa preradbe [1,2].

Priprava smjese polimera i aditiva je vrlo složen proces ukoliko želimo poboljšati loša svojstva materijala, a zadržati dobra svojstva. Postoje brojni čimbenici na koje je potrebno obratiti pažnju, kao što su fizikalna svojstva materijala, cijena proizvodnje te potrošnja energije. Iako je uloga aditiva u polimerima izrazito važna, aditiv predstavlja samo 10 % od ukupne cijene polimera. Najčešće korišteni aditivi su plastifikatori, a najveća zastupljenost aditiva je u PVC materijalu [6].

Jedna šira podjela dijeli aditive u dvije skupine: modifikatori fizikalnih svojstava polimera i dodatci za poboljšanje preradivosti [2] ili dodatci koji pokazuju zaštitni učinak prema degradaciji i starenju [6]. Prema namjeni dodatci se razvrstavaju u više skupina: modifikatori mehaničkih svojstava, modifikatori površinskih svojstava, modifikatori optičkih svojstava, dodatci za produljenje trajnosti (postojanosti) materijala, dodatci za poboljšanje preradivosti, za smanjenje gorivosti materijala, reakcijske tvari te ostali dodatci polimerizatu [1,2].

U nastavku će se objasniti djelovanje najčešće korištenih modifikatora mehaničkih svojstava na polimerne tvari.

2.2.2.1 Plastifikatori

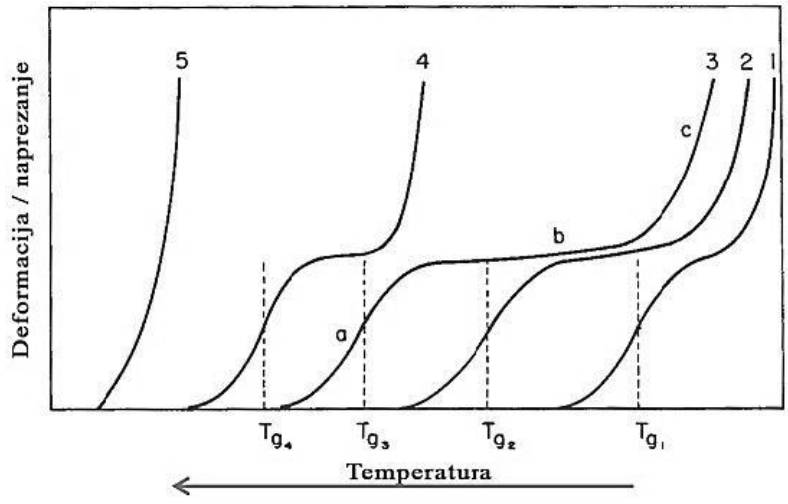
Kao što im ime govori plastifikatori, ili omekšavala, omekšavaju materijal tako da mu snizuju krutost i povećavaju fleksibilnost. Omekšavala djeluju tako da smanjuju jakost međumolekulnih sila u polimernoj tvari čime se povećava slobodni volumen i pokretljivost

makromolekula što vodi do povećanja elastičnosti polimernog materijala. Dodaju se čvrstim i krtim materijalima, najčešće plastomerima, a u manjem broju i elastomerima. Osim elastičnosti, omekšavala povećavaju tečenje taljevina sniženjem viskoznosti, staklišta i modula elastičnosti krajnjeg proizvoda. Na taj način olakšavaju procese preradbe i poboljšavaju primjenska svojstva. Također, ove tvari smanjuju i čvrstoću, postojanost oblika, postojanost na djelovanje otapala i dielektrična svojstva.

Kako bi se postiglo optimalno djelovanje omekšavala najčešće se koriste kombinacije raznih omekšavala. Omekšavala moraju udovoljavati sljedećim zahtjevima: moraju imati navedeno omekšavajuće djelovanje, zahtjeva se podnošljivost omekšavala s polimerizatom i mješljivost na molekulnom nivou, niska hlapivost, netoksičnost i sposobnost geliranja.

Djelotvornost plastifikatora ocjenjuje se na temelju razlike u staklištima plastifikatora i polimera; ukoliko je staklište plastifikatora niže od staklišta polimera u koji se dodaje tada je djelotvornost plastifikatora velika [1,2,6].

Plastifikatori se najviše koriste za polimerne tvari koje se na sobnoj temperaturi nalaze u staklastom stanju. Dodatkom plastifikatora takvoj polimernoj tvari postiže se veća fleksibilnost, a između plastifikatora i lanaca polimera uspostavljaju se jake sile, dok se jakost međumolekulnih sila polimernih molekula smanjuje. Rezultat navedenih pojava je sniženje staklišta (T_g) i tecišta (T_f), a područje viskoelastičnog stanja se povećava (Slika 2).

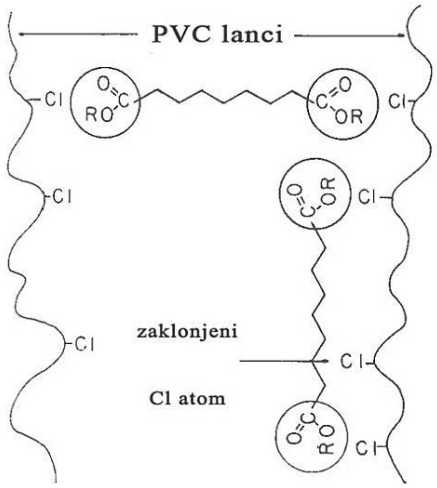


Slika 6. Termomehaničke krivulje krutih polimernih lanaca s različitom količinom omekšavala: 1 – čisti polimeri; 2,3,4 – polimer s povećanjem udjela omekšavala; 5 – otopina polimera u omekšavalu [6]

Udio plastifikatora jako utječe na viskoelastično stanje polimera (područje b na Slici 6), koje raste do određenog udjela plastifikatora, a dalje se smanjuje. Također, snizuje se i staklište povećanjem udjela plastifikatora. Kod jako velikih udjela plastifikatora polimerna otopina postaje prerazrijeđena te se gubi područje viskoelastičnosti (krivulja 5 na Slici 6); stoga je vrlo važno odrediti optimalnu količinu plastifikatora u polimernoj otopini [6].
Plastifikatori mogu biti niskomolekulni ili polimerni. Polimerna omekšavala manje su hlapiva od niskomolekulnih, netopiva su u benzinu i ulju te teže migriraju prema površini i ne prelaze na okolišne materijale. Najpoznatiji takvi plastifikatori su poliesteri na temelju adipinske i azelainske kiseline s glikolima [1].

Obzirom na sposobnost tvari da se miješaju s polimerima i tvore homogene smjese razlikujemo gelirajuće i negelirajuće plastifikatore. Dalje se gelirajući plastifikatori dijele na primarne i sekundarne [5]. Kao primarna omekšavala najčešće se upotrebljavaju esteri i ftalati kiselina, a sekundarna omekšavala su aromatski petrolejski ekstrakti kloroparafini i esteri masnih kiselina [2,6].

Također, svojstva plastifikatora uvjetovana su polarnošću i fleksibilnošću molekula čime su određene njihove interakcije s polimernim lancima. Omjer polarne i nepolarne skupine određuje njihovu mješljivost s polimernom tvari. Ukoliko su polarne skupine kod plastifikatora vezane za alifatske lance radi se o polarnim alifatskim plastifikatorima.



Slika 7. Djelovanje polarnih alifatskih plastifikatora na PVC lance [6]

Polarne skupine u plastifikatoru stupaju u interakcije s polarnim mjestima na polimernoj molekuli, a zbog velikog i fleksibilnog alifatskog dijela u plastifikatoru dolazi do prekrivanja nekih polarnih mjesta na polimeru molekulom plastifikatora (Slika 7). Zbog

toga je mješljivost takvih plastifikatora s polimerom manja, ali im je djelotvornost velika [6].

2.2.2.2 Dodatci za povećanje žilavosti

Ove tvari su posebna vrsta, najčešće elastomernih dodataka kojima je svrha poboljšanje žilavosti polimerne tvari, odnosno otpornosti na udar. Najčešće se dodaju plastomerima kojima se nastoje poboljšati svojstva relativno niske žilavosti i niske rastezne čvrstoće. Dodatkom plastifikatora može se povećati udarna žilavost, ali tada dolazi do istovremenog smanjenja čvrstoće. Kako bi se povećala žilavost bez većeg smanjenja čvrstoće, potrebno je modificirati plastomere s manjim udjelom elastomera. Procesom kopolimerizacije ili zamješavanjem u taljevini, makromolekulni modifikatori uvode se u polimernu tvar kojoj se žele poboljšati svojstva. Prilikom miješanja u taljevini dolazi do djelomičnog umrežavanja elastomerne komponente. Takve mješavine plastomer/elastomer su dvofazni sustavi u kojima su čestice elastomera fino dispergirane u plastomernoj matrici zbog čega dolazi do poboljšanja svojstva žilavosti materijala. U mješavini plastomer/elastomer, plastomerna komponenta daje krutost i tvrdoću, a dispergirani elastomer povisuje žilavost i elastičnost. Tijekom preradbe ili uporabe ovakvih mješavina može doći do njihova razdvajanja s vremenom zbog čega dolazi do pogoršanja mehaničkih svojstava. Kako bi se ova pojava spriječila dodaju se tvari, kompatibilizatori, kojima je struktura slična plastomernoj komponenti u mješavini. Kao kompatibilizatori mogu djelovati cijepljeni ili blok kopolimeri koji poboljšavaju adheziju između komponenata [2,6].

Klorirani polietilen (CPE) koristi se kao modifikator za PVC, a njegova svojstva ovisit će o njegovoj molekulnoj masi, stupnju razgranatosti glavnog lanca polietilena, temperaturi i stupnju kloriranja te o pravilnosti raspodjele atoma klora duž polietilenskog lanca. Mješavine PVC/CPE su dostupne u obliku praha ili granula, a razlikuju se prema količini CPE u polimeru, molekulnoj masi PVC-a i boji [6].

Etilen(vinil – acetat) kopolimer (EVA) koristi se za modifikaciju PVC-a i za poboljšanje preradbe ovog polimera te za ojačavanje polietilena i polipropilena.

Akrilni i metakrilni elastomeri (MBS i ABS terpolimeri) sastoje se od glavnog lanca, polibutadiena, koji čini viskoelastičnu fazu i na koji su vezane graftirane, staklaste faze stirenskih i akrilonitrilnih faza. Metilmetakrilat – butadien – stiren (MBS) graft terpolimer koristi se kao modifikator za ambalažne materijale, kao i za proizvodnju prozirnog PVC-a

visoke žilavosti. Graft ABS terpolimer može se koristiti izravno kao materijal visoke žilavosti ili se može dodati PVC-u kao modifikator koji poboljšava žilavost, ali i izgled površine te temperaturnu otpornost [6].
Još neki makromolekulni modifikatori koji poboljšavaju žilavost su fluoroelastomeri, polibutadien, blok kopolimeri butadiena i stirena (SB i SBS) te etilen – propilen – dien terpolimer (EPDM) [2].

2.2.2.3 Punila i ojačavala

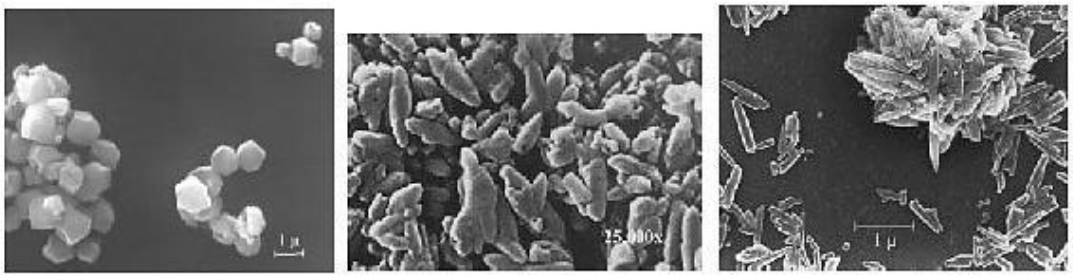
Punila su, kao i ojačavala, organski ili anorganski neutralni dodatci koji su fino dispergirani u polimernoj osnovi s vrlo slabim međumolekulnim djelovanjem. Oni mogu znatno mijenjati temeljna svojstva polimernog materijala, kao što su čvrstoća, žilavost, tecivost taljevine, električna i toplinska svojstva. Također, u nekim slučajevima, ove tvari samo snižavaju ukupnu cijenu koštanja polimerne tvari kojoj se dodaju. Dobiveni materijali koji se sastoje od polimerne osnove i punila, ili ojačavala, nazivaju se kompozitni materijali. Takvi kompozitni materijali dvofazni su sustavi koji se sastoje od disperzne faze i polimerne faze, matrice. Čestice punila djeluju tako da smanjuju slobodu gibanja polimernih molekula te povisuju modul i krutost, kao i rasteznu čvrstoću kompozita. Za poboljšanje žilavosti potrebna je dobra adhezivnost između faza kako bi došlo do dobrog raspršivanja punila. Ovisno o koncentracijama u kojima se dodaju polimernoj osnovi, i o obliku dodane tvari, razlikujemo punilo ili ojačavalo [1,2].

Punila su fino dispergirani praškasti, pločasti ili kuglasti dodatci, a mogu se dodati i u obliku vrlo kratkih vlakana u polimernu tvar. Obično se dodaju u malim količinama, 5 do 25 %. Ove tvari mogu sniziti cijenu polimernog materijala ili djeluju tako da mijenjaju svojstva polimera kao što su čvrstoća, tvrdoća, žilavost, tecivost, električna vodljivost, sposobnost električne i toplinske izolacije, postojanost oblika, korozivnost i drugo. Poboljšanje svojstava polimernog materijala dodatkom punila ovisi će o veličini čestica i specifičnoj površini čestica punila, kemijskom sastavu površine punila te sposobnosti punila da stvaraju agregate i stupnju razdijeljenosti punila u matrici. Oblik i veličina čestica punila najviše će ovisiti o podrijetlu i načinu pripreme punila. Važno je napomenuti da se u kristalastim polimerima punilo smješta u amorfnim područjima Ukoliko se punila pripremaju brzim procesima najveća je vjerojatnost da će čestice punila imati sferni oblik, dok su punila pripremljena sporim procesima uglavnom kristalaste strukture.

O fizikalno – kemijskom karakteru međupovršine polimer – punilo ovisit će adhezija između polimera i punila, kao i vrsta sile koja djeluje na međupovršinu.

Razlikujemo neaktivna i aktivna punila. Neaktivna punila djeluju kao koncentratori naprezanja i snižavaju energiju potrebnu za fizikalno razaranje polimera. S druge strane, aktivna punila su u interakciji s polimerima preko sila [6].

Najčešće korištena punila su organske soli i oksidi, kalcijev karbonat, alumosilikati, kaolin, škrob s celuloznim derivatima, kvarcni pijesak, drvena piljevina, a mogu se upotrebljavati i otpaci pluta ili mrvljene školjke.



Slika 8. Kristalni oblici kalcijeva karbonata: a) trigonalni romboedarski kalcit; b) trigonalni skalenoedarski kalcit i c) ortoromboedarski aragonit [6]

Najpoznatije punilo je kalcijev karbonat koji se pojavljuje u tri različita kristalna oblika (Slika 8). Koristi se za sniženje cijene plastomernih proizvoda, povećanje udarne i rastezne žilavosti, a PVC-u povećava samogasivost. Hoće li se ovaj dodatak koristiti kao punilo ili ojačavalo ovisi o veličini njegove specifične površine i o veličini čestica.

Kaolin i talk (listićasti silikati) povećavaju antikorozivnost, čvrstoću te elektroizolacijska svojstva plastomera i termoreaktivnih polimera, a mogu se upotrebljavati i kao ojačavala.

Prirodne i sintetske vrste silicijevog dioksida (kvarcit, kremeni pijesak, dijatomejska zemlja) koriste se za punjenje plastomera i elastomera kojima povećavaju tvrdoću, čvrstoću, žilavost i smanjuju trošenje materijala.

Barijev sulfat upotrebljava se kao punilo za poliuretane, a kalcijev sulfit kao punilo za plastomere.

Silikatna i staklena punila u obliku malih kuglica djeluju na poboljšanje preradivosti polimerne tvari kojoj se dodaju. Polimerima se dodaju još i silicij, kalcijev silikat, molibden disulfid, perlit i drugi [2,6].

Ojačavala se polimerima dodaju u velikoj količini, 50 do 80 %, te se na taj način bitno mijenja čvrstoća polimernih tvari. Kao ojačavala najčešće se koriste vlakna, monokristali (viskeri), organska i anorganska ojačavala, čađa i celuloza.

Osnovu tvari koja djeluje kao ojačavalo čine vlakna, koja se u polimernu matricu ugrađuju kao monovlakna, niti, tkanje, trake i slično. Osim o vrsti vlakna, svojstva ojačanog materijala ovise i o duljini vlakna te o orijentaciji vlakna u matrici. Kako bi se polimernoj tvari povisila čvrstoća najčešće se koriste staklena vlakna, a posebno velika primjena je za nezasićene poliestere koji se tada koriste kao konstrukcijski materijali. Osim staklenih vlakana, kao ojačavala upotrebljavaju se i vlakna drugih materijala: ugljika, celuloze, grafita, kremena, aluminija, poliamida, poliakrilonitrila, poliestera, te oksida, karbida i legure metala. Ugljikova vlakna u kompozitima povećavaju rasteznu čvrstoću i takvi kompoziti se mogu rabiti kao konstrukcijski materijali [2,6].

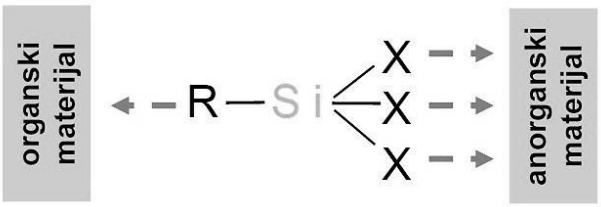
Celuloza se dodaje polimernoj tvari u obliku drvnog brašna do 50 %, a može se dodati i u obliku smočenog papira i otpadaka od tkanine. Ovakvi dodatci snizuju gustoću duromera, polipropilena i PVC-a.

Čađa se dodaje u obliku čestica nanometarske veličine te sudjeluje u procesu umrežavanja i tako povećava čvrstoću materijala za oko 30 %. Utjecaj na krutost imaju i mineralna ojačavala kao što su: kvarcni pijesak, kameno brašno, aluminijska krupica i grafit [2].

2.2.2.4 Prianjala

Pomoću prianjala ili veziva postiže se vrlo velika adhezivnost između punila, ili ojačavala, i polimera. Adhezivnost, odnosno kontakt, između punila, odnosno ojačavala, i polimera je slaba zbog higroskopnosti dodataka koji se miješaju s hidrofobnim polimernim tvarima. Higroskopnost punila i ojačavala se može ukloniti prethodnom obradom stearinskom ili propionskom kiselinom te pomoću površinski aktivnih tvari. No, prianjala koja se danas koriste mogu se dodati neposredno u smjesu punilo – polimer te prethodna obrada punila nije potrebna. Prianjalo poboljšava močivost materijala, a kao prianjala upotrebljavaju se hidrolizirajući alkoksidi aluminija, silicija i titana.

Najčešće korištena sredstva za vezivanje su silani koji sadrže centralni silicijev atom za koji su vezane dvije različite reaktivne skupine; alkoksi skupine koje mogu biti kloro, metoksi, etoksi i slične i organo – funckionalna skupina R koja može biti amino, kloro, epoksi ili vinilna skupina.



Slika 9. Mehanizam vezivanja silana [6]

Alkoksi skupine reagiraju s anorganskim materijalom, kao što su punila i ojačavala, a organo – funkcionalna skupina reagira s organskim polimerom (Slika 9) [6].

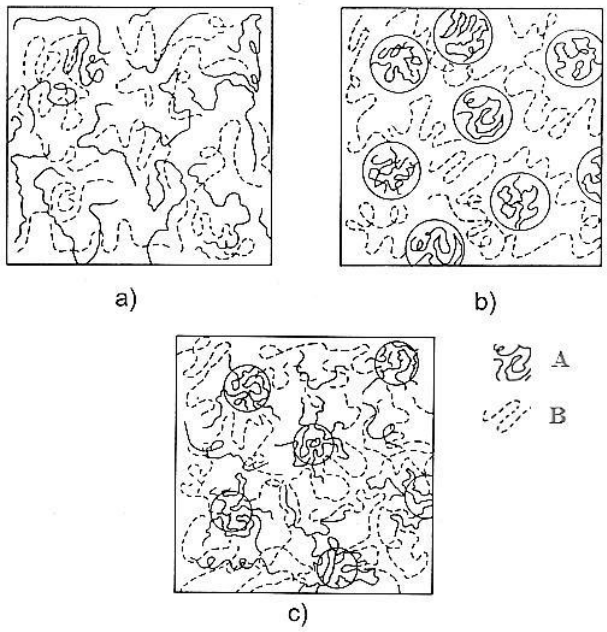
Kada se prianjala dodaju materijalima ojačanim staklenim vlaknima postiže se bolja adhezivnost između staklenih vlakana i organskih polimera reakcijom hidroksilnih skupina vlakana s vinil – triklorsilanom kao prianjalo; vinilna skupina reagira s polimerom pri čemu nastaje cijepljeni kopolimer vlakno – polimer [2].

2.3 Polimerne mješavine

Miješanjem dvaju ili više polimera dobivaju se novi materijali s drugačijim, vrlo često poboljšanim svojstvima u odnosu na osnovne komponente polimernih mješavina. Stoga polimerne mješavine omogućuju stvaranje potpuno novih materijala, od već postojećih, izbalansiranih fizikalnih i kemijskih svojstava. Svojstva polimernih mješavina kontrolirana su udjelima i svojstvima komponenata, odnosno morfologijom mješavina te ostvarenoj interakciji na međupovršini faza. Struktura mješavina određena je mješljivošću polimernih komponenata. Mješljivost komponenata na molekulnoj razini vodi do stvaranja homogene strukture kod koje ne dolazi do razdvajanja faza. Većina polimera nije mješljiva na molekulnoj razini što vodi do stvaranja heterogene strukture i razdvajanja faza, a dobivaju se materijali loših svojstava. No, čak i neki nemješljivi heterogeni sustavi mogu rezultirati svojstvima koja zadovoljavaju zahtjeve primjene te se često upravo kontroliranom faznom separacijom dobivaju polimerni materijali željenih svojstava. Neki polimerni parovi tvore djelomično mješljive polimerne mješavine s izrazito povoljnim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Potpuno mješljive polimerne smjese su optički prozirne i imaju dobra mehanička i ostala svojstva, dok su nemješljive smjese neprozirne i lošijih svojstava od svojstava komponenata u smjesi.

Najčešći razlog miješanja polimera je razvoj novih materijala s poboljšanim mehaničkim svojstvima. Mehanička svojstva polimernih materijala ovise ponajprije o

mehaničkim svojstvima komponenata, morfologiji faza (veličina, oblik i raspodijeljenost disperzne faze) te o međufaznoj adheziji. Morfologija faza ovisit će o: procesnim uvjetima miješanja polimera (vrsti i načinu miješanja, brzini i temperaturi miješanja), reološkim svojstvima komponenata te međupovršinskoj napetosti između faza. Nemješljivost komponenata rezultirat će materijalom koji je sklon lomu zbog slabih interakcija na međupovršini i zbog slabog prijenosa naprezanja kroz graničnu površinu [1,4,7].

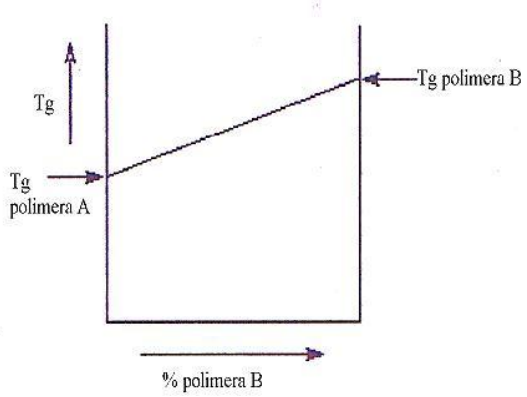


Slika 10. Polimerne mješavine polimera A i polimera B: a) mješljive; b) nemješljive i c) djelomično mješljive [7]

Mješljive mješavine ostvaruju se specifičnim interakcijama između funkcionalnih skupina jednog polimera s funkcionalnim skupinama drugog polimera. Tim interakcijama svladavaju se međumolekulne kohezijske sile pojedinog polimera u mješavini. Ukoliko postoji izvjesno privlačenje između polimera A i polimera B dobiva se mješavina kao na Slici 10 a. Kod nemješljivih polimera primjećuju se dvije faze, gdje polimer A stvara odijeljene faze u odnosu na polimer B (Slika 10 b). Svojstva takvih mješavina ovisit će o svojstvima kontinuirane faze, odnosno polimera koji se nalazi u većem udjelu u mješavini. Kada molekule polimera B ulaze u fazu polimera A govorimo o djelomično mješljivim dvofaznim sustavima (Slika 10 c). Kod takvih mješavina do interakcija dolazi na međupovršini faza čime se postiže dobra adhezija između polimera [7].

Mješljivost dvaju ili više polimera može se jednostavno i točno odrediti praćenjem temperature staklastog prijelaza, T_g, polimerne mješavine. Značenje temperature staklastog

prijelaza detaljnije je objašnjeno je u poglavlju 2.1.2, a predstavlja prijelaz iz staklastog, sklupčanog stanja makromolekula u viskoelastično stanje u kojemu su makromolekule pokretljivije. Mješljivost komponenata utvrđuje se na osnovi broja stakališta i pomaka stakališta u odnosu na komponente smjese. Ukoliko postoje dva prijelaza vezana uz staklište, koja odgovaraju stakalištima čistih komponenata u mješavinama, možemo reći da su komponente nemješljive i nekompatibilne. Kod djelomično mješljivih polimernih mješavina i dalje primjećujemo dva stakališta, ali se stakališta pojedinih komponenata međusobno približavaju.



Slika 11. Ovisnost stakališta o udjelu međusobno mješljivih komponenata [7]

Za mješljive i jednofazne dvokomponentne sustave karakterističan je samo jedan, oštri relaksacijski prijelaz koji se nalazi između stakališta čistih komponenata i koji se mijenja ovisno o udjelu pojedine komponente, a ukazuje na homogenost sustava (Slika 11).
Promjena stakališta ovisi o pokretljivosti lanaca u polimeru, interakcijama između lanaca i o dužini lanaca. Kod polimernih mješavina s kristalastom strukturom udio kristalne faze uvjetuje pokretljivost lanaca. Također, veliki broj bočnih skupina na glavnom lancu i umreživanje smanjuju pokretljivost lanaca i povećavaju T_g [4,7].

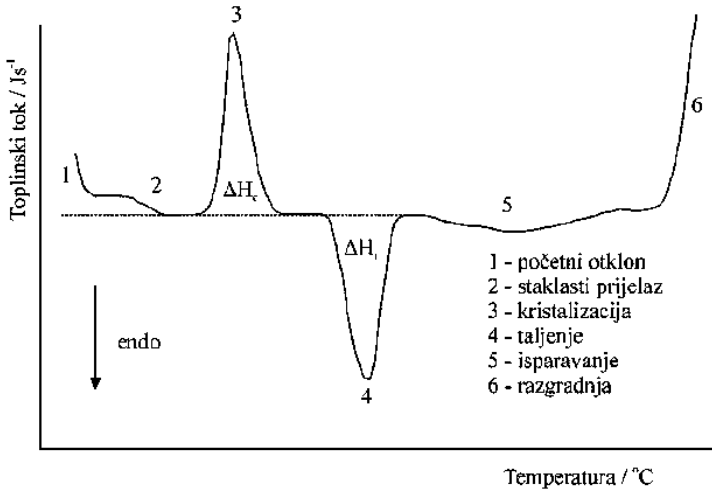
Tehnikama toplinske analize može se pratiti pomak stakališta u višefaznim sustavima. Najčešće korištene tehnike su razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) i dinamičko – mehanička analiza (DMA) [7].

2.3.1 Razlikovna pretražna kalorimetrija

Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika kojom se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala. Kod ove tehnike prati se promjena toplinskog toka kroz uzorak u ovisnosti o temperaturi ili o vremenu te se proučavaju toplinski prijelazi

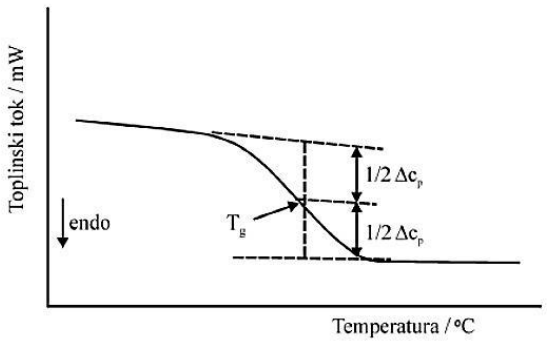
polimera, odnosno promjene koje se događaju u polimeru tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Ovom tehnikom moguće je odrediti temperaturu staklastog prijelaza (T_g), temperaturu kristalizacije (T_c) i temperaturu taljenja (T_m). Nadalje, moguće je odrediti postotak kristalnosti, specifični toplinski kapacitet i entalpije. Za analizu je potrebna vrlo mala količina uzorka, priprema uzorka je jednostavna, a samo mjerenje je relativno brzo [4].

DSC ispitivanja najčešće se provode u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja, a prvi ciklus se provodi kako bi se izbrisala toplinska povijest ispitivanog uzorka, tj. kako bi se uklonila sva potencijalna zaostala naprezanja i nepravilnosti nastali prilikom preradbe polimera.



Slika 12. Termogram ovisnosti toplinskog toka o temperaturi, dobiven DSC tehnikom [7]

Kao rezultat mjerenja dobiva se dijagram ovisnosti toplinskog toka o temperaturi, koji se naziva termogram. Termogram dobiven DSC analizom (Slika 12) prikazuje da prvo odstupanje od bazne linije odgovara staklištu (T_g) uzorka.



Slika 13. Određivanje staklišta [7]

Prema dogovoru staklište se definira kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta, ΔC_p, jednaka polovini njegove ukupne promjene u području staklastog prijelaza (Slika 13) [8].

Daljnjim zagrijavanjem, makromolekule postaju pokretljivije te im je omogućeno da se poslože u sređenije strukture, kristalite. S obzirom na to da sustav pritom prelazi u energetski niže stanje, oslobađa se određena količina energije što je na dijagramu prikazano kao egzotermni prijelaz s maksimumom krivulje kojem odgovara temperatura kristalizacije, T_c. Kako temperatura dalje raste dostiže se temperatura taljenja pri kojoj se makromolekule počinju slobodno gibati. Taj je prijelaz endoterman, obzirom da prilikom taljenja polimer apsorbira toplinu, a maksimumu te krivulje odgovara temperatura pri kojoj dolazi do taljenja, T_m. Entalpije se određuju integriranjem površina signala, te se dobije entalpija kristalizacije, ΔH_c, i entalpija taljenja, ΔH_m [4].
Stupanj kristalnosti uzorka može se izračunati primjenom dobivene entalpije taljenja prema formuli:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0} \cdot w} \cdot 100 \quad (3)$$

gdje je ΔH_m entalpija taljenja, ΔH_{m0} entalpija taljenja 100 % kristalne komponente, w maseni udio komponente u uzorku kojoj se određuje stupanj kristalnosti [8].

2.3.2 Priprema polimernih mješavina

Postoje različiti postupci pripreme polimernih mješavina. Polimerne mješavine mogu se dobiti mehaničkim miješanjem u taljevini, otapanjem u pogodnom otapalu, polimerizacijom i reaktivnim miješanjem. Cilj miješanja polimera je dobivanje homogene smjese, odnosno materijala dobrih primjenskih svojstava. Vrsta i način miješanja, kao i struktura komponenata koje se miješaju, imati će utjecaj na stupanj homogenosti dobivene mješavine. Način miješanja utječe na morfologiju mješavina, odnosno na veličinu, oblik i raspodijeljenost dispergirane faze. Stoga je izrazito važno postići optimalnu veličinu dispergirane faze u polimernoj matrici u odnosu na željenu primjenu mješavine. Fina dispergiranost jedne faze u drugoj uvjetuje nastajanje stabilne mješavine smanjenjem međufazne napetosti [7].

Prilikom miješanja u otopini, obje komponente moraju biti topive u odabranom otapalu. Nakon otapanja u odgovarajućem otapalu slijedi intenzivno miješanje, a

taloženjem ili isparavanjem otapala dobiva se željena mješavina. Ovisno o otapalu može se postići dobra homogenost mješavine, ali problem nastaje prilikom zbrinjavanja velike količine organskih, najčešće otrovnih, otapala.

Polimerizacijskom pripremom mješavine postiže se odlična homogenost mješavine, a polimeri moraju biti u obliku emulzija ili lateksa.

Reaktivno miješanje predstavlja inovativan način dobivanja novih materijala od nekompatibilnih polimera dodatkom treće komponente. Treća komponenta najčešće je višefunkcionalni kopolimer ili trans – reaktivni katalizator. Tijekom miješanja nastaju blok ili cijepljeni kopolimeri koji poboljšavaju kompatibilnost čime se postiže homogenije miješanje.

Najjednostavniji i najčešći način pripreme polimernih mješavina je mehaničko miješanje, iako takvo miješanje obično daje loše dispergirane mješavine, odnosno lošu homogenost mješavina. Svojstva mješavina jako ovise o brzini i temperaturi miješanja, a homogenost se može postići tek nakon faze taljenja u procesu prerade. Najčešći mehanički postupci priprave mješavina su ekstrudiranje i umješavanje u Brabender gnjetilici [7].

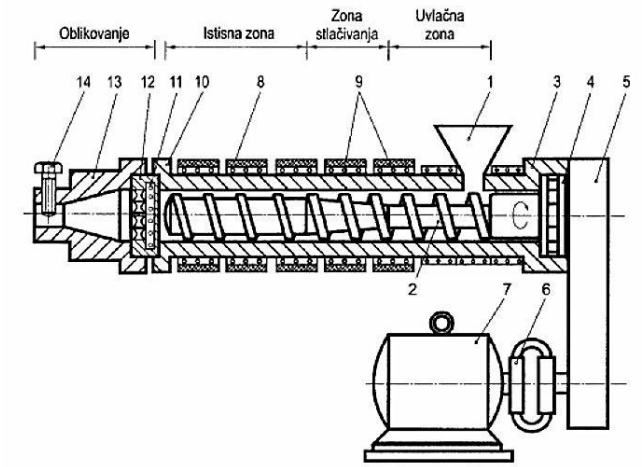
2.3.2.1 Ekstrudiranje

Ekstrudiranje je postupak kontinuiranog praoblikovanja protiskivanjem rastaljenog materijala kroz mlaznicu ili dizu nakon čega istisnuti materijal hlađenjem očvršćuje u ekstrudat. Ekstrudat je beskonačni proizvod ili poluproizvod s određenom debljinom i širinom. To su na primjer cijevi, štapovi, filmovi, folije, ploče, puni i šuplji profili, vlakna, izolacije za kabele i slično. Najčešće se ekstrudiraju plastomeri i termoplastični elastomeri. Zbog mogućnosti široke primjene, ekstrudiranje je najproširenija proizvodni postupak u polimerstvu. Ovim postupkom moguće je, izravno od monomera ili polimerizata, ekstrudirati proizvod, oplemenjivati polimerne tvari kako bi se dobili materijali željena oblika ili se mogu dobivati ekstrudati od polimernih tvari promjenom stanja [2].

Ekstrudiranje se provodi bez uporabe otapala, vrijeme procesiranja je relativno kratko, radi se o kontinuiranom procesu, a troškovi preradbe su relativno niski. S druge strane, nedostaci ovakvog načina pripreme mješavina su potreba za postizanjem što veće mješljivosti između komponenata, visoka temperatura potrebna za taljenje polimernih tvari tijekom procesa, te mogućnost razgradnje zbog previsoke temperature, i puknuća polimera zbog nehomogenosti materijala uslijed postojanja temperaturnog gradijenta unutar

ekstrudera [7]. Ovi nedostaci mogu se kompenzirati različitim izvedbama ekstrudera, odnosno dijelova ekstrudera.

Slika 14 prikazuje presjek standardnog jednopužnog ekstrudera s jezgrenim stlačivanjem i s trozonskim pužnim vijkom.



Slika 14. Presjek jednopužnog ekstrudera: 1 – lijevak; 2 – pužni vijak; 3 – cilindar za taljenje; 4 – tlačni ležaj; 5 – namjestivi prigon; 6 – spojka; 7 – pogonski motor; 8 – grijala; 9 – hladila; 10 – prirubnica; 11 – sita; 12 – cjedilo; 13 – glava ekstrudera ili mlaznica i 14 – prigušnica [2]

Najvažniji dio ekstrudera je pužni vijak (2) koji je smješten unutar cilindra za taljenje (3) i opskrbljen je grijačima i kanalima za hlađenje (8 i 9) kako bi se mogla uspostaviti željena temperatura prerade. Kroz lijevak (1) na početku pužnog vijka dozira se određena količina čvrstog polimera, u obliku granula ili praha. Pužni vijak dodani materijal transportira kroz tri zone u cilindru, umješava i homogenizira rastaljenu smjesu te usmjerava talinu prema dizi (13) i istiskuje je kroz dizu uz odgovarajući tlak (Slika 14). Rastaljena smjesa izlazi na drugom kraju ekstrudera, a potom se hladi pomoću vode ili zraka. Važno je napomenuti da su temperatura i tlak različiti ovisno o zoni. Dakle, pogonski podesive značajke ekstrudera su temperatura po zonama i rotacija pužnog vijka. Važno je prilikom podešavanja ovih značajki uzeti u obzir vrstu polimera, veličinu granula, ponašanje prilikom taljenja, mogućnost razgradnje i slično.

Uz jednopužne ekstrudere, dvopužni ekstuderi su najzastupljeniji prilikom preradbe polimera. Kod takvih ekstrudera mehanizam transporta polimernog materijala je kompliciraniji, ali miješanje i homogenizacija taljevine su bolji. Postoje različite izvedbe pužnih vijaka ovisno o smjeru vrtnje i razmaku između dva pužna vijka [2,7].

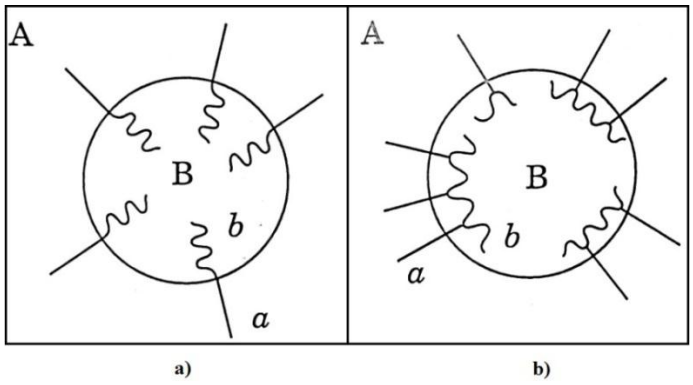
Uz kontinuirane procese pripreme mješavina, kao što je ekstrudiranje, postoje i diskontinuirani procesi pripreme. Jedan takav često korišten diskontinuirani proces uključuje miješanje i gnjetenje kako bi se dobila polimerna mješavina. Uređaji koji se pritom koriste nazivaju se gnjetilice, a njihovo obilježje je da usporedno dolazi do miješanja i povratnog stlačivanja, odnosno gnjetenja. Najčešće se priprema mješavina na ovaj način vrši u Brabender gnjetilici koja se sastoji od dvije komore u kojima se pužni vijci rotiraju u suprotnom smjeru uz zagrijavanje valjaka i stjenke komore pomoću grijača. Rastaljena smjesa ručno se vadi iz komora i reže na manje dijelove. Za razliku od ekstrudera podesivi parametar kod Brabender gnjetilice, osim temperature i brzine miješanja, je i vrijeme umješavanja [2,7].

2.3.3 Kompatibilizacija polimernih mješavina

Svojstva nemješljivih polimernih sustava moguće je poboljšati povećanjem međudjelovanja razdvojenih faza u mješavini. Zbog separacije faza takve mješavine imaju nehomogenu strukturu i lošu međufaznu adheziju zbog čega imaju loša mehanička i ostala svojstva. Smanjenjem međufazne napetosti postiže se fina disperzija jedne faze u polimernoj matrici, a posljedica je smanjenje fazne separacije i poboljšanje adhezije. Ovo se može postići stvaranjem fizikalnih ili kemijskih veza između polimera, odnosno kompatibilizacijom polimernih mješavina pomoću aktivnih komponenata, kompatibilizatora. Odabirom odgovarajućeg kompatibilizatora i njegovim smještanjem na međupovršini između faza, postiže se stabilna i povoljna morfologija koja omogućuje dobivanje materijala željenih svojstava. Dakle, kompatibilizator smanjuje međufaznu napetost čime se postiže fina disperzija jedne faze u drugoj. Također, aktivna tvar povećava adheziju na granici faza čime se postiže bolje povezivanje nekompatibilnih polimera i bolji prijenos naprezanja s matrice na disperznu fazu u sustavu. Kompatibilizator stabilizira disperznu fazu i sprječava aglomeraciju čestica disperzne faze. Smještanjem na međupovršinu kompatibilizator kontrolira veličinu domena u matrici na dva načina; s termodinamičkog gledišta, smanjenjem energije međupovršinskog odbijanja i s aspekta kinetike, reduciranjem koalescencije ili sraščivanja dispergiranih čestica. Djelotvornost kompatibilizatora ocjenjuje se na temelju mehaničkih svojstava, odnosno ispitivanjem savojne žilavosti, rastezne čvrstoće i istezljivosti. Također, morfološka struktura, odnosno veličina čestica i raspodjela veličina čestice dispergirane faze ukazuju na djelotvornost kompatibilizatora [1,4,7].

Kompatibilizacija nemješljivih polimera može se postići dodatkom odgovarajućeg blok ili cijepljenog kopolimera, odnosno nereaktivnom kompatibilizacijom, dodatkom reaktivnog polimera, ili dodatkom mineralnog punila [7].

Blok ili cijepljeni kopolimeri koji se dodaju imaju segmente sličnog ili istog kemijskog sastava i strukture kao pojedine faze u mješavini kojoj se dodaju. Ti segmenti su potpuno ili djelomično mješljivi sa komponentama mješavine te se smještaju na međupovršinu između nemješljivih faza mješavine. Na taj način kopolimer smanjuje međufaznu napetost i mogućnost koalescencije dispergirane faze, te povećava adheziju čime se postiže fina disperzija jedne faze u drugoj i bolja mehanička svojstva mješavine.
Ponekad se kao kompatibilizatori mogu koristiti i statistički kopolimeri koji smanjuju međufaznu napetost, ali ne utječu na poboljšanje morfologije mješavina.
Komercijalni proizvodi koji se mogu koristiti kao komaptibilizatori su stiren – butadien blok kopolimeri koji se koriste za kompatibilizaciju polimera sa stirenom ili etilen – propilen kopolimeri za kompatibilizaciju polioefina [1,7].



Slika 15. Smještanje blok (a) ili cijepljenog (b) kopolimera na međupovršini između nemješljivih polimera A i B [1]

Dakle, segment a blok (Slika 15 a) ili cijepljenog (graft) (Slika 15 b) kopolimera slične je ili iste kemijske strukture ili sastava kao polimerna komponenta A, dok je segment b sličan ili isti komponenti B po kemijskom sastavu i zato stupa s njim u interakcije, te ih na taj način povezuje.

Reaktivnom kompatibilizacijom, blok ili cijepljeni kopolimeri nastaju tijekom postupka miješanja nemješljivih polimera u taljevini. Kopolimeri nastaju reakcijom direktno na međupovršini između funkcionalnih skupina polimera i povezuju nemješljive faze kovalentnim ili ionskim vezama te na taj način smanjuju veličinu dispergirane faze i povećavaju adheziju [7].

2.3.3.1 Kompatibilizacija dodatkom mineralnog punila

U poglavlju 2.2.2. ovog rada objašnjen je utjecaj dodataka tijekom oplemenjivanja polimernih tvari u svrhu dobivanja materijala poboljšanih svojstava. Također, u poglavlju 2.2.2.3. objašnjen je utjecaj punila na strukturu i svojstva polimernih materijala.

Važno je napomenuti da će na svojstva dobivenih materijala najviše utjecati priroda polimera u koji se dodaje mineralno punilo, kemijski sastav punila, veličina mineralnih čestica i raspodjela veličina, te disperzija čestica i orijentacija čestica u polimernoj matrici. Odlučujuću ulogu na konačna mehanička svojstva i preradivost materijala imaju međupovršinske interakcije, kemijski sastav punila, oblik čestica punila te veličina i raspodjela veličina mineralnih čestica punila [7].

Čestice punila, s obzirom na oblik, mogu imati kuglastu (sferičnu) ili ravnu (pločastu) geometriju. Punila koja imaju ravnu ili pločastu geometriju ostvaruju bolje interakcije s polimerima zbog većeg kontakta između ploča punila i polimera te takva punila imaju veću čvrstoću nego punila sa sferičnom geometrijom.

Čestice punila su obično mikro i nano veličina. Sitnije čestice imaju veću specifičnu površinu zbog čega se ostvaruje bolji kontakt između punila i polimerne matrice i bolja adhezija, a u konačnici i bolja svojstva. S druge strane, manje čestice su sklonije stvaranju aglomerata zbog jače interakcije između punila međusobno, nego između punila i polimera. Stvaranjem nakupina nastaju loša mjesta u polimeru na kojima može doći do pucanja materijala. Dakle, aglomerati ili nakupine uzrokuju lošu homogenost i krutost materijala, te malu savojnu žilavost. Također, zbog razlike u toplinskim svojstvima između punila i polimera u sustavu polimer – punilo može doći do nastanka toplinskih naprezanja što ima za posljedicu loša svojstva materijala [7].

Punila u kristalastim sustavima mogu utjecati na kristalnu strukturu polimera tako da povećavaju stupanj kristalnosti. Punila mogu djelovati kao dodatni centri kristalizacije u sustavu zbog čega mogu dodatno povećati čvrstoću i krutost, a smanjiti žilavost i fleksibilnost materijala. Uvid u interakcije između punila i između polimerne matrice i punila može se dobiti određivanjem slobodne energije površine.

Također, u poglavlju 2.2.2.4. navedeno je na koji način se može poboljšati adhezivnost između polimera i punila kako bi se postigla bolja svojstva materijala. Kemijskim ili fizikalnim postupcima obrade punila poboljšava se čvrstoća materijala formiranjem veza između punila i polimera. Kod površinski neobrađenih punila postiže se bolja disperzija čestica u matrici, ali su smanjene interakcije između polimera i punila [7].

Kako bi došlo do kvalitetne homogenizacije komponenti u višekomponentnim sustavima nužno je postići dobru adheziju između faza u sustavu – na međupovršini. Ukoliko dolazi do uspostavljanja interakcija na međupovršini polimer – punilo tada nastaje fina morfologija, a energija površine zasebnih komponenata je približno jednaka. U slučaju grube morfologije, energije površine su različite. Zbog neujednačenih sila između molekula na međupovršini dolazi do međupovršinske napetosti što vodi do akumuliranja slobodne energije na međupovršini, a taj višak energije naziva se energija površine, γ. Energija površine izračunava se mjerenjem kontaktnog kuta (Θ) između tekućine i krutog uzorka [9].

Mineralna punila mogu se dodavati nemješljivim polimernih mješavinama u kojima mogu djelovati kao kompatibilizatori povećavajući adheziju između nemješljivih faza.
Istraživao se [10] utjecaj različitih mineralnih nanopunila na mješavinu PLA/PE-LD. Korištena nanopunila su SiO_2 i $CaCO_3$, netretirana i tretirana stearinskom kiselinom, odnosno metakrilsilanima. Površinska energija izračunata je, na temelju mjerenja kontaktnog kuta, za svaku komponentu, PLA i PE-LD, te za potencijalna nanopunila, neobrađenu siliku, $SiO_{2netret.}$, siliku obrađenu silanima, $SiO_{2tret.}$, te za kalcijev karbonat $CaCO_{3netret.}$ i za kalcijev karbonat obrađen stearatom, $CaCO_{3tret.}$. Površinska energija izračunata je metodom Wu [11] prema formuli:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_S^d\gamma_L^d}{\gamma_S^d\gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p\gamma_L^p}{\gamma_S^p\gamma_L^p} \tag{4}$$

gdje je γ_{SL} slobodna energija međupovršine, γ_S slobodna energija međupovršine jedne faze i γ_L slobodna energija međupovršine druge faze, γ^d član disperzijskih sila i γ^p član polarnih sila komponenata.
Energija međupovršine između potencijalnih nanopunila (f) i svake polimerne komponente (m), kao i između polimernih komponenata međusobno, izračunata je istom metodom:

$$\gamma_{mf} = \gamma_m + \gamma_f - \frac{4\gamma_m^d\gamma_f^d}{\gamma_m^d\gamma_f^d} + \frac{4\gamma_m^p\gamma_f^p}{\gamma_m^p\gamma_f^p} \tag{5}$$

Rad adhezije, kao rad potreban da se prevladaju sile privlačenja između dvije različite komponente, izračunat je Dupréovom jednadžbom:

$$W_{mf} = \gamma_m + \gamma_f - \gamma_{mf} \tag{6}$$

Dakle, rad adhezije jednak je novostvorenoj napetosti površine između nanopunila (f) i polimerne matrice (m), $\gamma_m + \gamma_f$, umanjenoj za međupovršinsku napetost γ_{mf}.

Koeficijent kvašenja izračunat je prema formuli:

$$S_{mf} = \gamma_m - \gamma_f - \gamma_{mf} \quad (7)$$

Ukoliko je njegova vrijednost $S_{mf} < 0$ tada dolazi do negativnog efekta odvajanja faza na međupovršini.

Dobiveni rezultati pokazali su da se predobradom oba punila snizuje međupovršinska energija s obje polimerne faze u mješavini. No, kod $CaCO_3$ nanopunila uz sniženje međupovšinske energije došlo je i do odvajanja faza na međupovršini što se moglo zaključiti iz dobivene negativne vrijednosti koeficijenta kvašenja za $CaCO_{3tret.}$.

Zatim su daljnja ispitivanja efekta nanopunila SiO_2 i $CaCO_3$ na međupovršinu mješavine PLA/PE-LD provedena na punilima koja imaju nisku energiju međupovršine i koja ne pokazuju negativan efekt odvajanja faza na međupovršini, odnosno negativnu vrijednost koeficijenta kvašenja ($SiO_{2tret.}$ i $CaCO_{3netret.}$).

Izračunavanjem parametra ω_a [12] može se predvidjeti potencijalno smještanje punila u polimernoj fazi A (PLA), polimernoj fazi B (PE-LD) u mješavini, ili između polimernih fazu na međupovršini. Parametar ω_a izračunava se prema formuli:

$$\omega_a = \frac{\gamma_{punilo-B} - \gamma_{punilo-A}}{\gamma_{A-B}} \quad (8)$$

gdje je $\gamma_{punilo-B}$ energija međupovršine između punila i faze B, $\gamma_{punilo-A}$ energija međupovršine između punila i faze A i γ_{A-B} energija međupovršine između faze A i B.

Prema literaturi [13], kada je $\omega_a > 1$ tada se punilo smješta unutar faze A, u ovom slučaju u PLA fazu mješavine. Ukoliko je $-1 < \omega_a < 1$ punilo se smješta preferirano na međupovršinu, a ako je $\omega_a < -1$, tada se punilo smješta u fazu B, u ovom slučaju u PE-LD fazu. Navedeno je da će se punilo smjestiti u onoj polimernoj fazi s kojom ima najnižu energiju međupovršine [14].

Prema proračunu (5), najnižu energiju međupovršine s obje faze u sustavu pokazuje $SiO_{2tret.}$ i, prema proračunu (8), smješta se na međupovršinu dviju polimernih faza ($\omega_a = 0{,}88$). Punilo $CaCO_{3netret.}$ ne uzrokuje odvajanje faza na međupovršini, ali se smješta u fazu PE-LD ($\omega_a = -9{,}01$). Također, $CaCO_{3netret.}$ ima visoku energiju međupovršine s obje faze u mješavini, što se može smanjiti predobradom punila sa stearinskom kiselinom. Stoga $CaCO_{3tret.}$ ima nižu energiju međupovršine s obje faze, ali ima negativnu vrijednost

koeficijenta kvašenja i smješta se u fazu PLA (ω_a = 6,08), a ne preferirano na međupovršinu.

$SiO_{2tret.}$ i $CaCO_{3netret.}$ punila imaju visoku ukupnu energiju površine (4), ali se razlikuju po polarnosti.

Na temelju ovih termodinamičkih izračuna pretpostavljeno je da tretirano punilo kalcijev karbonat, $CaCO_{3netret.}$, neće djelovati kao kompatibilizator za mješavinu PLA/PE-LD, zbog toga što se ne smješta na međupovršini i zbog visoke energije površine samog punila što uzrokuje nestabilnu visoku energiju međupovršine s obje komponente u sustavu PLA/PE-LD/$CaCO_3$. S druge strane, očekuje se pozitivniji učinak tretiranog silicijeva dioksida, $SiO_{2tret.}$, jer mu se nakon obrade snizuje energija površine zbog čega pokazuje izrazito nisku energiju međupovršine s obje komponente u sustavu PLA/PE-LD/SiO_2 što rezultira smještanjem na međupovršinu i potencijalnim djelovanjem kao kompatibilizator.

Dakle, mjerenjem površinskih energija svih komponenata u takvim tercijarnim mješavinama te, na temelju dobivenih vrijednosti, izračunavanjem parametara adhezije na međupovršini između polimerne matrice i nanopunila u mješavini (energija međupovršine, rad adhezije i koeficijent kvašenja) i izračunom termodinamičkog smještanja punila u odabranoj mješavini može se pretpostaviti ponašanje punila u mješavini. Točnije, može se predvidjeti smještanje punila preferirano na međupovršinu ili u neku od faza mješavina. Također, važno je napomenuti da mnogi drugi faktori mogu imati utjecaj na smještanje nanopunila u mješavini; aglomeracija nanopunila, uvjeti miješanja i reologija taljevine mogu poremetiti termodinamičko uspostavljanje ravnoteže u punjenim mješavinama što može utjecati na energiju međupovršine i preferirano smještanje nanopunila na međupovršini. Stoga je važno pratiti i druga svojstva kako bi se moglo odrediti djelovanje nanopunila u punjenim sustavima i potencijalna kompatibilizacija polimernih mješavinu dodatkom mineralnog punila [10].

2.4 Biorazgradivi polimeri

Većina su današnjih polimernih materijala sintetski polimeri proizvedeni na osnovi petrokemikalija i otporni su na okolišne uvjete. Takvi polimeri nisu podložni kemijskoj, fizičkoj niti biološkoj degradaciji, odnosno ne uklapaju se u prirodne tokove i nisu biorazgradivi, te se zbog toga sve više smanjuje njihova primjena u kirurgiji, farmaciji, poljoprivredi i okolišu. Osim navedenih primjena, naročito se primjenjuju kao ambalažni materijali za hranu, kao građevinski materijali, te u gotovo svim industrijama [15].

Zbog nemogućnosti razgradnje polimernog otpada u okolišu uporaba takvih polimera postaje sve manje prihvatljiva. Zbog toga se nameće nužno korištenje polimernih materijala koji mogu zadovoljiti uvjete biorazgradivosti, biokompatibilnosti, kao i nastajanja manje toksičnih produkata tijekom degradacije. Najčešći ekološki problemi koje uzrokuju nebiorazgradivi polimeri povezuju se s problemima odlaganja polimernog otpada i s problemom globalnog zatopljenja uslijed ispuštanja CO_2 tijekom spaljivanja nebiorazgradivih polimera. Zbog toga se korištenje biorazgradive plastike čini kao dobra alternativa kako bi se stvorio svijet oslobođen plastičnog zagađenja, pri čemu se smanjuje emisija CO_2 u atmosferu jer CO_2 koji nastaje prilikom razlaganja kasnije se apsorbira za rast istih tih biljaka iz kojih se mogu dobiti biorazgradivi polimeri [3]. S druge strane, biorazgradivost materijala je vrlo važna i u medicinskim primjenama [15].

Najveći problem dostupnih razgradivih polimera su njihova loša fizička svojstva, kao što je čvrstoća i stabilnost, a većina takvih polimera je izrazito skupa i vrlo se teško dobiva. U posljednje vrijeme sve se više ističe interes za biorazgradivim polimerima dobivenim iz obnovljivih izvora zbog njihove biokompatibilnosti, biorazgradivosti, kao i rasprostranjenosti sirovina u prirodi.

Zbog svega navedenog najviše se pažnje posvećuje rješavanju problema i razvijanju novih ideja kako bi se iz nebiorazgradivih sintetičkih polimera, kao što je polietilen, dobio biorazgradiv materijal raznim strukturnim modifikacijama, i kako bi se iz obnovljivih sirovina, kao što je mliječna kiselina, dobili biorazgradivi polimeri i kopolimeri [15].

2.4.1 Definiranje biorazgradivosti

Postoje različite definicije biorazgradnje ovisno o području primjene polimernog materijala (biomedicinsko područje ili prirodno okruženje) [15].

Općenito, biorazgradnja ili biološka razgradnja je proces tijekom kojeg se organske tvari razlažu (raspadaju), uz pomoć mikroorganizama, gljivica ili bakterija, i njihova enzimskog djelovanja, pri čemu im se mijenja kemijska struktura. Produkti biorazgradnje su ugljični dioksid, biomasa i voda ili metan, ovisno o tome radi li se o aerobnoj ili anaerobnoj razgradnji [3,9].

Biorazgradnja polimera definirana je kao pogoršanje fizičkih i kemijskih svojstava materijala, uz smanjenje njegove molekularne mase i uz nastajanje CO_2, H_2O, CH_4 i drugih niskomolekulnih produkata djelovanjem mikroorganizama u aerobnim i anaerobnim uvjetima potpomognuto abiotičkim kemijskim reakcijama fotorazgradnje, oksidacije i

hidrolize [15]. Navodi se da se biorazgradnja pomoću mikroorganizama odvija postupno, a ukoliko se tijekom 60 do 180 dana razgradi 60 do 90 % mase polimera tada se može reći da je polimer biorazgradiv [9]. Na polimer mogu prije, tijekom i umjesto biorazgradnje djelovati i neki abiotički čimbenici, koje je potrebno uzeti u obzir ovisno o okolišu u kojem se nalazi polimer. Dakle, može doći do fotorazgradnje inicirane UV zračenjem dnevnog svjetla, do oksidacijske razgradnje inicirane kisikom iz zraka te do hidrolize [9,15].

Često se u literaturi pojavljuje riječ biopolimeri. Uz taj pojam veže se kompostabilna plastika, biorazgradiva plastika i razgradiva plastika. Kompostabilna plastika se biološki razgrađuje tijekom kompostiranja (tijekom 2 do 3 mjeseca u kompostani) na ugljični dioksid, vodu, anorganske sastojke i biomasu u omjerima poput ostalih poznatih kompostabilnih materijala te tijekom toga procesa ne stvara nikakvu otrovnu emisiju. Razgradiva plastika nastala je na osnovi naftnih sirovina, a sadrži određene dodatke pomoću kojih se njihova kemijska struktura razlaže u manje čestice do čije će razgradnje doći samo u određenim uvjetima. Ostaci nisu biorazgradivi, niti kompostabilni. Općenito se navodi da su biopolimeri polimerni materijali koji imaju smanjen negativan utjecaj na okoliš, a još se navodi da su to polimeri koji su dobiveni iz sirovine iz obnovljivog izvora koji mogu, ali i ne moraju biti biorazgradivi [16].
No, biorazgradnja je jedini način razgradnje koji omogućuje potpuno uklanjanje polimera, ili njegovih produkata razgradnje, iz okoliša [15].

Obzirom da nisu svi prirodni polimeri biorazgradivi, a neki sintetski polimeri se modificiraju kako bi postali biorazgradivi, dok neki prirodni polimeri modifikacijama postaju nebiorazgradivi važno je polimere podvrgnuti procjeni biorazgradnje kako bi se mogli kvalificirati kao takvi i prema tome adekvatno primijeniti. Stoga su razvijeni razni načini mjerenja biorazgradnje ovisno o tome je li prisutan kisik ili nije. Tako se aktivnost aerobnih mikroba mjeri prema količini kisika kojeg konzumiraju ili prema količini CO_2 koji nastaje, a aktivnost anaerobnih mikroba mjeri se njihovim prisustvom ili količinom metana koji nastaje. Najčešće korišteni testovi su DR4 test i BMP100 test [9].
Albertsson i Karlsson [17] u svojem radu prikazuju četiri osnovna načina kako dobiti biorazgradiv polimer. Najpoželjniji način je da se u jeftine sintetičke polimere doda biorazgradiva ili fotooksidirajuća komponenta. Drugi, skuplji način, je da se promijeni kemijska struktura polimera dodavanjem hidrolizirajućih ili oksidirajućih grupa u ponavljajući lanac sintetičkog polimera. Treći način za dobivanje razgradivih polimera je korištenje biopolimera ili njegovih derivata, a najpoznatiji takav materijal je bakterijski

polihidroksialkanoat (PHA). Četvrti način je da se stvori nova hidrolizirajuća struktura poliestera, polianhidrida i polikarbonata.

2.4.2 Podjela biorazgradivih polimera

Biorazgradivi polimeri se mogu podijeliti u različite skupine ovisno o tome od kuda potječu sirovine na kojima se baziraju (obnovljivi ili neobnovljivi izvori) i ovisno o procesu proizvodnje [15].

Postoji niz polimernih materijala koji dolaze iz prirodnih izvora, a to su najprije prirodni polimeri, ali i oni polimeri koji su prošli kemijske i fizikalne promjene kako bi se mogli zvati biopolimeri. Dakle, biorazgradivi polimeri se prema podrijetlu mogu svrstati u četiri osnovne skupine: prirodni polimeri, kemijski modificirani prirodni polimeri, sintetski polimeri sastavljeni od obnovljivih konstitucijskih jedinica, kod kojih su monomeri dobiveni fermentacijom, i sintetski polimeri sastavljeni od neobnovljivih konstitucijskih jedinica, kod kojih su monomeri proizvedeni iz naftnih sirovina [18].

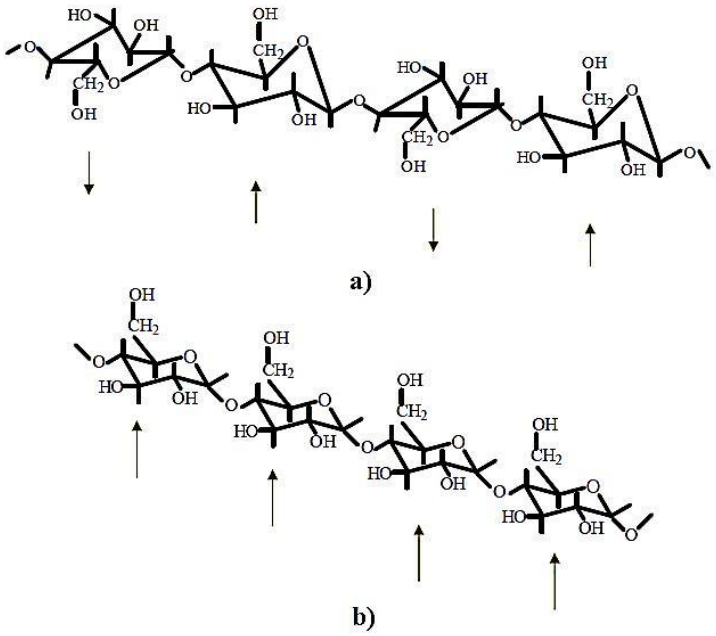
Prirodni polimeri vrlo su raznoliki, te su omogućene razne strukturne modifikacije i široka upotreba takvih materijala. Ovisno o prirodi hetero atoma koji se nalazi unutar glavnog lanca polimera, prirodni polimeri mogu se podijeliti u četiri osnovne grupe: ugljikovodični polimeri (prirodni kaučuk), ugljik – kisik (ugljikohidrati – celuloza, škrob, hitin, kitozan; fenoli – lignin, humus; poliesteri – šelak), ugljik – kisik – dušik/sumpor (proteini), ugljik – kisik – dušik – fosfor (nukleinska kiselina) [15]. Također, spominju se i poliesteri dobiveni iz biljaka i mikroorganizama (PHA) i poliesteri dobiveni iz monomera iz prirode (PLA) [19].

2.4.2.1 Polisaharidi

Polisaharidi, kao što su celuloza, škrob, hitin, kitozan i proteini imaju veliku mogućnost primjene kao bioragradivi materijali. Priroda ima ogromnu količinu prirodnih enzima potrebnih za razgradnju prirodnih polimera, a stupanj razgradnje ovisit će ponajprije o strukturnoj složenosti polimernog materijala i o uvjetima u okolini gdje se nalazi materijal.

Među polisahardima, najvažniji prirodni polimeri su celuloza i škrob koji se nalaze prvenstveno u biljkama. Celuloza je gotovo neiscrpna polimerna sirovina koja se može

naći u prirodi s izuzetnom strukturom i svojstvima, dok je škrob najjeftinija i najdostupnija sirovina koja se može naći u prirodi sa sličnom strukturom kao i celuloza.



Slika 16. Strukturne formule lanaca a) celuloze i b) škroba [3]

Škrob i celuloza su dva vrlo slična prirodna polimera s istom ponavljajućom jedinicom, glukozom. Razlika je u tome što je monomer, glukoza, u škrobu orijentiran uvijek u istom smjeru (α – D – glukoza), dok je kod celuloze svaki drugi monomer glukoze zarotiran za 180 stupnjeva oko osi osnovnog lanca, tj. u odnosu na zadnju ponavljajuću jedinicu (β – D – glukoza) (Slika 16). Zbog različitih veza između monomera glukoze u celulozi i škrobu, enzimi u ljudskom organizmu razaraju veze škroba, ali veze celuloze ne razaraju i zato ona nije jestiva [3].

Škrob se sastoji od sitnih zrnaca s karakterističnim oblikom koji ovisi o biljci iz koje se dobiva, a svojstva škroba su posljedica različitih struktura i veličina granula. Najviše se koristi u industriji papira i tekstila, ali i u prehrambenoj industriji. S obzirom da škrob nema zadovoljavajuća mehanička svojstva potrebno ga je prije primjene kemijski ili fizikalno modificirati ili miješati s drugim polimerima. U novije vrijeme škrob se dodaje sintetskim polimerima kako bi se povećavala njihova biorazgradivost. Dodatkom škroba, polimernim materijalima povećava se krtost što je moguće izbjeći dodatkom omekšavala.

Miješanjem škroba sa sintetskim polimerima koji su sastavljeni od prirodnih monomera, kao što su PVA, PLA, PCL i PHA, dolazi do poboljšanja obradivosti taljevine, otpornosti na vlagu i mehaničkih svojstava takvih mješavina na osnovi škroba [15].

S druge strane, celuloza ima puno bolja mehanička svojstva zbog drugačije strukture u odnosu na škrob. Zbog dugačkih i paralelnih lanaca koji su povezani jakim vodikovim vezama celuloza ima veliku kristalnost zbog čega je prikladna za izradu vlakana te se može upotrebljavati kao materijal bez prethodnog modificiranja. Zbog velikog broja prisutnih lako reaktivnih mjesta na osnovnom lancu, celulozu je moguće lako modificirati čime se dobivaju novi materijali izmijenjenih svojstava. S obzirom na karakteristike celuloze, odnos između biorazgradivosti i molekulske strukture omogućuje termoplastičnu obradu celuloznih derivata, ali i biološku razgradnju otpadnog materijala nakon korištenja [3,15].

2.4.2.2 Poliesteri

Monomeri se mogu dobiti ekstrakcijom i/ili fermentacijom iz komponenata biomase, nakon čega se sintetiziraju u biorazgradive polimere. Monomeri kao što su 1,3 – propandiol, 1,4 – butandiol, β – butirolakton, adipinska kiselina, N – metilpirolidon, jantarna kiselina, mliječna kiselina i drugi dobiveni su fermentacijom iz obnovljivih izvora. Sintetički polimeri, u pravilu, nisu biorazgradivi, ali polimeri s hidrolizirajućim vezama kao što su poliesteri, polikaprolakton, poliamidi, poliuretani, polianhidridi, vinilni polimeri i drugi sadrže lako oksidirajuće funkcionalne grupe koje su osjetljive na hidrolizu i enzimatsku biorazgradnju [15].

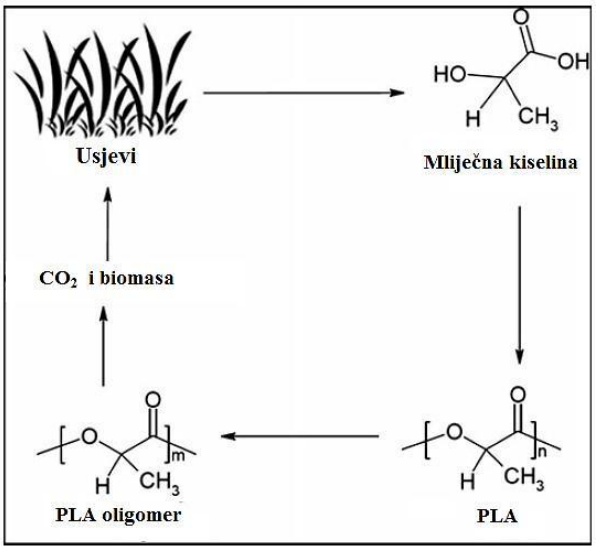
Poliesteri su glavni predstavnici biorazgradivih polimera koji mogu djelovati kao potencijalna zamjena za konvencionalne polimere. Intenzivno se koriste kao ambalažni materijali za industrijske proizvode, u poljoprivredi kao pokrov za biljke ili kao bioresorbirajući biomaterijali kao zamjena za tvrdo tkivo, te kao nosači lijekova.

Njihova biorazgradivost temelji se na potencijalnoj hidrolizi esterskih veza od strane mikroorganizama u povoljnim uvjetima. Poliesteri mogu biti alifatski (linearni) i aromatski poliesteri. Najznačajniji komercijalni poliesteri su polihidroksialkanoati (PHA), polihidroksiheksanoati (PHH), polihidroksibutirati (PHB), polihidroksivalerati (PHV), polimer mliječne kiseline (PLA), polikaprolakton (PCL), polibutilen sukcinat (PBS), polibutilen sukcinat adipat (PBSA), alifatski – aromatski kopoliesteri (AAC), polietilen

tereftalat (PET), polibutilen adipat/tereftalat (PBAT) i polimetilen adipat/tereftalat (PMAT) [19].

2.5 Polilaktid (PLA)

Polimer mliječne kiseline susrećemo pod nazivima polilaktidna kiselina, poli(laktonska kiselina) ili poli(mliječna kiselina), iako prema svojoj strukturi ne pripada skupini polilkiseline, već skupini poliestera. Ispravno je upotrebljavati naziv polilaktid kada govorimo o poliesteru, a upotrebljava se kratica PLA neovisno o nomenklaturi.
PLA je biorazgradiv i biokompatibilan linearni alifatski poliester koji se dobiva iz obnovljivih sirovina, a prema odnosu struktura – svojstva smješta se u skupinu termoplasta. Trenutno ima važnu ulogu kao alternativa tradicionalnim polimerima na osnovi petrokemikalija zbog čega se sve više istražuje i primjenjuje u gotovo svim područjima.



Slika 17. Životni ciklus PLA [15]

Na Slici 17 prikazan je životni ciklus polimera PLA od usjeva do monomera mliječne kiseline i polimera PLA preko degradacije do oligomera PLA te CO_2 i biomase [15].

1932. godine Carothers i suradnici proizveli su niskomolekulni PLA, a 1954. godine tvrtka DuPont patentirala je visokomolekulni PLA i od tada mnoge kompanije počinju s komercijalnom proizvodnjom PLA. Trenutno je Nature Works LLC vodeća tvrtka na tržištu proizvodnje i tehnologije PLA. Njihovi najpoznatiji proizvodi na osnovi mliječne kiseline su smole na osnovi polidilaktida pod nazivom Nature-Works PLA®, koje

se koriste kao plastični ili ambalažni materijal, i vlakna na osnovi polidilaktida pod nazivom Ingeo^{TM}, a koriste se u tekstilnoj industriji i kao vlaknasti umetci. Još neki polimeri na osnovi mliječne kiseline nalaze se pod komercijalnim nazivima kao što su PURASORB, LACEA (Mitsui Toatsu, Japan), LACTY (Shimadzu, Japan), LACTRON (Kanebo Goshen, Japan), SOLANYL (Rodenburg Biopolymers, Holland),kao proizvod na osnovi PLA dobiven iz krumpira, a proizvodi se oko 40 000 t/g, te GALACTIC (Belgium). Tvrtka Reliance Life Science razvila je potpun proces za proizvodnju PLA iz obnovljivih sirovina bakterijskom fermentacijom, a proizvodi kopolimere na osnovi mliječne i glikolne kiseline (PLGA) različitih omjera, kao i druge biorazgradive polimere. Polimeri koji se koriste pod navedenim nazivima primjenuju se u medicini, poljoprivredi, za izradu filmova i vlakana [19,20].

2.5.1 Dobivanje PLA

Monomerna jedinica PLA je mliječna kiselina, koja je proizvedena iz šećera ili škroba dobivenog iz poljoprivrednih dobara (kukuruza, pšenice, riže, krumpira, tapioke, ječma i slično). Mliječna kiselina je najjednostavnija i najčešće korištena hidroksikarboksilna kiselina (2 – hidroksipropionska kiselina) s formulom CH_3-CHOHCOOH, a otkrivena je 1780. godine od strane švedskog znanstvenika Scheela koji ju je dobio iz ukiseljenog mlijeka. Nakon toga, 1881. godine francuski znanstvenik Fremy prvi puta je proizveo mliječnu kiselinu fermentacijom čime je započela industrijska proizvodnja. Najčešće se koristi u prehrambenoj, farmaceutskoj, tekstilnoj i kemijskoj industriji.

Molekula mliječne kiseline je kiralna, što znači da ima asimetričan ugljikov atom i ne može se preklopiti sa svojom zrcalnom slikom, a to vodi do postojanja mliječne kiseline u dva optički aktivna izomera, $_L$- i $_D$-mliječna kiselina. $_L$-mliječna kiselina rotira ravninu polariziranog svijetla u smjeru kazaljke na satu, a $_D$-mliječna kiselina suprotno od smjera kazaljke na satu.

Mliječna kiselina može se dobiti bakterijskom fermentacijom ugljikohidrata, koji služe kao izvor ugljika, ili petrokemijskim putem, odnosno kemijskom sintezom. Sinteza mliječne kiseline najčešće se provodi hidrolizom laktonitrila uz jake kiseline čime se dobiva optički neaktivna, racemična smjesa $_L$- i $_D$-mliječne kiseline (50/50 $_L$-/$_D$-mliječne kiseline) te nije pogodna za sintezu PLA [19].

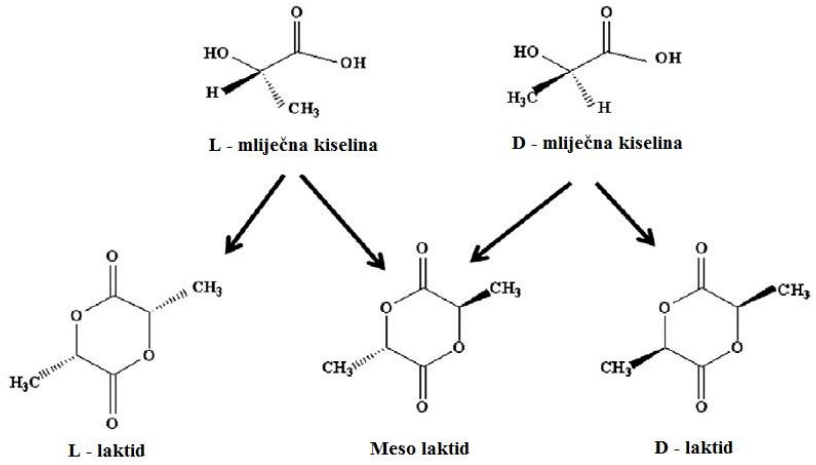
Fermentacijska proizvodnja mliječne kiseline je poželjnija s obzirom da je takav postupak ekološki održiv jer se koriste obnovljive sirovine umjesto petrokemijskih, a ovaj postupak se koristi značajnije od 1990. godine. Kako bi se iz kukuruznog škroba dobila mliječna kiselina bakterijskom fermentacijom koristi se loza bakterija *Lactobacillus*. Ovaj način dobivanja mliječne kiseline ima mnoge prednosti. Osim što se fermentacijom dobiva mliječna kiselina u samo jednoj formi, odnosno dobiva se samo jedan enantiomer, $_{L}$- ili $_{D}$-mliječna kiselina, biotehnološka proizvodnja nudi još nekoliko prednosti u odnosu na sintetsku proizvodnju; niska cijena sirovina, niska temperatura proizvodnje i mala potrošnja energije [19]. Fermentacijom dobivena mliječna kiselina postoji skoro u potpunosti u $_{L}$ formi (99,5 % $_{L}$-izomera i 0,5 % $_{D}$-izomera) [20].

Izvor ugljika kod mikrobiološke proizvodnje može biti čisti šećer (glukoza, saharoza, laktoza i slično), proizvodi koji sadrže šećer (sirutka, melasa, šećerna trska bagase) ili škrob iz krumpira, tapioke, pšenice, ječma i slično. Ekonomičnost proizvodnje mliječne kiseline ovisi o mnogim faktorima od kojih je najznačajniji cijena sirovine [19].

Polimerizacija mliječne kiseline može se odvijati na dva relativno različita načina: (1) polikondenzacijom ili kondenzacijskom polimerizacijom mliječne kiseline i (2) polimerizacijom laktida, reakcijom otvaranja prstena.

Prva metoda, (1) direktna polikondenzacija, je vrlo jednostavna i jeftina metoda, ali zbog postojanja hidroksilne i karboksilne grupe u strukturi mliječne kiseline nije moguće dobiti poliester visoke molekulske mase, uslijed prisutnosti vode i nečistoća. Dodatkom organskog otapala koje s vodom tvori azeotropnu smjesu te tako olakšava destilaciju moguće je riješiti ovaj problem. Također, polimerizacija je izrazito spora zbog čega se koriste katalizatori poput borne ili sumporne kiseline koji ubrzavaju esterifikaciju i transesterifikaciju, ali istovremeno ubrzavaju sporedne reakcije na temperaturama iznad 120 °C [19]. Kao posljedica male molekulske mase dobiveni PLA ima loša mehanička svojstva; dobiva se lomljiv, staklast polimer koji nije pogodan za upotrebu osim ako mu se ne dodaju tvari koji produljuju lanac i time povećavaju molekulsku masu PLA (Slika 19 a).

Najčešći način dobivanja PLA visoke molekulske mase je (2) proces polimerizacije laktida, cikličkog dimera mliječne kiseline, reakcijom otvaranja prstena (engl. *ring opening polymerization* – ROP) (Slika 19 b). U ovom procesu ne koristi se otapalo, a međuprodukt, laktid, nastaje u prvom koraku nakon što je uklonjena voda isparavanjem tijekom oligomerizacije. Mliječna kiselina polimerizira do PLA oligomera, koji se zatim katalitički depolimerizira unutarnjom transesterifikacijom, „back – biting“ reakcijom, do laktida.

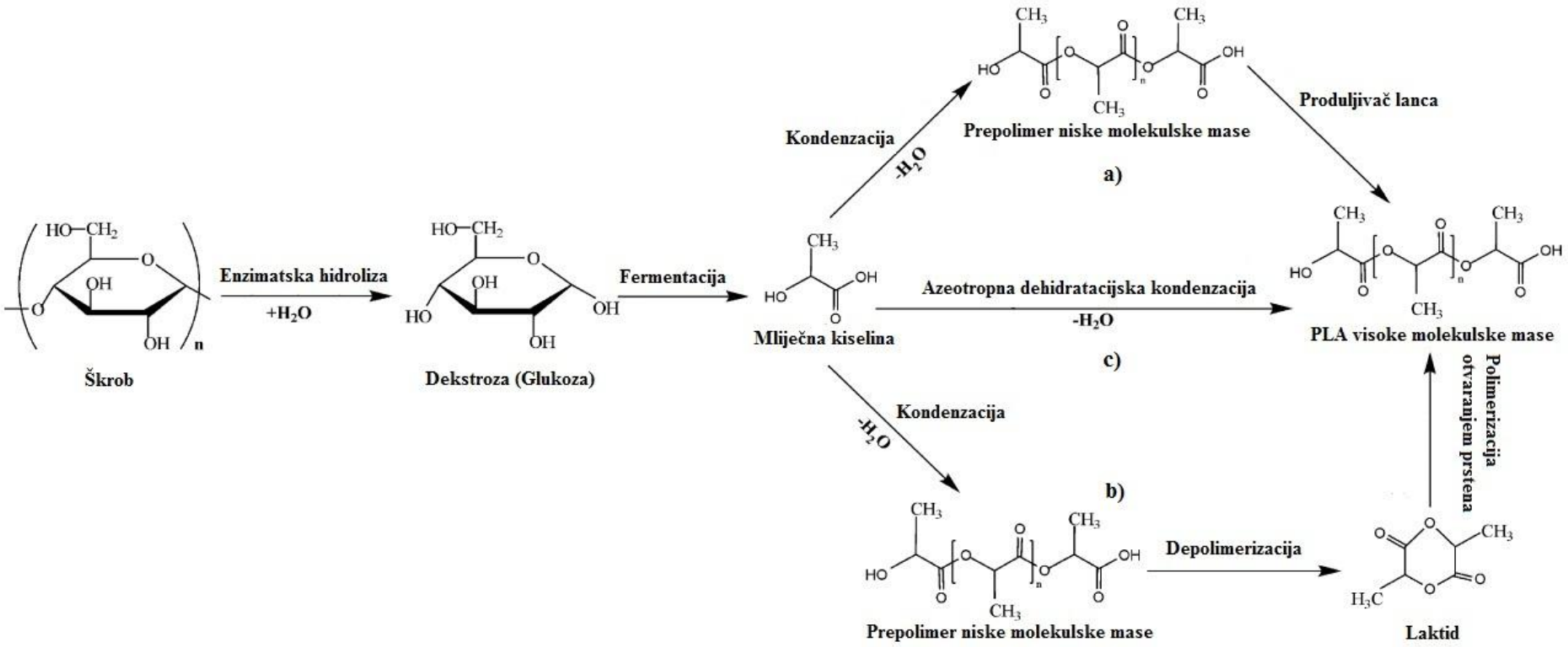


Slika 18. Stereoizomeri mliječne kiseline i laktida [19]

S obzirom na optičku aktivnost mliječne kiseline, laktid se pojavljuje u tri različite forme; $_{L}$-laktid, $_{D}$-laktid i *meso* laktid (Slika 18). Stereokemijska struktura laktidnih monomera određuje krajnja svojstva polimera PLA [20].

U drugom koraku, iz pročišćenog $_{L}$-laktid, $_{D}$-laktid, $_{D,L}$-laktid (smjesa $_{L}$ i $_{D}$ izomera 50/50) ili *meso* laktidnog monomera, katalitičkom polimerizacijom otvaranjem prstena, nastaje poliester velike molekulske mase. Kao katalizator u ovom procesu proizvodnje PLA velikih molekulskih masa koristi se kositrov oktoat, a u laboratorijske svrhe koristi se kositrov (II) klorid [19].

Tvrtka Mitsui Chemicals komercijalizirala je proces azeotropne dehidratacije kako bi se izravno iz mliječne kiseline dobio polimer PLA visoke molekulske mase (Slika 19 c). Unatoč tome, ROP proces je i dalje najčešće korišteni način sinteze PLA većine proizvođača, kao što je NatureWorks LLC [21].



Slika 19. Detaljna sinteza PLA: a) direktnom polikondenzacijom; b) polimerizacijom otvaranjem prstena (ROP); c) azeotropnom kondenzacijom (Mitsui Chemicals) [21]

2.5.2 Svojstva PLA

Polilaktid je proziran, bezbojan, termoplastični materijal vrlo sličan polistirenu (PS) i može se obrađivati kao i većina termoplastičnih polimera u vlakna i filmove. Postoji kao polimerni heliks, s ortorombnom jediničnom ćelijom, a svojstva PLA prvenstveno ovise o izomernim komponentama, temperaturi proizvodnje, vremenu zagrijavanja i hlađenja i o molekulskoj masi polimera [19].

Kao što je navedeno, zbog kiralnosti α ugljika u strukturi mliječne kiseline, odnosno zbog prisutnosti asimetričnog atoma ugljika, ciklički dimer mliječne kiseline, laktid, postoji u tri diastereoizomerne forme: $_{L}$-laktid, $_{D}$-laktid i *meso* laktid (Slika 19). Zbog toga, ovisno o formi laktida, tijekom polimerizacije otvaranjem prstena laktida mogu nastati tri različita polimera – poli($_{L}$-laktidna kiselina) ili PLLA, poli($_{D}$-laktidna kiselina) ili PDLA i poli($_{DL}$-laktidna kiselina) ili PDLLA koji se razlikuju po brzini degradacije, fizičkim i mehaničkim svojstvima [15]. Stereokemijski sastav PLA ima značajan utjecaj i na točku taljenja, stupanj kristalizacije te jačinu kristalizacije [20].

Zbog takvih strukturnih osobitosti, polimeri na osnovi mliječne kiseline pokazuju specifična svojstva u odnosu na ostale polimere. Dakle, toplinska, mehanička i svojstva biorazgradivosti ovise o odabiru i raspodjeli stereoizomera u polimernim lancima. Fizička i kemijska struktura polimera najviše utječu na razgradnju i biorazgradnju PLA.

PLLA može imati jako kristalnu strukturu zbog čega teže hidrolizira nego amorfni oblici polimera. PLLA se koristi u mnogim područjima, od biomedicinskih proizvoda (šavova, šipki, prevlaka, igli), umjetne kože i nosača lijekova do vlakana za pakiranje i odjeću, a može se koristiti za proizvodnju prozirnih filmova i ljepila.

Vrijeme degradacije PLLA je veće od PDLLA s obzirom da je za potpuni raspad PLLA potrebno gotovo dvije godine. Prisutnost CH_3 bočne skupine daje polimeru PLLA hidrofobno svojstvo i pruža steričke smetnje esterskoj grupi zbog čega se smanjuje brzina hidrolitičke degradacije PLLA u odnosu na ostale izomere polilaktida [15].

U Tablici 1 prikazana su fizička, mehanička i toplinska svojstva nekih komercijalno dostupnih polilaktida.

Tablica 1. Svojstva PLA [19]

	Nature Works PLA	Biomer L900
Fizička svojstva		
Maseni protok taljevine (g/10 min)	4,3 – 2,4	3 – 6
Gustoća (g/cm^3)	1,25	1,25
Zamućenje	2,2	
Indeks žutila	20 – 60	
Mehanička svojstva		
Rastezna čvrstoća pri popuštanju, (MPa)	53	70
Istezanje pri popuštanju (%)	10 – 100	2,4
Modul savijanja (MPa)	350 – 450	3600
Toplinska svojstva		
Postojanost oblika pri zagrijavanju (°C)	40 – 45, 135	
VICAT temperatura omekšavanja (°C)		56
Staklište (°C)	55 – 56	
Talište (°C)	120 – 170	

2.5.2.1 Toplinska svojstva PLA

Kao i ostali termoplastični polimeri, semikristalni PLA pokazuje temperaturu staklastog prijelaza, T_g, i temperaturu taljenja, T_m. Toplinsko ponašanje PLA u skladu je s ponašanjem termoplasta ili plastomera koje je opisano u poglavlju 2.2.1.1.

Polimerizcijom $_L$- i $_D$-laktida visoke optičke čistoće nastaju stereoregularni izotaktni polimeri, PLLA i PDLA. Zbog stereoregularne mikrostrukture lanaca to su semikristalni polimeri s kristalnošću oko 37 %, visokom temperaturom taljenja, T_m, oko 180 °C i staklištem između 55 – 80 °C [15]. Navodi se [19] da je temperatura taljenja PLLA između 173 – 178 °C. Čisti PLLA ili PDLA ima uravnoteženu temperaturu taljenja kristala na 207 °C, ali s obzirom na malu i nepravilnu kristalnost, neznatnu racemizaciju i nečistoće uobičajene temperature taljenja PLA su između 170 – 180 °C. Mješavina PLLA/PDLA u ekvimolarnom omjeru rezultira povećanjem temperature taljenja kristala (230 °C) i boljim mehaničkim svojstvima u odnosu na čiste polimere PLLA i PDLA [20].

Temperatura taljenja PLLA može se povisiti za 40 – 50 °C, a temperatura postojanosti oblika za oko 60 – 190 °C, kada se fizički miješa s PDLA. PLLA i PDLA tvore pravilne stereo komplekse uz povećanje kristalnosti [19].

S druge strane, polimerizacijom *meso* i $_{DL}$-laktida nastaje ataktičan polimer, PDLLA, koji je amorfan proziran materijal s nešto manjim rasponom staklišta, 50 – 60 °C. Točnije, PLLA ima temperaturu taljenja u rasponu od 170 – 183 °C i staklište u rasponu od 55 – 65 °C, a PDLLA ima T_g oko 59 °C.

Kopolimeri $_{L}$- i $_{DL}$-laktida pripremaju se kako bi se narušila kristalnost laktida i ubrzala degradacija [15].

Sposobnost kristalizacije PLA opada sa stereoregularnošću lanca i ispod 43 % optičke čistoće kristalizacija nije više moguća. PLA kristalizira veoma sporo, slično kao poli(etilen tereftalat), PET, a veća brzina kristalizacije čistog PLA može se postići u temperaturnom području 110 – 130 °C, što doprinosi sferolitnoj kristalnoj morfologiji. Dakle, PLA može kristalizirati sporim hlađenjem, temperiranjem iznad T_g, ili istezanjem [19].

Kristalnost čistog PLA mjeri se tehnikom razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC) koja je opisana u poglavlju 2.3.1. ovog rada. Određivanjem topline taljenja, ΔH_m, i topline kristalizacije, ΔH_c, stupanj kristalnosti, χ_c, čistog PLA određuje se prema formuli:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{93{,}1} \cdot 100 \tag{9}$$

gdje je 93,1 J/g konstanta vrijednosti entalpije taljenja, ΔH_{m0}, za 100 % kristalni PLLA ili PDLA [22].

Stupanj kristalnosti mješavina ili kompozita PLA se izračunava prema formuli:

$$\chi_c(\%) = \frac{1}{(1 - m_f)}\left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m0}}\right] \cdot 100 \tag{10}$$

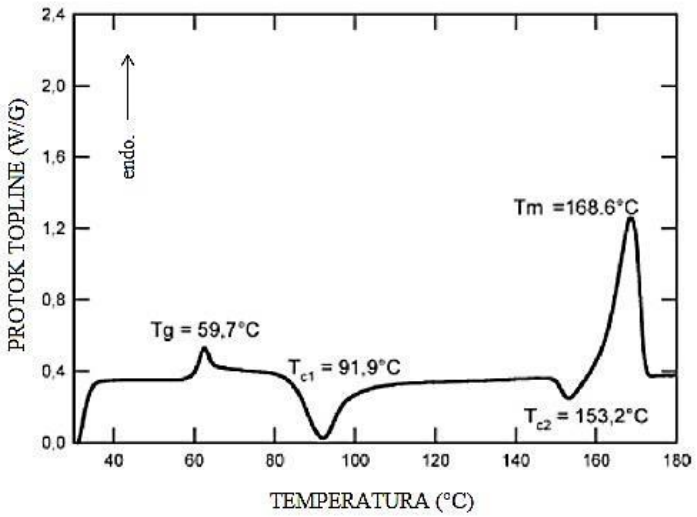
gdje je ΔH_m entalpija taljenja mješavine ili kompozita, ΔH_{cc} entalpija hladne kristalizacije, a 1-m_f udio frakcije PLA u mješavini ili kompozitu [23].

Također, stupanj kristalnosti mješavina ili kompozita određuje se i prema formuli:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0} \cdot (1 - W)} \cdot 100 \tag{11}$$

gdje je W maseni udio punila ili druge komponente [24].

Ovisno o kompoziciji optički aktivnih $_{L}$- i $_{D,L}$- enantiomera od kojih se obično sastoji komercijalni PLA, PLA može kristalizirati u tri forme (α, β, γ) [22]. α struktura je stabilnija i ima točku taljenja na višoj temperaturi, T_m = 185 °C, dok je β struktura manje stabilna i tali se na nižoj temperaturi, T_m = 175 °C [25].



Slika 20. DSC termogram PLA [26]

Slika 20 prikazuje karakterističan DSC termogram polilaktida (PLA) sa staklištem na 59,7 °C. Prvi signal hladne kristalizacije odgovara manje stabilnoj β strukturi na temperaturi 91,9 °C, a drugi, manji signal hladne kristalizacije odgovara stabilnijoj α strukturi na temperaturi 153,2 °C. Veliki signal taljenja javlja se na temperaturi 168,6 °C [26]. Dva signala kristalizacije odgovaraju dvjema kristalnim modifikacijama PLA, ovisno o tome kristalizira li PLA u ortorombskoj (*β*) ili pseudo – ortorombskoj strukturi (α) [27]. Prema formuli (9), oduzimanjem dvije entalpije kristalizacije od topline taljenja, dobiveno je da je stupanj kristalizacije PLA izrazito nizak, a iznosi χ_c =14,3 % [26].

2.5.2.2 Mehanička svojstva PLA

Mehanička svojstva PLA najviše ovise o molekulskoj masi, kristalnosti, načinu proizvodnje i uvjetima procesa proizvodnje. Povećanjem kristalnosti poboljšavaju se mehanička svojstva PLA, ali istovremeno dolazi do smanjenja brzine degradacije. Na sobnoj temperaturi PLA je krt, neovisno o stupnju kristalnosti. Svojstva koja pogoduju širokoj primjeni polilaktida su njegova visoka čvrstoća i krutost, no obzirom na to da ne zadovoljava svojstvo žilavosti i propusnosti plinova, velika je pažnja usmjerena na pripravu i primjenu mješavina PLA u kojima dolazi do poboljšanja potrebnih svojstava [19].

PLLA i PDLA imaju visoku vlačnu čvrstoću i malo istezanje, te visoki modul što ih čini pogodnima za korištenje u medicini kao ortopedskih fiksatora i šavova. PLLA ima sređeniju i kompaktniju strukturu zbog čega ima bolja mehanička svojstva i dulji životni

vijek. PDLLA ima nižu vlačnu čvrstoću, veće istezanje i mnogo brže vrijeme degradacije što ga čini prikladnijim kao nosača lijekova [15]. Savojna čvrstoća PLLA povećava se kako se povećava molekulska masa, ali vlačna čvrstoća ostaje ista. Kod PDLLA povećanjem molekulske mase vlačna i savojna čvrstoća blago rastu [15].

Povećanjem temperature taljenja ekvimolarnim miješanjem PLLA i PDLA dolazi i do porasta vlačne čvrstoće s 31 MPa za čisti PLLA na 50 MPa za smjesu PLLA/PDLA 1/1 [20].

U Tablici 2 uspoređena su neka mehanička svojstva PLA s PET i PS polimerima. PLA ima veći modul i krutost od PS, a u nekim slučajevima i od PET. Također, prekidno istezanje je uglavnom veće za PLA, kao i vlačna čvrstoća. Ova svojstva čine biorazgradivi PLA usporedivim za primjenu u odnosu na dva najrasprostranjenija konvencionalna polimera, PET i PS.

Tablica 2. Usporedba mehaničkih svojstava PLA s PS i PET [15]

	PLA	PET	PS
Modul (GPa)	3,8	2,8 – 4,1	3,2
Gustoća (kg/m^3)	1,26	1,40	1,05
Modul/Gustoća	2,80	1,71	
Povećanje krutosti (%)	38,78	-	-
Prekidno istezanje (%)	4 – 7	2,8 – 4,1	3
Vlačna čvrstoća (MPa)	59	57	45

2.5.3 Prednosti i nedostaci PLA

Zbog svoje biorazgradivosti, biokompatibilnosti, te visoke mehaničke čvrstoće i krutosti koja je usporediva s komercijalnim polimera kao što su polietilen i polistiren (Tablica 2) smatra se dobrom alternativom petrokemijskim polimerima s obzirom da se dobiva iz mliječne kiseline koja se može proizvesti mikrobiološkom fermentacijom iz poljoprivrednih sirovina, najčešće od sirovina bogatih ugljikohidratima [15,19].

Ova svojstva čine ga poželjnim polimernim materijalom u biomedicini i farmaceutskoj industriji gdje se koristi kao materijal za umetke u tijelu gdje se može resorbirati, kao zavoj za rane, umetak za fiksiranje kostiju i kao nosač lijekova. Također, koristi se u okolišu kao ekološki prihvatljiva plastika, iako je ta primjena još uvijek ograničena i još se uvijek istražuje zbog visoke cijene ovog materijala i spore degradacije u odnosu na akumulaciju plastičnog otpada [15].

Osim što se dobiva iz obnovljivih izvora moguće ga je reciklirati i kompostabilan je. Također, njegova proizvodnja zahtjeva potrošnju CO_2. Zbog ovih karakteristika PLA se smatra održivim i ekološki prihvatljivim polimerom. Također, s aspekta primjene u biomedicini, važna karakteristika PLA je njegova biokompatibilnost. Dakle, produkti razgradnje PLA nisu otrovni i ne utječu na zacjeljivanje tkiva. Kada se ugrađuje u živi organizam, PLA hidrolizira do α – hidroksilne kiseline te ga je FDA (engl. *Food and Drug Administration*) odobrila za korištenje za izravan kontakt s biološkim fluidima u tijelu. Također, PLA ima bolju toplinsku preradivost od ostalih biopolimera, kao što su polihidroksialkanoati (PHA), poli(etilen glikol) (PEG), poli(ε – kaprolakton) (PCL). Za proizvodnju PLA potrebno je 25 do 55 % manje energije nego za polimere na osnovi petrokemikalija što znači da PLA štedi energiju.

Unatoč tome što je PLA ekološki prihvatljiv biopolimer s odličnim svojstvima bikompatibilnosti, obradivosti i manjom potrošnjom energije, postoji nekoliko nedostataka koje sprječavaju ovaj polimer da se koristi u nekim područjima. Najčešće su ti nedostaci loša mehanička svojstva.

PLA je izrazito krt i lomljiv materijal s prekidnim istezanjem manjim od 10 %. S druge strane, njegova udarna čvrstoća i modul elastičnosti su usporedivi s PET materijalom. No, loše svojstvo žilavosti onemogućuje korištenje ovog materijala kada je potrebna plastična deformacija kod većih naprezanja (primjerice za vijke i u medicini za obloge za fiksiranje). Vrlo spora degradacija PLA uvjetuje njegovu primjenu u biomedicini, a brzina degradacije ovisi o kristalnosti, molekulskoj masi, raspodjeli molekulske mase, morfologiji, o brzini difuzije vode u polimer i o sadržaju stereoizomera.

Zbog velike hidrofobnosti, PLA može u kontaktu s biološkim fluidima izazvati upalnu reakciju kada se ugrađuje u živi organizam. S obzirom da je PLA kemijski inertan zbog odsustva reaktivnih bočnih skupina, čak i sama modifikacija PLA postaje pravi izazov [20].

Uspješna primjena PLA u svakodnevne i biomedicinske svrhe ne ovisi samo o dobrim mehaničkim svojstvima polimera, kako bi se mogao uspoređivati s konvencionalnom plastikom, već i o površinskim svojstvima (hidrofilnost, hrapavost površine i reaktivnost). Modifikacijom unutrašnjosti, polilaktidu se poboljšava žilavost i brzina degradacije, dok se modifikacijom površine kontroliraju svojstva hidrofilnosti, hrapavosti i uvode se reaktivne skupine što je ključno za primjenu u biomedicini [20].

2.5.4 Modifikacije PLA

Kako bi se poboljšali ili uklonili navedeni nedostaci PLA postoje mnoge strategije, od kojih najčešće podrazumijevaju dodavanje plastifikatora (poglavlje 2.2.2.1.), kopolimerizaciju ili miješanje u talini s drugim fleksibilnim polimerima ili elastomerima. Zamješavanje u talini je najekonomičniji proces te se najčešće primjenjuje u industriji.

Najveći nedostatak PLA kao materijala za svakodnevnu upotrebu je loše svojstvo istezljivosti, odnosno duktilnosti i spora degradacija. Kako bi se poboljšala mehanička svojstva, u prvom redu svojstvo žilavosti, degradacija, preradivost i kristalnost PLA postoji nekoliko metoda modifikacije unutrašnjosti PLA.

Kao što je opisano u poglavlju 2.5.2. svojstva PLA mogu se kontrolirati stereokemijskom strukturom PLA, miješanjem različitih stereoizomera čime se kontroliraju toplinska i mehanička svojstva. Također, uz stereokemijsku kontrolu, na svojstva PLA utječe način obrade, odnosno prerade PLA. Ovaj način kontrole svojstava provodi se bez izmjene kemijske strukture PLA i bez uvođenja aditiva. Još neki važni postupci modifikacije unutrašnjih svojstava PLA navedeni su u nastavku [20].

2.5.4.1 Kopolimerizacija

PLA može kopolimerizirati s ostalim poliesterima ili drugim monomerima na dva načina. Prvi način uključuje polikondenzaciju mliječne kiseline s drugim monomerom pri čemu se dobivaju kopolimeri male molekulske mase. Drugi način uključuje polimerizaciju laktida otvaranjem prstena s cikličkim monomerima kao što su glikolid, ε – kaprolakton, δ – valerolakton, trimetil karbonat i slični, ili s linearnim monomerima kao što je etilen glikol. Na ovaj način dobivaju se kopolimeri visoke molekulske mase.

Polikondenzacijska kopolimerizacija može se ostvariti kopolimerizacijom kiselinskih i hidroksilnih grupa prisutnih u mliječnoj kiselini. Najveća prednost ovakvog načina kopolimerizacije je kontrola nastajanja krajnjih grupa u polimeru. Mliječna kiselina je kondenzacijski kopolimerizirana s diolima i dikiselinama pri čemu dobiveni kopolimer ima ili hidroksi ili kiselinsku krajnju grupu i određenu molekulsku masu. Dobiveni prepolimeri niske molekulske mase mogu dalje polimerizirati tako da tvore biorazgradive poliestere visoke molekulske mase korištenjem molekula koje produljuju lanac kao što su diizocijan ili bis(amino – eter).

Kopolimerizacija otvaranjem prstena (ROC) $_L$-laktida je često korišten način za sintezu PLA kopolimera, inicirana hidroksilnim grupama kao što su alkoholi ili polioli. Ovaj način se često koristi zbog mogućnosti kontrole kemijske strukture i dobivanja kopolimera željenih svojstava [20].

2.5.4.2 Mješavine i kompoziti

Miješanje je najčešće korištena metoda za poboljšanje mehaničkih svojstava PLA. PLA se miješa s raznim plastifikatorima i polimerima (biorazgradivim i nebiorazgradivim) kako bi se ostvarila željena mehanička svojstva. Miješanjem biorazgradivih polimera iz obnovljivih ili neobnovljivih izvora ponajprije se smanjuje ukupna cijena PLA, uz poboljšanje svojstava i brzine degradacije. Često se biorazgradiv polimer, kao što je PLA miješa s termoplastičnim smolama. Miješanje mora rezultirati finom disperzijom kako ne bi nakon raspada biorazgradivog dijela, preostali termoplastični dio kontaminirao okolinu u kojoj se nalazi [15,20].

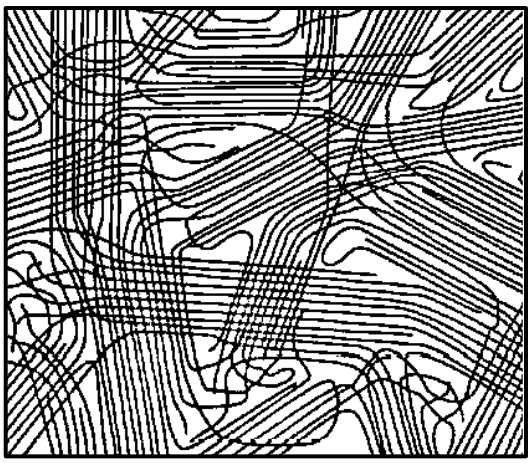
PLA je staklast polimer s malim prekidnim istezanjem (< 10 %) i zato se koriste različiti biorazgradivi i nebiorazgradivi plastifikatori koji osim povećanja duktilnosti, smanjuju staklište i poboljšavaju preradivost. Poboljšanje ovih svojstava postiže se kontrolom molekulske mase, polarnosti i krajnjih skupina plastifikatora koji se koristi za određeni polimer. PLA se često plastificira laktidom, mliječnom kiselinom, glicerolom, citratnim esterom iz citratne kiseline i slično [20].

Postoje mnoga istraživanja na temu mješavina PLA i drugih birazgradivih polimera. Na ovaj način mogu se poboljšati svojstva PLA bez narušavanja biorazgradivosti. PLA se miješa i s nebiorazgradivim polimerima. U raznim istraživanjima PLA je miješan s polietilenom niske gustoće (PE-LD), poli(vinil acetatom) (PVAc), poli(metil metakrilatom) (PMMA) i s akrilonitril – butadien – stiren terpolimerom (ABS).
Još jedan značajan način poboljšana mehaničkih svojstava PLA je uvođenje organskih i/ili anorganskih punila u matricu PLA čime nastaju kompoziti. Često korištena punila su glina, $\beta - Ca(PO_3)_2$, metalni oksidi, kao što su aluminij i titan. Također, koriste se ugljična vlakna i nanopunila $CaCO_3$ (NPCC) [20].

2.6 Polietilen (PE)

Polietilen (PE) je jedan od prvih sintetiziranih polimera, a danas se svakodnevno upotrebljava, najviše u obliku filmova i folija (vrećice), kao ambalažni materijal, cijevi, dječje igračke i mnogi drugi proizvodi. Polietilen ima najjednostavniju strukturu od svih polimera te se smatra najjednostavnijim poliugljikovodikom, a prema odnosu struktura – svojstvo spada u skupinu termoplasta. To je žilav materijal, voskastog izgleda i nepotpune prozirnosti s velikim modulom elastičnosti [1,3]. PE je vinilni polimer koji se dobiva iz monomera etilena, a etilen se dobiva rafinacijom nafte u petrokemijskoj industriji te se zbog toga ovaj polimer svrstava u tradicionalne polimere na osnovi petrokemikalija. Molekula polietilena je dugačak lanac ugljikovih atoma koji imaju na sebe vezana po dva vodikova atoma. Ponekad je strukturna formula nešto složenija, kada su umjesto vodika na ugljikove atome vezane neke druge skupine [3].

Industrijski se proizvodi polimerizacijom etilena radikalskim mehanizmom, a laboratorijski se može dobiti i od diazometana, CH_2N_2. Zbog jednostavne strukture makromolekula lagano kristalizira [1].



Slika 21. Nadmolekulska semikristalna struktura PE [1]

Nadmolekulska struktura komercijalnog polietilena je kristalasta (Slika 21), što znači da se izmjenjuju kristalna i amorfna područja, a o stupnju kristalne faze u strukturi polietilena ovisit će konačna svojstva materijala, kao i o veličini i raspodjeli molekulskih masa. Sposobnost prerade polietilena smanjuje se porastom prosječne molekulske mase.

Zbog semikristalne strukture gustoća komercijalno dostupnih polietilena kreće se u rasponu 0,910 – 0,980 g/cm^3, uz stupanj kristalnosti u rasponu 40 – 90 %. Stupanj

kristalnosti prije svega ovisi o građi makromolekula. Na linearnim polietilenskim makromolekulama postoji određen broj bočnih skupina različitih duljina. Kratkolančanu granatost uzrokuju butilne, metilne, etilne i vinilne skupine. Mjera za granatost makromolekula polietilena je određena brojem metilnih skupina na 1000 ugljikovih atoma glavnog lanca. Bočne skupine onemogućuju gusto slaganje lanaca, a time onemogućuju i visoke stupnjeve kristalnosti što znači da se povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti polietilena, kao i gustoća. Kod polimerizacije radikalskim mehanizmom nastaju makromolekule granate strukture, a kod polimerizacije uz stereospecifične inicijatore nastaju makromolekule s manjim brojem grana [1].

U Tablici 3 navedena je podjela polietilena s obzirom na razgranatost, odnosno stupanj kristalnosti koji je izravno proporcionalan gustoći, a s obzirom da se gustoća može vrlo jednostavno mjeriti svojstva PE se određuju na temelju gustoće.

Tablica 3. Podjela polietilena prema strukturi (gustoći) [1]

Naziv	Kratica	Gustoća, g/cm^3
Polietilen visoke gustoće	PE-HD	0,941 – 0,960
Polietilen srednje gustoće	PE-MD	0,926 – 0,940
Polietilen niske gustoće	PE-LD	0,910 – 0,925
Linearni polietilen niske gustoće	PE-LLD	0,925 – 0,940
Polietilen vrlo niske gustoće	PE-VLD	< 0,910

Važno je napomenuti da se povećanjem gustoće povećava talište, a većina mehaničkih svojstava se poboljšava. Modul elastičnosti, odnosno krutost, vlačna čvrstoća i tvrdoća, prekidno istezanje, otpor prema puzanju i kemijska postojanost rastu, a žilavost, odnosno fleksibilnost i prozirnost se smanjuju [1].

Najveći nedostatak polietilena kao materijala je njegovo svojstvo trajnosti kada postaje otpad, a ujedno je to i njegova najveća prednost kada se komercijalno koristi kao ambalažni materijal, ali i u ostalim područjima. Plastika otporna na razgradnju kada se nađe u prirodi kao otpadni materijal postaje sve veći problem, a alternativne metode odlaganja takvog materijala su ograničavajuće. Tako, spaljivanje takve plastike uzrokuje zagađenje zraka, a zadovoljavajuća odlagališta imaju svoje ograničene kapacitete koji se polako popunjuju. Danas je ekološki prihvatljivo jedino recikliranje, ali ovaj postupak je izrazito skup i ne omogućuje zbrinjavanje velike količine plastike od jednom.

Biorazgradiva plastika opisana je u prethodnom poglavlju, ali još nije došlo do potpune zamjene tradicionalne plastike biorazgradivom, kako zbog visoke cijene, ali i zbog nedostataka biorazgradive plastike koja ne može zadovoljiti sva svojstva koja ima

tradicionalna plastika. Stoga, najbolje je tradicionalnu plastiku učiniti biorazgradivom određenim postupcima [15].

Osim petrokemijskog polietilena sve više se proizvodi polietilen na bioosnovi s istim kemijskim, fizičkim i mehaničkim svojstvima. Također, polietilen na bioosnovi nije biorazgradiv, a pogodan je za mehaničko recikliranje. Zbog svojih svojstava koja su jednaka petrokemijskom polietilenu moguće prenamijeniti petrokemijsku proizvodnju PE u onu za proizvodnju PE na bioosnovi s obzirom da se za preradu PE mogu primjenjivati isti strojevi kao i za petrokemijski PE. Polietilen na bioosnovi može se proizvesti od šećerne trske ili od kukuruznog škroba, pšenice ili drugih žitarica. Sok dobiven mljevenjem šećerne trske ima oko 12 % saharoze i fermentira se u etanol bez prisustva kisika. Dobiveni etanol se destilira te se dobiva hidroetanol koji se dehidrira pri visokim temperaturama uz katalizatore kako bi se dobio etilen, monomer za proizvodnju polietilena. Ovaj postupak proizvodnje polietilena je pogodan uslijed porasta cijene nafte i smanjenja izvora nafte za proizvodnju polietilena na osnovi petrokemikalija [28].

Od polietilena različitih gustoća navedenih u Tablici 3 komercijalno vrlo važni materijali koji se proizvode u velikim količinama su PE-LD i PE-HD koji se značajno razlikuju po svojim mehaničkim i ostalim svojstvima.

U ovom radu, PE-LD i PE-HD su korišteni kao druge komponente u mješavinama s PLA pri čemu su dobivene mješavine različitih omjera kojima su ispitivana mehanička i toplinska svojstva te morfologija.

2.6.1 Polietilen niske gustoće (PE-LD)

Polietilen niske gustoće (PE-LD) ima jako razgranatu strukturu što uzrokuje nisku gustoću ovog materijala (Tablica 3) te se naziva razgranati polietilen [3]. Velika razgranatost posljedica je nastajanja PE-LD radikalskim mehanizmom, lančanom polimerizacijom monomera etilena [1]. Stupanj razgranatosti kreće se u rasponu 7,3 – 33 metilne grupe na 1000 ugljikovih atoma u lancu, a stupanj kristalnosti iznosi 28,8 – 60 % [29].

Kako bi se ubrzala izrazito egzotermna reakcija polimerizacije etilena mehanizmom slobodnih radikala potrebni su visoki tlakovi (100 – 300 MPa) i visoke temperature (150 – 300 °C), te prisustvo inicijatora kao što su organski peroksidi, azospojevi i elementarni kisik. Proces visokotlačne proizvodnje polietilena niske gustoće provodi se u nekoliko glavnih stupnjeva. Najprije se čisti etilen stlačuje do radnog tlaka, zatim se dozira jedan od spomenutih inicijatora, smjesa se zagrijava na oko 200 °C. Na kraju, dobiveni

polimer se odvaja od neproreagiranog etilena te slijedi granuliranje i homogeniziranje polimera [1].

Talište polietilena niske gustoće je oko 112 °C, ali mu je temperatura uporabe ograničena na 85 – 87 °C zbog toga što na tim temperaturama dolazi do omekšavanja materijala. Temperatura kristalizacije je između 96 i 100 °C, a temperatura staklastog prijelaza je izrazito niska i kreće se u rasponu od -103 do -130 °C. Do lomljenja materijala dolazi na temperaturama između -34 i -60 °C [29].

PE-LD je mekan, iznimno žilav i fleksibilan materijal (poglavlje 2.1.3. Slika 4) te je zato jedan od najčešće upotrebljavanih polimernih materijala.

2.6.2 Polietilen visoke gustoće (PE-HD)

Polietilen visoke gustoće (PE-HD) u svojoj strukturi ne sadrži grane na osnovnom polimernom lancu te se naziva linearni polietilen i ima veliku gustoću u odnosu na PE-LD (Tablica 3). Zbog toga je PE-HD jači od PE-LD, ali ga je teže sintetizirati i skuplji je. Dobiva se na složeniji način Ziegler – Natta polimerizacijom te ga nije moguće sintetizirati na druge načine. Tako dobiveni polietilen ima pravilnu strukturnu građu s visokim stupnjem kristalnosti i malim udjelom amorfne faze [3]. Stupanj razgranatosti iznosi 5 CH_3 skupine na 1000 C atoma u osnovnom lancu, a stupanj kristalnosti je u rasponu od 60 – 90 %.

Polietilen visoke gustoće ima veće talište od PE-LD, a kreće se u rasponu 125 – 135 °C, a razgrađuje se na temperaturama većim od 250 °C. PE-HD kristalizira na višim temperaturama nego PE-LD, 114 – 120 °C, a temperatura staklastog prijelaza je između -118 i -133 °C. Do lomljenja materijala dolazi na temperaturama između -20 i -76,1 °C [30].

PE-HD je najtvrđi i najnefleksibilniji tip polietilena, a s obzirom na polietilen niske gustoće krutost, prekidna čvrstoća i elastičnost su značajno veće zbog većeg udjela kristalne faze, odnosno zbog izostanka razgranatih bočnih skupina na osnovnom makromolekulnom lancu što omogućuje gušće slaganje lančanih segmenata, a žilavost se smanjuje [1].

2.7 Kalcijev karbonat ($CaCO_3$)

Kalcijev karbonat se koristi kao aditiv ili modifikator u papiru, bojama, plastici, tinti, adhezivima i u farmaceuticima [31]. Najviše se koristi u industriji celuloze i papira kao

punilo za papir i kao premaz kako bi se postigla neprozirnost, velika sjajnost i kako bi se poboljšao proces tiskanja zbog dobre osjetljivosti na tintu [32]. Kalcijev karbonat je anorganski, jeftin i ne toksičan aditiv koji se koristi kao punilo u polimernim kompozitima kako bi poboljšao svojstva materijala [33]. Poznato je da se mineralna punila često uvode u termoplastične polimere kako bi im se promijenila toplinska i mehanička svojstva. Više od 80 % punila koja se koriste za termoplaste su na osnovi minerala kalcijeva karbonata [34]. No, može se koristiti kao punilo za sve vrste polimera u velikim udjelima zbog svoje dostupnosti i niske cijene [35]. Očekuje se da će čestice kalcijeva karbonata modificirati viskoznost polimerne taline kojoj se dodaje. Zbog dobre toplinske provodnosti homogenizira talinu i fino se dispergira u polimernoj matrici [31].

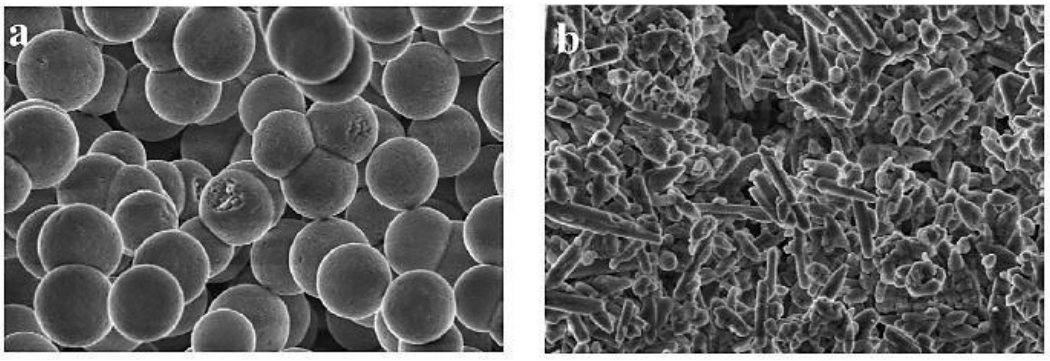
Kalcijev karbonat (vapnenac) se može naći u prirodi u obliku nekoliko minerala. Može kristalizirati u širokom spektru različitih morfologija, što ga čini svestranim za korištenje u raznim područjima. Produkt kontrolirane sinteze čime se dobiva željena morfologija i veličina čestica zove se precipitirani kalcijev karbonat (engl. *precipitated calcium carbonate* – PCC). PCC ima veću čistoću od prirodnog (vapnenac) ili mljevenog kalcijevog karbonata (engl. *ground calcium carbonate* – GCC) s obzirom da se nečistoće uklanjaju u procesu proizvodnje. Najvažniji kristalni oblici u kojima $CaCO_3$ postoji su romboedarski kalcit, skalanoedarski kalcit i ortorombski igličasti aragonit (Slika 8, poglavlje 2.2.2.3.). Za proizvodnju PCC koristi se vapnenac, a uvjet je da ima mali udio magnezija i željeza s obzirom da imaju negativan utjecaj na konačna svojstva proizvoda. Udio željeza u PCC trebao bi biti manji oko 0,1 % za komercijalnu upotrebu. U 2002. godini potrošnja PCC iznosila je oko 6 Mt, od čega je papirna industrija odgovorna za potrošnju 4 Mt [32].

PCC se može proizvesti na tri različita načina. Najčešće korišten proces proizvodnje je proces rekarbonizacije zbog toga što se koristi jeftina sirovina. To je proces u kojem se prirodni kalcijev karbonat (vapnenac) raspada na kalcijev oksid (vapno) i ugljični dioksid. Kalcijev oksid s vodom formira kalcijev hidroksid koji u reakciji s ugljičnim dioksidom daje čisti, sintetski precipitirani kalcijev karbonat [31]. Veličina čestica, raspodjela veličina, oblik čestica i površinska svojstva čestica kalcijeva karbonata mogu se grubo kontrolirati temperaturom reakcije, parcijalnim tlakom CO_2, protokom CO_2, koncentracijom vapna i brzinom miješalice u reaktoru [32].

Sve više se istražuju polimerni kompoziti s punilima nanodimenzija. Punila nanodimenzija imaju veću specifičnu površinu u odnosu na tradicionalna punila mikrodimenzija. To može utjecati na značajna poboljšanja mehaničkih,

toplinsko – mehaničkih i barijernih svojstava materijala, bez značajnih promjena ostalih važnih svojstava kao što su gustoća, preradivost, transparentnost, zbog manje količine potrebnog nanopunila kako bi se postigla poboljšanja. No, vrlo je teško postići dobru disperziju punila nanoveličine u polimeru [36].

PCC se može proizvesti u sve tri kristalne modifikacije $CaCO_3$ i u različitim veličinama i s različitim oblicima čestica, pločastim ili igličastim, no kalcitni oblik s romboedarskom ćelijom i pravilnim oblikom nalazi veću komercijalnu primjenu u polimerima [35]. PCC dobiven na opisani tradicionalni način sadrži različite kristalne polimorfe s anizotropnim, izduljenim česticama. Čestice su obično aglomerirane i nije moguće kontrolirati raspodjelu veličina. Zato se provodi nova metoda proizvodnje amorfnog kalcijeva karbonata (ACC) koji ima izotropne, sferične čestice. Proizvodi se u otopini kako bi se izbjegla mjesta nukleacije na međupovršini plin – tekućina kao tijekom proizvodnje PCC, čime se sprječava aglomeracija. Nesređena struktura ACC može se lagano rasporediti u bilo koji oblik i ima veću topljivost od PCC što ga čini pogodnim međuproduktom konačnog kristalnog materijala [31].



Slika 22. SEM mikrografije a) DACC 20-30 i b) Precarb 400 PCC

Na Slici 22 nalaze se SEM mikrografije dva različita kalcijeva karbonata s obzirom na način proizvodnje što utječe na strukturu. Slika 22 a prikazuje amorfni kalcijev karbonat (ACC) koji je dobiven reakcijom 20 mM $CaCl_2$ i 30 mM NaOH i koji je sušen zračnim ventilatorom 6 h na 200 °C kako bi mu se uklonila voda iz strukture te je dobiven osušeni amorfni kalcijev karbonat (DACC 20-30). Na taj način voda je uklonjena bez utjecaja na veličinu i oblik čestica, a ACC je djelomično kristalizirao kako bi se dobio kalcit. Slika 22 b prikazuje komercijalno dostupan kristalni kalcijev karbonat PCC komercijalnog naziva SCHAEFER PRECARB® 400 (Precarb 400), isti onaj koji je korišten kao punilo u

ovom radu. Primjećuje se značajna razlika u oblicima čestica. Čestice DACC 20-30 su pravilne i sferične, dok su čestice Precarb 400 uglavnom igličaste [31].

2.8 Aditivna proizvodna tehnologija (3D tiskanje)

3D tiskanje (engl. *3D printing*) definira se kao proces udružene izrade trodimenzionalnog čvrstog objekta iz digitalnog modela. Još se stručno naziva i aditivna proizvodna tehnologija (engl. *Additive Manufacturing* – AM) ili brza izrada prototipa (engl. *Rapid Prototyping* – RP). To je način brze izrade prototipa pri čemu se fizički predmet stvara ili „ispisuje“ direktno iz računalnog 3D modela. Specifično za ovu tehnologiju je da se fizički predmet tijekom procesa izrađuje dodavanjem materijala sloj po sloj. Prednost u odnosu na tradicionalne mehaničke tehnike je u tome što se ne mora oduzimati višak materijala mljevenjem, bušenjem, rezanjem, glodanjem i slično, već se na temelju izrađenog 3D modela direktno dobiva željeni predmet. To prvenstveno znači da ovom metodom dolazi do značajne uštede materijala [37,38,39].

Najčešći i najprepoznatljiviji postupak 3D tiskanja je istiskivanje termoplastičnog materijala, a najpopularnije ime tog postupka je taloženje rastaljenog materijala (engl. *Fused Deposition Modeling* – FDM) koji je razvilo društvo Stratasys ranih 1990-ih, a danas se primjenjuje na industrijskoj razini. Jeftiniji 3D pisači, koji su se pojavili 2009. godine koriste sličan postupak koji se naziva proizvodnja slobodne forme (engl. *Fused Filament Fabrication* – FFF), no Stratasys još uvijek drži patente nad ovim postupkom [38]. Termoplastični materijali koji se koriste imaju talište ispod 300 °C, a najčešći materijali su ABS, PLA i PE-HD. Najčešće korišteni polimerni materijali kao punila, odnosno filametni (engl. *filament*), za 3D pisače su termoplastični materijali, čija je ovisnost strukture o ponašanju opisana u poglavlju 2.2.1.1. Dakle, oni zagrijavanjem na visoke temperature iznad staklišta postaju mekani i fleksibilni zbog slabljenja intermolekulnih sila, a hlađenjem materijal ponovno prelazi u čvrsto stanje.

ABS je prikladan kao filament zbog svoje izdržljivosti, blage fleksibilnosti, visoke čvrstoće, visoke temperature staklastog prijelaza, otpornosti na udar i veoma dobre otpornosti na toplinu. Tiskanje s ABS obično se provodi istiskivanjem kroz vruću brizgalicu i sa zagrijanom podlogom na višim temperaturama.

PLA je materijal s kojim je najlakše raditi tijekom tiskanja obzirom da je veoma tvrd, ali i biorazgradiv, no hlađenjem postaje blago lomljiv. Obično se ekstrudira na temperaturama 160 – 220 °C i tiska se pri velikim brzinama. Nije nužna vruća podlogu za

tiskanje, ali grijanje podloge na oko 60 °C može poboljšati kvalitetu tiskanja. Također, poželjno je dodati ventilator kako bi se ubrzao proces hlađenja s obzirom da se PLA veoma sporo hladi. Takvi 3D objekti od PLA mogu se koristiti u medicini kao umetci s obzirom da PLA ima sposobnost degradirati do laktidne kiseline u tijelu.

PE-HD ima visoku tlačnu i vlačnu čvrstoću, visoku krutost i temperaturu taljenja, kao i visoku kristalnost u odnosu na ostale polietilene. Također, ima veliku otpornost na udar u odnosu na ostale termoplaste i lako se obrađuje. Tvrd je i neproziran, a fleksibilnost mu ovisi o procesu proizvodnje, te ima veliku toplinsku otpornost. Zbog svega toga može se koristiti kao potencijalni materijal za 3D pisače ili se miješati s drugim potencijalnim materijalima [37].

Pripremljeni čisti polimeri PLA, PE-LD i PE-HD, mješavine PLA/PE-LD i PLA/PE-HD različitih omjera, te pripremljeni nanokompoziti s $CaCO_3$ za potrebe ovog eksperimenta nakon izlaska iz ekstrudera služe kao potencijalni filamenti za 3D pisač.

3 Eksperimentalni dio

3.1 Materijali

3.1.1 Polilaktid (PLA)

U ovom radu korišten je polilaktid (PLA) proizvođača *NatureWorks LLC,* USA naziva Ingeo™ Biopolymer 3251D. Prema podacima proizvođača gustoća polimera je 1,210 – 1,430 g/cm^3, staklište je između 55 i 60 °C, a talište 155 – 170 °C. Polimer dolazi u obliku granula.

3.1.2 Polietilen niske gustoće (PE-LD)

Za pripravu mješavina korišten je polietilen niske gustoće (PE-LD) naziva DOW™ LDPE 780E proizvođača *The Dow Chemical Company*. U podacima proizvođača navedeno je kako je gustoća polimera 0,926 g/cm^3, staklište je na -125 °C, a talište između 112 i 113 °C. Polimer dolazi u obliku granula.

3.1.3 Polietilen visoke gustoće (PE-HD)

Za pripravu mješavina korišten je i polietilen visoke gustoće (PE-HD) naziva 2004 TN 52 proizvođača *Total Petrochemicals*. Prema podacima proizvođača, gustoća je 0,952 g/cm^3, a talište 131 °C. Također, polimer dolazi u obliku granula.

3.1.4 Kalcijev karbonat ($CaCO_3$)

Za pripremu punjenih mješavina korišteno je standardno nanopunilo precipitirani kalcijev karbonat (PCC) proizvođača *Schaefer Kalk GmbH & Co. KG* naziva Precarb 400. Specifična površina punila je 8 m^2/g, a nasipna gustoća 200 – 600 g/L.

3.2 Priprava inicijalnih mješavina

Čiste komponente PLA, PE-LD i PE-HD i inicijalne mješavine PLA/PE-LD i PLA/PE-HD pripravljene su ekstruzijom u dvopužnom ekstruderu Rondol 21 mm LAB TWIN prikazanom na Slici 23. Ukupna masa smjese svakog uzorka bila je 150 g, a maseni

sastavi pripremljenih mješavina prikazani su u Tablicama 4 i 5. Zatim su odabrani uzorci (Tablica 6 i 7) pripremljeni na isti način na višoj temperaturi.



Slika 23. Rondol ekstruder 21 mm LAB TWIN

Nakon zamješavanja uzorci su u granulatoru isjeckani u sitne granule koje su kasnije prešane u hidrauličkoj preši. Ispitna tijela za mehanička i toplinska ispitivanja, debljine 1 mm, priređena su prešanjem na hidrauličkoj preši Dake model 44-226 (Slika 24 a) uz predgrijavanje 3 minute te grijanje 5 minuta na temperaturi 190 °C i tlaku 11 MPa.

Nakon grijanja ispitna tijela su hlađena na sobnu temperaturi u preši za hlađenje (Slika 24 b).



a) b)

Slika 24. a) Hidraulička preša Dake 44-226 b) preša za hlađenje

3.2.1 Priprava inicijalnih mješavina PLA/PE-LD

Tablica 4. Maseni sastavi inicijalnih mješavina PLA/PE-LD

PLA, %	PE-LD, %
100	0
95	5
90	10
50	50
10	90
5	95

Uvjeti ekstrudiranja su sljedeći:

Temperatura zone punjenja: 150 °C

Temperatura ostalih zona: 160 °C

Brzina vrtnje: 50 o/min

Tlak dize: 10 – 20 bar

Okretni moment: 20 – 50 % maks.

Tablica 5. Maseni sastavi inicijalnih mješavina pripravljenih na većoj temperaturi

PLA, %	PE-LD, %
95	5
90	10

Uvjeti ekstrudiranja su sljedeći:

Temperatura zone punjenja: 160 °C

Temperatura ostalih zona: 180 °C

Brzina vrtnje: 50 o/min

Tlak dize: 5 – 20 bar

Okretni moment: 10 – 40 % maks.

3.2.2 Priprava inicijalnih mješavina PLA/PE-HD

Tablica 6. Maseni sastavi inicijalnih mješavina PLA/PE-HD

PLA, %	PE-HD, %
100	0
95	5
90	10
50	50
10	90
5	95

Uvjeti ekstrudiranja su sljedeći:

Temperatura zone punjenja: 150 °C

Temperatura ostalih zona: 160 °C

Brzina vrtnje: 50 o/min

Tlak dize: 50 – 70 bar

Okretni moment: 40 – 60 % maks.

Tablica 7. Maseni sastavi inicijalnih mješavina pripravljenih na većoj temperaturi

PLA, %	PE-HD, %
95	5
90	10

Uvjeti ekstrudiranja su sljedeći:

Temperatura zone punjenja: 160 °C

Temperatura ostalih zona: 180 °C

Brzina vrtnje: 50 o/min

Tlak dize: 10 – 30 bar

Okretni moment: 20 – 40 % maks.

3.3 Priprava punjenih mješavina

Punjene mješavine pripravljene su na isti način kao i inicijalne mješavine, kao što je opisano u poglavlju 3.2. Korišteno je nanopunilo, kalcijev karbonat, $CaCO_3$. Sastavi punjenih mješavina prikazani su u Tablici 8 i 9.

3.3.1 Priprava punjenih mješavina PLA/PE-LD/$CaCO_3$

Tablica 8. Maseni sastavi punjenih mješavina PLA/PE-LD/$CaCO_3$

PLA/PE-LD + 5 % $CaCO_3$	PLA, %	PE-LD, %	$CaCO_3$, %
95/5	90,5	4,5	5,0
90/10	85,5	9,5	5,0

Uvjeti ekstrudiranja su sljedeći:

Temperatura zone punjenja: 160 °C

Temperatura ostalih zona: 180 °C

Brzina vrtnje: 50 o/min

Tlak dize: 5 – 10 bar

Okretni moment: 10 – 40 % maks.

3.3.2 Priprava punjenih mješavina PLA/PE-HD/$CaCO_3$

Tablica 9. Maseni sastavi punjenih mješavina PLA/PE-HD/$CaCO_3$

PLA/PE-HD + 5 % $CaCO_3$	PLA, %	PE-HD, %	$CaCO_3$, %
95/5	90,5	4,5	5,0
90/10	85,5	9,5	5,0

Uvjeti ekstrudiranja su sljedeći:

Temperatura zone punjenja: 160 °C

Temperatura ostalih zona: 180 °C

Brzina vrtnje: 50 o/min

Tlak dize: 5 – 20 bar

Okretni moment: 20 – 40 % maks.

3.4 Karakterizacija

Nakon što su uzorci pripremljeni, ispitana su mehanička svojstva svih uzoraka, te toplinska svojstva i morfologija odabranih uzoraka. Mehanička svojstva određena su rasteznim ispitivanjem i ispitivanjem udarne žilavosti po Izodu. Toplinska svojstva

odabranih uzoraka određena su tehnikom razlikovne pretražne kalorimetrije, a morfologija je praćena tehnikom pretražne elektronske mikroskopije.

3.4.1 Rastezno ispitivanje

Rastezno ispitivanje provedeno je na mehaničkoj kidalici Zwick 1445 (Slika 25) pri brzini istezanja od 10 mm/min i razmaku čeljusti 50 mm i 30 mm za uzorke polietilena. Prije samog ispitivanja uzorci su izrezani na epruvete širine oko 1 cm, i u obliku vesla, te je mikrometarskim vijkom izmjerena njihova debljina koja je iznosila oko 1 mm.
Kao rezultati ovog ispitivanja dobivene su vrijednosti za Youngov modul (E), prekidnu čvrstoću (σ_b), prekidno istezanje (ε_b), rad loma (W) te za naprezanje (σ_y) i istezanje kod popuštanja (ε_y).



Slika 25. Mehanička kidalica Zwick 1445

3.4.2 Ispitivanje udarne žilavosti po Izodu

Udarna žilavost inicijalnih mješavina i nanokompozita ispitana je na uređaju za određivanje udarne žilavosti (Slika 26), prema normi ISO 180-2000 [50].



Slika 26. Uređaj za ispitivanje udarne žilavosti po Izodu

3.4.3 Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva čistih komponenata, odabranih polimernih mješavina i njihovih kompozita ispitana su tehnikom razlikovne pretražne kalorimetrije (engl. *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) na uređaju Mettler Toledo DSC 823e (Slika 27). Ispitivanja su provedena u inertnoj struji dušika protoka 50 mL/min u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja u intervalu od 20 do 200 °C brzinom 10 °C/min. Prvim ciklusom zagrijavanja izbrisana je toplinska povijest uzorka, tj. uklonjena su sva potencijalna zaostala naprezanja i nepravilnosti nastali prilikom preradbe polimera.



Slika 27. Razlikovni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823e

Uzorci mase 8 – 12 mg najprije se hlade sa sobne temperature, odnosno 25 °C, na početnu temperaturu od 20 °C brzinom od 20 °C/min i stabiliziraju se u vremenu od 3 min. Zatim se, u prvom ciklusu, zagrijavaju od 20 °C do 200 °C i ponovno stabiliziraju u istom

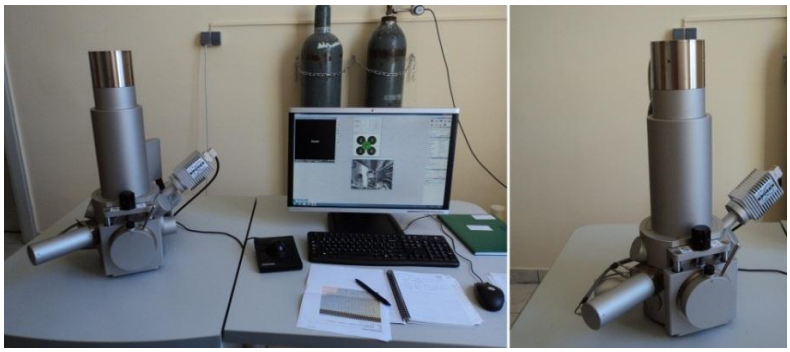
vremenu te se nakon toga hlade s 200 °C na 20 °C i stabiliziraju u vremenu od 3 min. U drugom ciklusu ponavlja se isti postupak, uzorci se griju s 20 °C na 200 °C, stabiliziraju 3 min i hlade s 200 °C, ovaj put na 25 °C.

Režim zagrijavanja i hlađenja:
Hlađenje: s 25 °C na 20 °C, 20 °C/min
Izotermalna stabilizacija: 20 °C, 3 min
1. ciklus zagrijavanja: od 20 °C na 200 °C, 10 °C/min
Stabilizacija: 200 °C, 3 min
Hlađenje: s 200 °C na 20 °C, -10 °C/min
Izotermalna stabilizacija: na 20 °C, 3 min
2. ciklus zagrijavanja: od 20 do 200 °C, 10 °C/min
Izotermalna stabilizacija: na 200 °C, 3 min
Hlađenje: s 200 °C na 25 °C, -10 °C/min

Iz krivulja drugog hlađenja i drugog zagrijavanja određene su temperature staklastog prijelaza (T_g), kristalizacije (T_c), hladne kristalizacije (T_{cc}), taljenja (T_m), i entalpije kristalizacije (ΔH_c), hladne kristalizacije (ΔH_{cc}), i taljenja (ΔH_m).

3.4.4 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Površina loma odabranih uzoraka, nakon mehaničkog ispitivanja, ispitana je na pretražnom elektronskom mikroskopu (engl. *Scanning Electron Microscope* – SEM) VEGA 3 SEM proizvođača Tescan (Slika 28). Prije ispitivanja uzorci su napareni zlatom kako bi im se povećavala vodljivost.



Slika 28. Pretražni elektronski mikroskop VEGA 3 SEM

4 Rezultati i rasprava

4.1 Rezultati ispitivanja toplinskih svojstava

DSC mjerenja odabranih uzoraka provedena su kako bi se odredila njihova toplinska svojstva i potencijalna kristalizacija PLA komponente u punjenim i nepunjenim mješavinama na osnovi PLA. Iz krivulja zagrijavanja i hlađenja određene su temperature staklastog prijelaza, T_g, hladne kristalizacije, T_{cc1} i T_{cc2}, kristalizacije, T_c, taljenja, T_m, kao i entalpije hladne kristalizacije, ΔH_{cc}, kristalizacije, ΔH_c i taljenja, ΔH_m. Također, na temelju podataka dobivenih iz termograma izračunati su stupnjevi kristalizacije, χ_c, prema jednadžbi (11), za svaki uzorak na temelju čega se može zaključiti utjecaj druge komponente na kristalnost PLA, kao i utjecaj nanopunila na kristalnost PLA u kompozitima.

4.1.1 Toplinska svojstva čistih komponenata, nepunjenih i punjenih mješavina PLA/PE-LD

DSC termogrami drugog zagrijavanja čistih komponenata PLA i PE-LD, mješavina PLA/PE-LD pripremljenih na 160 °C, kao i mješavine PLA/PE-LD 90/10 pripremljene na 180 °C, te iste mješavine punjene s 5 % $CaCO_3$ nanopunila prikazani su na Slici 29.

Dobiveni DSC termogram PLA komponente (Slika 29) odgovara teorijskom DSC termogramu (Slika 20) [26]. Eksperimentalne vrijednosti toplinskih svojstava za PLA komponentu sumirane su i prikazane u Tablici 10, a odgovaraju teorijskim vrijednostima [19,20,26,27].

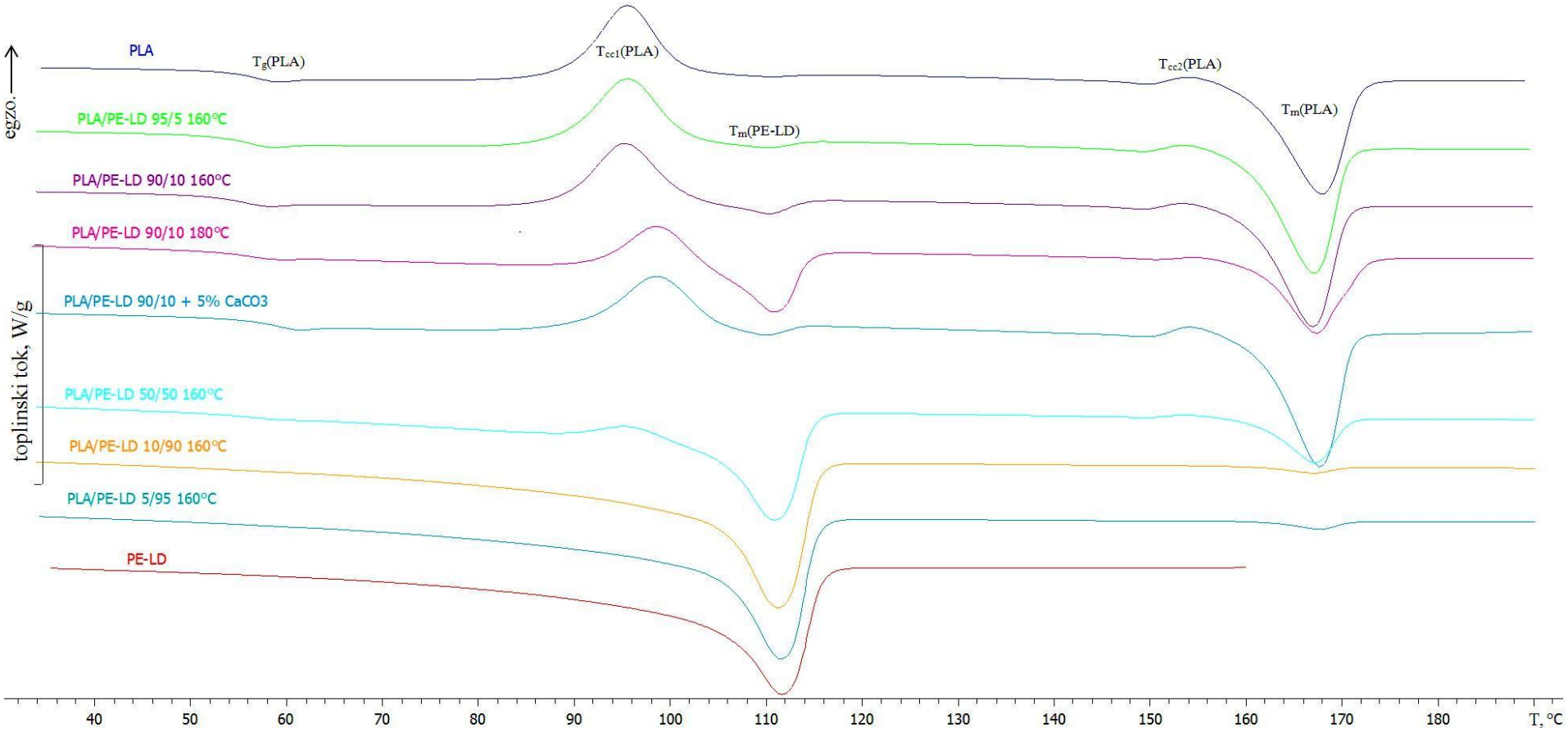
Dobiveno je da temperatura staklastog prijelaza, T_g, čistog PLA iznosi 55,3 °C. Na termogramu drugog zagrijavanja čiste komponente PLA vidljiva su dva signala hladne kristalizacije, T_{cc1} i T_{cc2}, koji odgovaraju dvjema kristalnim modifikacijama PLA, ortorombskoj (β) i pseudo – ortorombskoj strukturi (α) [27]. Dobivena vrijednost temperature hladne kristalizacije komponente PLA, koja odgovara manje stabilnoj β strukturi, iznosi 95,7 °C. Stabilnija kristalna α struktura ima višu točku taljenja na temperaturi 153,8 °C. Daljnjim porastom temperature javlja se endotermni signal taljenja s temperaturom, T_{mPLA}, 167,1 °C.

Iz DSC termograma (Slika 29) mješavina PLA/PE-LD vidljivo je da porastom udjela PE-LD u mješavini dolazi do preklapanja signala kristalizacije PLA komponente,

koji odgovara manje stabilnoj β strukturi, sa signalom taljenja druge komponente u mješavini, PE-LD. Kod većih udjela PE-LD signal kristalizacije u potpunosti nestaje, a signal taljenja PE-LD se povećava. Primjećuje se i da porastom udjela PE-LD u mješavini dolazi do preklapanja malog egzotermnog signala kristalizacije, koji odgovara stabilnijoj α strukturi, sa signalom taljenja PLA. Također, signal kristalizacija α strukture kod većih udjela PE-LD potpuno nestaje, a signal taljenja se postupno smanjuje kako raste udio PE-LD. Zbog preklapanja signala ne može se koristiti jednadžba (10), već se za određivanje utjecaja udjela PE-LD na kristalnost PLA koristi jednadžba (11) koja uzima u obzir samo promjenu entalpije taljenja PE-LD. Iz termograma je vidljivo da povećanjem temperature miješanja na 180 °C dolazi do povećanja signala taljenja PE-LD komponente i do smanjenja signala taljenja PLA. Obzirom da se najveći dio topline taljenja povezuje s taljenjem kristalne faze u amorfnu [34], povećanje temperature umješavanja polimera možda utječe na smanjenje kristalnosti, odnosno kristalnog dijela uzorka, te je za taljenje potrebno manje topline zbog manjeg udjela kristalne faze u sustavu.

Dalje se analizirao utjecaj nanopunila na toplinska svojstva mješavine PLA/PE-LD 90/10. DSC termogram mješavine PLA/PE-LD u koju je dodano nanopunilo $CaCO_3$ i zamiješano pri 180 °C pokazuje da je došlo do ponovnog smanjenja signala taljenja PE-LD komponente i povećanja signala taljenja PLA u odnosu na mješavinu bez punila miješanu na istoj temperaturi. Odnosno, termogram kompozita odgovara termogramu mješavine istog omjera pripremljene na nižoj temperaturi te se može pretpostaviti da je došlo do pogreške prilikom mjerenja ili analize dobivenih rezultata za uzorka PLA/PE-LD 90/10 180 °C uslijed preklapanja endotermnih i egzotermnih signala.

U literaturi [32] je opisano da dodatak 10 volumnih % $CaCO_3$ nano veličine u PE-HD uzrokuje smanjenje topline taljenja. Nanočestice punila se smještaju u amorfnu fazu čime se sprječava nukleacija i rast kristalne faze. Zbog toga je izračunati stupanj kristalizacije čistog PE-HD veći nego kompozita PE-HD/$CaCO_3$.



Slika 29. DSC termogrami drugog zagrijavanja inicijalnih uzoraka PLA i PE-LD te nepunjenih i punjenih odabranih mješavina

Iz Tablice 10 možemo vidjeti da porast udjela PE-LD komponente nije značajno utjecao na staklište, T_g, mješavine, kao niti na temperature hladne kristalizacije, T_{cc1} i T_{cc2}, niti na temperature taljenja, T_{mPLA} i T_{mPE-LD}. Stupanj kristalnosti, χ_c, dodatkom malog udjela PE-LD malo se povećava, a zatim se opet smanjuje.

Temperatura staklastog prijelaza porastom udjela PE-LD faze ostaje manje više konstantna i odgovara staklištu PLA komponente [19,26]. Prema literaturi [29] staklište druge komponente, PE-LD, kreće se u rasponu od -102 do -130 °C. Obzirom da nije došlo do pomaka staklišta, niti približavanja staklištu druge komponente može se zaključiti da su polimeri PLA i PE-LD nemješljivi.

Kao što je već spomenuto, rezultati toplinskog ponašanja mješavina s rastućim udjelom PE-LD pokazuju značajno sniženje entalpije taljenja od početne za čisti PLA, ΔH_{mPLA} = 36,4 J/g, do 1,8 J/g za mješavinu PLA/PE-LD 5/95. Dakle, do smanjenja topline taljenja dolazi zbog smanjenja kristalne faze u sustavu povećanjem udjela PE-LD zbog čega je potrebno manje topline za taljenje [34]. S druge strane, uočava se porast entalpije taljenja PE-LD porastom udjela PE-LD u sustavu, ΔH_{mPE-LD} = 0,9 J/g za mješavinu PLA/PE-LD 95/5 do 79,0 J/g za čisti PE-LD.

Iz Tablice 10 je vidljivo da je entalpija taljenja čiste komponente PE-LD (ΔH_{mPE-LD} = 79,0 J/g) veća od entalpije taljenja čiste komponente PLA (ΔH_{mPLA} = 36,4 J/g).

Također, uočava se sniženje entalpije kristalizacije, ΔH_{cc1}, naročito za mješavinu PLA/PE-LD 50/50. Uz to, smanjenje stupnja kristalizacije, χ_c, primjećuje se za mješavine PLA/PE-LD 50/50 i 10/90. Kod većih udjela PE-LD u mješavinama, domene PLA su uglavnom dispergirane u matrici PE-LD zbog čega dolazi do smanjenja kristalnosti sustava u odnosu na mješavine u kojima PLA predstavlja matricu kroz cijelu epruvetu uzoraka. Sniženje entalpije kristalizacije opet se može objasniti smanjenjem udjela kristalne faze u sustavu zbog čega se oslobađa manje topline uslijed slaganja segmenata makromolekula PLA u pravilniju, kristalnu strukturu.

Za izračunavanje relativne vrijednosti entalpije kristalizacije koristi se jednadžba (11) koja ne uzima u obzir entalpije kristalizacije, već entalpiju taljenja. Također, niti ovaj način izračunavanja vrijednosti stupnja kristalizacije ne može biti precizan zbog djelomičnog preklapanja signala druge hladne kristalizacije PLA sa signalom taljenja (Slika 29). Kako bi se preciznije odredio stupanj kristalizacije mješavina potrebno je razdvojiti egzotermne signale kristalizacije od endotermnih signala taljenja, a to se može postići tehnikom modularne razlikovne pretražne kalorimetrije.

Tablica 10. Toplinske karakteristike PLA, PE-LD, mješavina PLA/PE-LD i mješavine punjene s 5 % $CaCO_3$

***T*, °C**	**Sastav, %**	**Toplinska svojstva**									
		Staklište	**Hladna kristalizacija**				**Taljenje PE-LD**		**Taljenje PLA**		**Stupanj kristalnosti**
	PLA/PE-LD	T_g **(°C)**	T_{cc1} **(°C)**	ΔH_{cc1} **(J/g)**	T_{cc2} **(°C)**	ΔH_{cc2} **(J/g)**	T_{mPE-LD} **(°C)**	ΔH_{mPE-LD} **(J/g)**	T_{mPLA} **(°C)**	ΔH_{mPLA} **(J/g)**	χ_c **(%)**
	PLA 100/0	55,3	95,7	26,5	153,8	2,8	-	-	167,1	36,4	38,8
	95/5	56,1	95,0	27,5	153,6	1,5	110,4	0,9	167,3	39,7	44,6
	90/10	55,1	95,4	25,3	153,5	1,8	110,4	2,6	167,1	36,6	43,4
160	**50/50**	54,5	95,1	4,6	153,7	1,3	111,0	32,7	167,5	11,9	25,4
	10/90	-	-	-	-	-	111,5	89,4	167,4	1,7	18,1
	5/95	-	-	-	-	-	111,7	89,0	167,8	1,8	38,4
	PE-LD 0/100	-	-	-	-	-	111,1	79,0	-	-	-
180	**90/10**	55,2	98,6	13,9	154,5	1,8	111,0	15,1	167,5	22,0	26,1
	PLA/PE-LD + $CaCO_3$										
180	**90/10**	58,1	98,6	19,5	154,3	3,4	110,1	2,7	167,8	37,7	46,8

Navodi se [40] da je entalpija kristalizacije amorfnih dijelova tijekom zagrijavanja jednaka entalpiji taljenja; ukoliko su dobivene vrijednosti entalpije kristalizacije i entalpije taljenja slične, znači da su se svi kristali u sustavu rastalili tijekom zagrijavanja. U ovom istraživanju ukupna entalpija kristalizacije amorfnih dijelova ($\Delta H_{cc1} + \Delta H_{cc2}$ = 29,3 J/g) PLA manja je od entalpije taljenja kristala PLA (ΔH_{mPLA} = 36,4 J/g), što se može objasniti već spomenutim preklapanjem signala.

Dodatak nanopunila $CaCO_3$ ne utječe značajno na pomak staklišta mješavine PLA/PE-LD 90/10 pripremljene na 180 °C u odnosu na istu mješavinu bez punila, kao niti na pomak temperatura taljenja. No, nanopunilo utječe na povećanje stupnja kristalnosti, s χ_c = 26,1 % za mješavinu bez punila pripremljenu na 180 °C, ili 43,4 % za mješavinu bez punila pripremljenu na 160 °C ako uzmemo u obzir moguću pogrešku, na 46,8 % za istu mješavinu s 5 % $CaCO_3$. Prema literaturi [34,41] nanopunilo kalcijev karbonat mijenja kristalnost sustava kojem se dodaje. Čestice nanopunila utječu na stupanj nukleacije i rast sferolita što uzrokuje porast stupnja kristalnosti. Dakle, čestice nanopunila $CaCO_3$ djeluju kao dodatni nukleacijski centri u matrici polimera tako da potiču nastajanje i rast kristalnih nukleusa, kao i porast brzine kristalizacije. Na taj način nanopunilo povećava kristalnost sustava.

Istraživanje [41] je pokazalo da postoji veliki utjecaj čestica nanopunila $CaCO_3$ na početnu temperaturu kristalizacije, završnu temperaturu kristalizacije i na temperaturu kristalizacije kada se nanopunilo doda u matricu PLLA. Rezultati su pokazali da su temperature kristalizacije znatno veće u punjenom sustavu nego u sustavu bez nanopunila. Također, nanopunilo je utjecalo na smanjenje intervala kristalizacije, odnosno povećanje brzine kristalizacije. Nadalje, vrijednosti su varirale ovisno o masenom udjelu dodanog punila. Pokazalo se da stupanj kristalnosti kompozita PLLA/$CaCO_3$ raste kako raste maseni udio nanopunila u sustavu, ali samo kada je udio manji od 3 %. Dakle, nanočestice kalcijeva karbonata mogu djelovati kao centri heterogene nukleacije u PLLA matrici. S druge strane, gibanja makromolekulnih lanaca PLLA bit će ograničena zbog prisutnih čestica nanopunila, i smanjit će se mogućnost slaganja lanaca PLLA u pravilne strukture. Zbog toga stupanj kristalnosti malo opada kada je udio nanopunila veći od 3 %. Također, ispitivao se utjecaj agregacije nanopunila na stupanj kristalnosti. Općenito, kristalnost sustava s anorganskim česticama punila u matrici polimera u skladu je s disperzijom i raspodijeljenošću punila u matrici. Rezultati SEM mikrografija pokazali su da je nanopunilo $CaCO_3$, dodano u matricu PLLA u udjelu manjem od 3 %, jednoliko dispergirano. S druge strane veći udjeli utječu na stvaranje agregata nanopunila, a fenomen

agregiranja ili stvaranja nakupina nanopunila loše utječe na kristalnost polimernih kompozita.

Dakle, dodatak nanopunila ima utjecaj na kristalnost polimernog sustava PLA/PE-LD 90/10 na način da potiče nukleaciju i pravilno slaganje lanaca PLA pri čemu dolazi do porasta stupnja kristalnosti sustava [42].

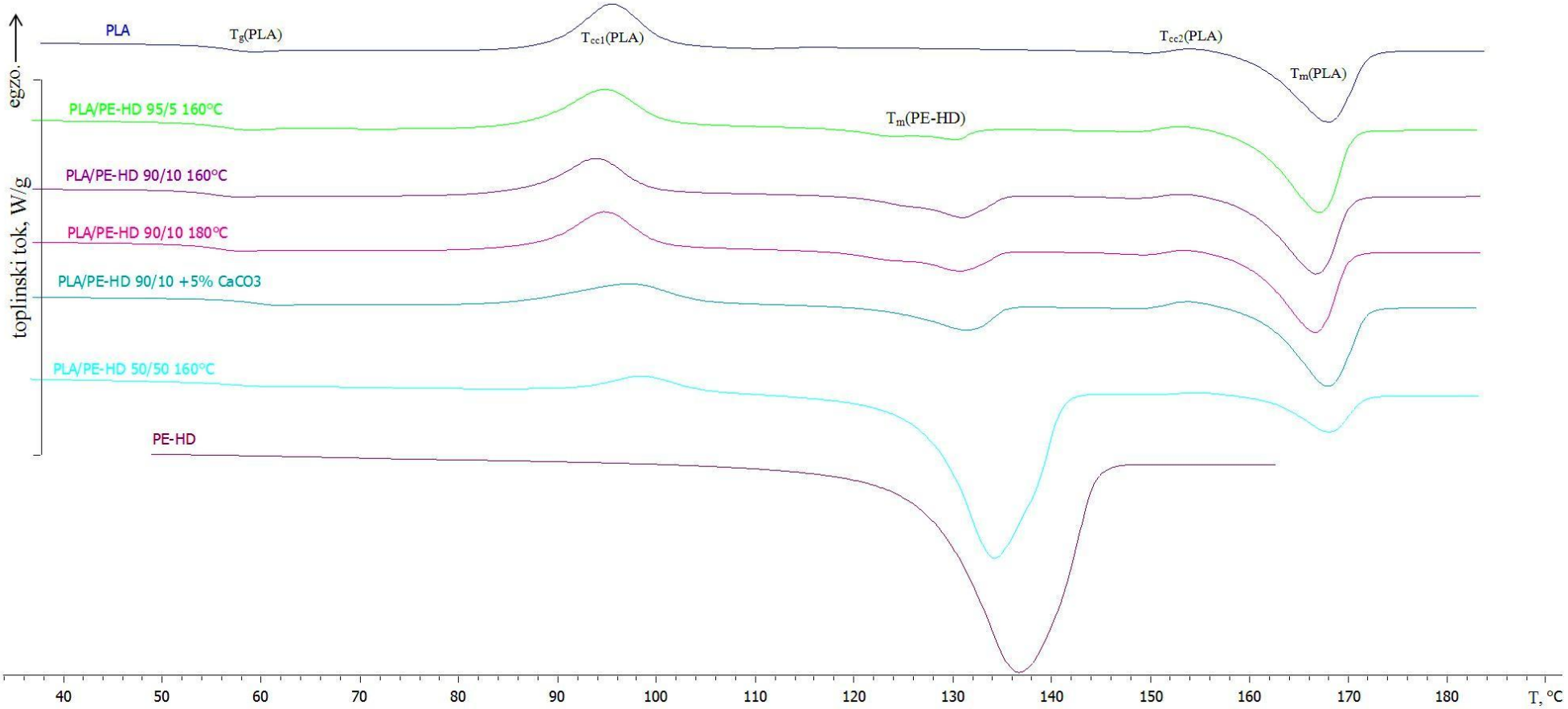
4.1.2 Toplinska svojstva čistih komponenata, nepunjenih i punjenih mješavina PLA/PE-HD

DSC termogrami drugog zagrijavanja čistih komponenata PLA i PE-HD, mješavina PLA/PE-HD pripremljenih na 160 °C, kao i mješavine PLA/PE-HD 90/10 pripremljene na 180 °C, te iste mješavine punjene s 5 % $CaCO_3$ nanopunilom prikazani su na Slici 30.

Iz DSC termograma (Slika 30) mješavina PLA/PE-HD vidljivo je da porastom udjela druge komponente, PE-HD, u mješavini dolazi do smanjenja signala kristalizacije koji odgovara manje stabilnoj β kristalnoj strukturi PLA komponente, naročito za mješavinu s istim udjelom obje komponente. Kod mješavina s PE-HD ne dolazi do preklapanja signala kristalizacije manje stabilne strukture PLA komponente i signala taljenja PE-HD komponente, kao što je to slučaj kod mješavina s PE-LD (Slika 29). To se objašnjava višom temperaturom taljenja PE-HD komponente [30] u odnosu na temperaturu taljenja PE-LD [29] zbog veće gustoće i kristalnosti PE-HD polimera. Također, vidljivo je da porastom udjela PE-HD u mješavini dolazi do porasta signala taljenja PE-HD.

Iz termograma mješavine PLA/PE-HD pripremljene na 180 °C vidi se da ne dolazi do promjena kada se poveća temperatura umješavanja navedenih polimera. Analiziranjem termograma (Slika 29) mješavine PLA/PE-LD 90/10 pripremljene na dvije različite temperature ustanovljeno da povećanjem temperature miješanja dolazi do povećanja temperature taljenja PE-LD i do smanjenja signala taljenja uzorka. Stoga se može zaključiti da do promjene izmjerenih toplinskih svojstava kod mješavine s PE-LD dolazi zbog pogreške prilikom mjerenja ili analize toplinskih svojstava. Dakle, može se zaključiti da mala promjena temperature nema veliki utjecaj na toplinska svojstva polimernih mješavina PLA/PE-HD, kao ni na PLA/PE-LD.

Nadalje, termogram koji prikazuje mješavinu PLA/PE-HD pripremljenu na temperaturi 180 °C kojoj je dodano 5 % nanopunila $CaCO_3$ ukazuje na mali pomak i smanjenje signala prve kristalizacije PLA.



Slika 30. DSC termogrami drugog zagrijavanja inicijalnih uzoraka PLA i PE-HD te nepunjenih i punjenih odabranih mješavina

Detaljnija analiza svih uzoraka kojima su ispitivana toplinska svojstva provest će se na temelju podataka sumiranih u Tablici 11.

Iz Tablice 11 možemo vidjeti da porast udjela PE-HD u mješavini nije značajnije utjecao na temperaturu staklastog prijelaza, T_g, mješavina, niti na temperature kristalizacije, T_{cc1} i T_{cc2}. Temperatura taljenja PE-HD, $T_{mPE\text{-}HD}$, u mješavinama postupno se pomiče prema temperaturi taljenja čistog PE-HD porastom udjela PE-HD. Temperatura taljenja čistog PLA, T_{mPLA}, ne mijenja se značajno dodatkom i porastom udjela PE-HD u mješavini. Stupanj kristalnosti, χ_c, mijenja se prema istom trendu kao i za mješavine s PE-LD; dodatkom malog udjela PE-HD dolazi do malog porasta, koji ostaje konstantan, a tek dodatkom većeg udjela PE-HD dolazi do smanjenja stupnja kristalnosti.

Staklišta mješavina dodatkom druge komponente, PE-HD, ostaju manje više konstantna te odgovaraju staklištu čiste komponente PLA [19,26]. Prema literaturi [30] staklište druge komponente, PE-HD, kreće se između -118 °C i -133 °C. Obzirom da se staklište mješavine ne pomiče prema staklištu druge komponente može se zaključiti da su PLA i PE-HD, kao i PLA i PE-LD, nemješljivi polimeri.

Iz termograma mješavina PLA/PE-HD (Slika 30) vidljivo je da porastom udjela PE-HD u PLA dolazi do malog porasta tališta PE-HD. No, talište svih mješavina je u intervalu teorijskih vrijednosti tališta čistog PE-HD, 125 – 135 °C [30], ili 130 – 137 °C [43].

Istraživanje [44] je pokazalo da talište čistog PE-HD iznosi 133,3 °C, te da je niže od tališta čistog PLA koje iznosi 171,6 °C. Također, pokazalo se da dodatak PLA i kompatibilizatora PE-g-MA u mješavinu s PE-HD uzrokuje malo povećanje T_m mješavina PE-HD/PLA što se povezuje s boljim interakcijama i kompatibilnošću između dva polimera. Obzirom da je u ovom istraživanju određeno da je dodatkom PLA u PE-HD došlo do malog smanjenja tališta PE-HD, $T_{mPE\text{-}HD}$, može se reći da je primijećen obrnuti trend promjene tališta nego u istraživanju [44] što bi značilo da se interakcije između dva polimera smanjuju kako se smanjuje talište dodatkom PLA.

Tablica 11. Toplinske karakteristike PLA, PE-HD, mješavina PLA/PE-HD i mješavine punjene s 5 % $CaCO_3$

***T*, °C**	**Sastav, %**	**Toplinska svojstva**									
		Staklište	**Hladna kristalizacija**				**Taljenje PE-HD**		**Taljenje PLA**		**Stupanj kristalnosti**
	PLA/PE-HD	T_g **(°C)**	T_{cc1} **(°C)**	ΔH_{cc1} **(J/g)**	T_{cc2} **(°C)**	ΔH_{cc2} **(J/g)**	T_{mPE-HD} **(°C)**	ΔH_{mPE-HD} **(J/g)**	T_{mPLA} **(°C)**	ΔH_{mPLA} **(J/g)**	χ_c **(%)**
160	**PLA 100/0**	55,3	95,7	26,5	153,8	2,8	-	-	167,1	36,4	38,8
	95/5	56,2	94,9	26,1	152,9	2,7	130,3	7,7	167,1	40,1	45,0
	90/10	54,8	94,1	21,7	153,1	2,0	131,0	13,8	166,8	38,3	45,4
	50/50	56,7	98,3	8,8	154,2	1,2	133,1	126,3	167,5	15,9	33,9
	PE-HD 0/100	-	-	-	-	-	136,8	200,1	-	-	-
180	**90/10**	56,7	94,8	22,3	153,5	3,1	130,8	14,0	166,8	36,2	42,9
	PLA/PE-HD + $CaCO_3$										
180	**90/10**	59,6	97,4	16,7	148,8	1,7	131,4	14,1	168,1	45,3	56,2

Rezultati toplinskog ponašanja mješavina s rastućim udjelom PE-HD pokazuju sniženje entalpije taljenja od početne za čisti PLA, ΔH_{mPLA} = 36,4 J/g, do 15,9 J/g za mješavinu PLA/PE-HD 50/50. S druge strane, uočava se porast entalpije taljenja PE-HD porastom udjela PE-HD u sustavu, $\Delta H_{mPE\text{-}HD}$ = 7,7 J/g za mješavinu PLA/PE-HD 95/5 do 200,1 J/g za čisti PE-HD. Entalpija taljenja čistog PE-HD puno je veća od entalpije taljenja čistog PLA, što je u skladu s istraživanjem [45] u kojem je dobiveno da je $\Delta H_{mPE\text{-}HD}$ = 198,46 J/g što je veće od entalpije taljenja čistog PLA (ΔH_{mPLA}= 48,4 J/g).

Vrijednosti entalpija taljenja PE-HD mješavina PLA/PE-HD veće su od vrijednosti za mješavine PLA/PE-LD (Tablica 10) obzirom da je entalpija taljenja čistog PE-HD, $\Delta H_{mPE\text{-}HD}$ = 200,1 J/g, puno veća od entalpije taljenja čistog PE-LD, $\Delta H_{mPE\text{-}LD}$ = 79,0 J/g, što je u skladu s razlikama u strukturi ova dva polimera. Dakle, zbog veće gustoće i kristalnosti potrebno je više topline za taljenje PE-HD nego PE-LD.

Uočava se sniženje entalpije kristalizacije, ΔH_{cc1}, naročito za mješavinu PLA/PE-HD 50/50, dok entalpija druge kristalizacije, ΔH_{cc2}, koja odgovara kristalizaciji stabilnije kristalne strukture PLA, ostaje relativno konstantna. Uz to, smanjenje stupnja kristalizacije, χ_c, primjećuje se za mješavinu PLA/PE-HD 50/50 (Tablica 11), kao i u slučaju mješavine PLA/PE-LD 50/50 (Tablica 10).

Stupanj kristalizacije računao se na isti način kao i kod mješavina s PE-LD kako bi dobivene vrijednosti bile usporedive (Tablica 10 i 11).

Dodatak 5 % nanopunila $CaCO_3$ mješavini PLA/PE-HD 90/10 zamiješanoj na 180 °C (Tablica 11) uzrokuje malo povećanje staklišta. Također, primjećuje se malo sniženje entalpija hladne kristalizacije, ΔH_{cc1} i ΔH_{cc2} dodatkom nanopunila, kao i porast temperature kristalizacije manje stabilne strukture PLA. No, i dalje se radi o izrazito malim razlikama što se može pripisati interpretacijskim pogreškama, kao i nehomogenošću uzoraka. Također, temperature taljenja komponenata u kompozitu se neznatno malo pomiču.

Istraživanje [46] interpretira sniženje entalpije hladne kristalizacije, ΔH_{cc} i porast temperature hladne kristalizacije, T_{cc}, u nanokompozitima PLA/SiO_2, u odnosu na čisti PLA, kao sniženje stupnja i kinetike kristalizacije PLA, vjerojatno zbog ograničenih segmentnih gibanja na organsko – anorganskoj međupovršini polimer – punilo.

Drugo istraživanje [47] potvrđuje pretpostavku pojave ograničenih gibanja polimernog lanca nakon dodatka čestica silike u PLA, obzirom da temperatura staklastog prijelaza, T_g,

nanokompozita raste za oko 4 °C. Također, porast temperature taljenja nanokompozita sugerira da čestice silike mogu promovirati stvaranje stabilnije kristalne strukture.

Dolazi i do porasta entalpije taljenja uzorka dodatkom nanopunila u odnosu na uzorak bez punila (Tablica 11); ΔH_{mPLA} = 36,2 J/g za uzorak PLA/PE-HD 90/10 bez punila na 45,3 J/g za isti uzorak s punilom. Ova pojava prema jednadžbi (11) na temelju koje su dobivene vrijednosti stupnja kristalizacije mješavina i kompozita uzrokuje povećanje stupnja kristalizacije, χ_c = 42,9 % za mješavinu bez punila na 56,2 % za mješavinu s punilom, a može se objasniti na isti način kao u prethodnom poglavlju za mješavine s PE-LD u skladu s literaturom [34,41,42]. U ovom slučaju primjećuje se veći porast stupnja kristalizacije nego u sustavu s PE-LD (Tablica 10 i 11).

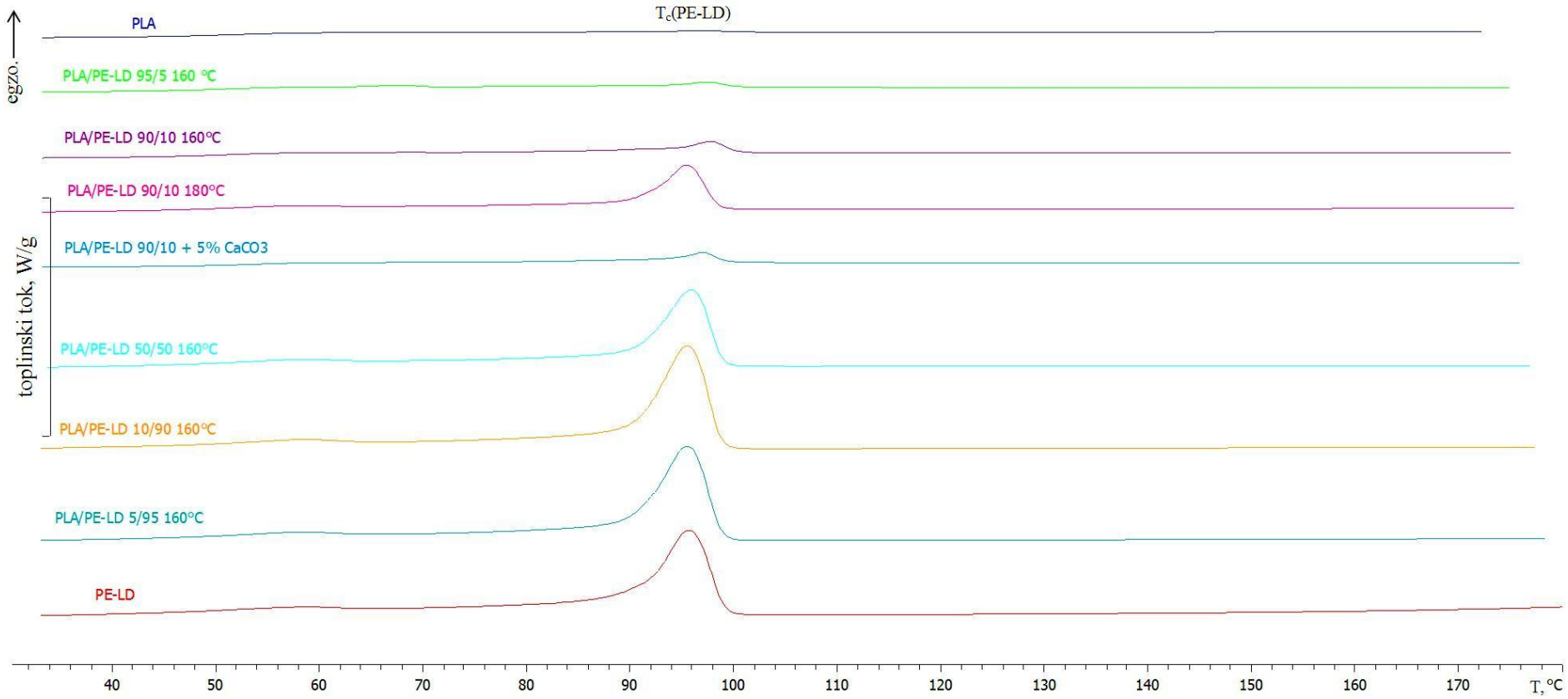
4.1.3 Analiza drugog hlađenja nepunjenih i punjenih mješavina PLA/PE-LD

DSC termogrami drugog hlađenja čistih komponenata PLA, PE-LD, mješavina PLA/PE-LD pripremljenih na 160 °C, kao i mješavine PLA/PE-LD 90/10 pripremljene na 180 °C, te iste mješavine punjene s 5 % $CaCO_3$ nanopunilom prikazani su na Slici 31.

Istraživanje [27] je pokazalo da je brzina hlađenja od 10 K/min dovoljno brza da spriječi kristalizaciju PLA tijekom hlađenja. Ustanovljeno je da je kristalizacija PLA tijekom hlađenja zanemariva, te da PLA kristalizira kod drugog zagrijavanja stvarajući kristalnu fazu procesom hladne kristalizacije.

Istraživanje [48] je potvrdilo da su PLA, kao i nanokompoziti PLA/NPCC i PLA/MMT, amorfni kada se nakon rastaljenog stanja, odnosno nakon zagrijavanja hlade. Kako bi se shvatilo toplinsko ponašanje tijekom hlađenja PLA i nanokompozita, promatrala se kristalizacija uzoraka iz taline kod različitih brzina hlađenja. Opaženo je da nije došlo do kristalizacije ni kod najmanje brzine hlađenja od 10 °C/min.

Na termogramima hlađenja (Slika 31) vidljivo je da PLA ne kristalizira pri hlađenju brzinom od 10 °C/min, što je u skladu s literaturnim zapažanjima te su na temelju analize drugog hlađenja određena samo toplinska svojstva komponente PE-LD u mješavinama i kompozitu (Tablica 12).



Slika 31. DSC termogrami drugog hlađenja inicijalnih uzoraka PLA i PE-LD i njihovih odabranih mješavina, kao i mješavine s punilom

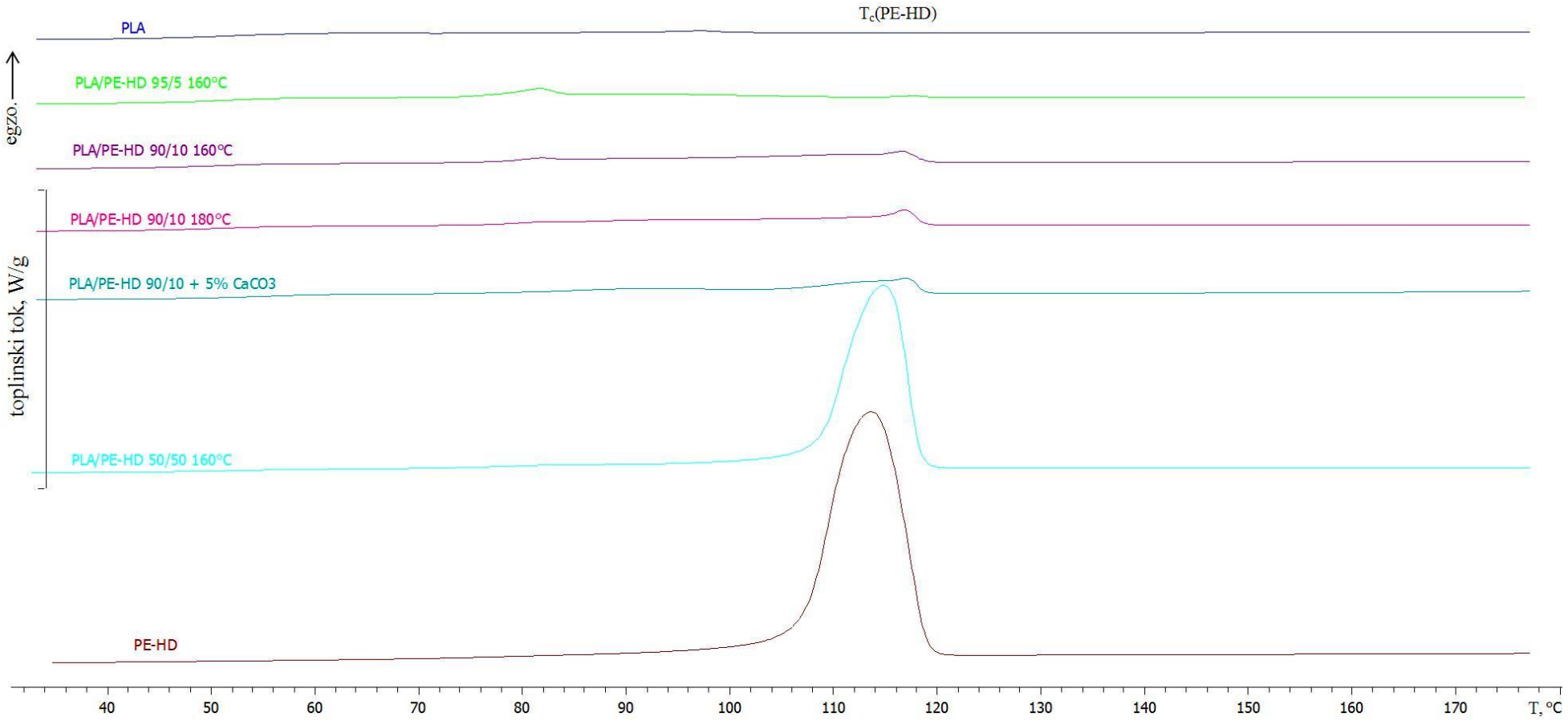
Temperatura kristalizacije, $T_{cPE\text{-}LD}$, čistog PE-LD iznosi 96,5 °C što je u skladu s literaturom (95 – 100 °C) [29], a ostaje relativno konstantna za sve mješavine. Entalpija kristalizacije, $\Delta H_{cPE\text{-}LD}$, raste porastom udjela PE-LD u mješavini, a nakon udjela PE-LD od 50 % varira oko vrijednosti za čisti PE-LD, $\Delta H_{cPE\text{-}LD}$ = 73,1 J/g (Tablica 12).

Tablica 12. Toplinske karakteristike PLA, PE-LD, mješavina PLA/PE-LD i mješavine punjene s 5 % $CaCO_3$ dobivene iz termograma drugog hlađenja

***T*, °C**	**Sastav, %**		
		Kristalizacija PE-LD	
	PLA/PE-LD	**$T_{cPE\text{-}LD}$ (°C)**	**$\Delta H_{cPE\text{-}LD}$ (J/g)**
	PLA 100/0	-	-
	95/5	97,6	2,1
	90/10	97,8	7,2
160	**50/50**	96,1	61,0
	10/90	95,6	81,5
	5/95	95,5	77,1
	PE-LD 0/100	96,5	73,1
180	**90/10**	95,6	29,7
	PLA/PE-LD + $CaCO_3$		
180	**90/10**	97,1	4,8

4.1.4 Analiza drugog hlađenja nepunjenih i punjenih mješavina PLA/PE-HD

DSC termogrami drugog hlađenja čistih komponenata PLA, PE-HD, mješavina PLA/PE-HD pripremljenih na 160 °C, kao i mješavine PLA/PE-HD 90/10 pripremljene na 180 °C, te iste mješavine punjene s 5 % $CaCO_3$ nanopunilom prikazani su na Slici 32.
Na temelju analize drugog hlađenja određena su samo toplinska svojstva komponente PE-HD u mješavinama i kompozitu (Tablica 13).



Slika 32. DSC termogrami drugog hlađenja inicijalnih uzoraka PLA i PE-HD i njihovih odabranih mješavina, kao i mješavine s punilom

Iz Tablice 13 vidimo da temperatura kristalizacije čistog PE-HD iznosi, $T_{cPE\text{-}HD}$ = 113,8 °C što je u skladu s literaturom (114 – 120 °C) [30]. Entalpija kristalizacije za čisti PE-HD iznosi, $\Delta H_{cPE\text{-}HD}$ = 197,9 J/g što je značajno veća vrijednost u odnosu na entalpiju kristalizacije čistog PE-LD, $\Delta H_{cPE\text{-}LD}$ = 73,1 J/g, odnosno tijekom kristalizacije PE-HD oslobađa se puno više topline nego tijekom kristalizacije PE-LD. Ova pojava sugerira pravilniju strukturu i veću kristalnost PE-HD polimera.

Tablica 13. Toplinske karakteristike PLA, PE-HD, mješavina PLA/PE-HD i mješavine punjene s 5 % $CaCO_3$ dobivene iz termograma drugog hlađenja

***T*, °C**	**Sastav, %**		
		Kristalizacija PE-HD	
	PLA/PE-HD	$T_{cPE\text{-}HD}$ **(°C)**	$\Delta H_{cPE\text{-}HD}$ **(J/g)**
	PLA 100/0	-	-
	95/5	117,8	0,4
160	**90/10**	116,8	4,3
	50/50	115,9	122,8
	PE-HD 0/100	113,8	197,9
180	**90/10**	116,9	5,4
	PLA/PE-HD + $CaCO_3$		
180	**90/10**	117,1	10,4

4.2 Rezultati mehaničkih svojstava svih pripremljenih uzoraka

Rezultati mehaničkih svojstava dobiveni su rasteznim ispitivanjem na kidalici te ispitivanjem udarne žilavosti svakog pripremljenog uzorka.

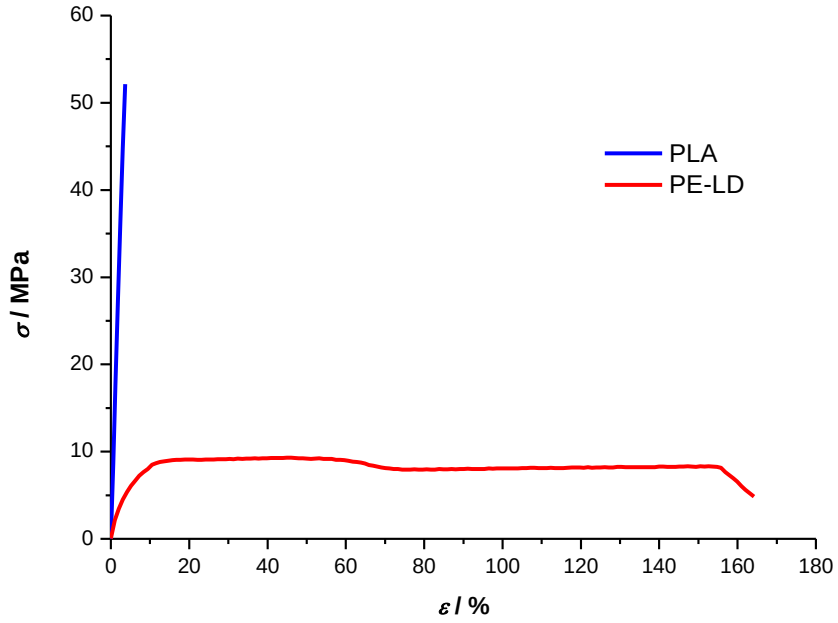
4.2.1 Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava mješavina s PE-LD

Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava čistih komponenata PLA i PE-LD, pripremljenih mješavina PLA/PE-LD i kompozita PLA/PE-LD/$CaCO_3$ prikazani su tablično (Tablica 14) i grafički (Slike 33-38).

4.2.1.1 Ispitivanje mehaničkih svojstava inicijalnih mješavina PLA/PE-LD

Ispitivanjem mehaničkih svojstava mješavina PLA/PE-LD pripremljenih u ekstruderu na 160 °C može se vidjeti kako različiti udjeli dodanog PE-LD utječu na mehanička svojstva mješavina na osnovi PLA.

Najprije su analizirani dobiveni rezultati za čiste komponente PLA i PE-LD crtanjem krivulja naprezanje – istezanje za oba polimera (Slika 33), koje slikovito prikazuju potpuno drugačija mehanička svojstva ovih polimera.



Slika 33. Krivulje naprezanje – istezanje za PLA i PE-LD

Kod biorazgradive, krute i krhke komponente, PLA, uočavamo izrazito visoku vrijednost prekidne čvrstoće i Youngovog modula te izrazito nisku vrijednost prekidnog istezanja. S druge strane, PE-LD, kao tvrd i žilav materijal pokazuje nisku vrijednost prekidne čvrstoće i Youngovog modula u odnosu na čisti PLA; no, karakterizira ga visoka vrijednost prekidnog istezanja i rada loma (Slika 33). Također, nakon provedenog ispitivanja na udarni rad loma kao mjere žilavosti materijala možemo vidjeti da dobiveni podaci (Tablica 14) pokazuju da za čisti PE-LD nije došlo do loma uzorka što potvrđuje njegovu žilavost i fleksibilnost, odnosno otpornost prema krhkom lomu, što je u suprotnosti sa svojstvima čistog PLA. PLA je izrazito krhak materijal što predstavlja ograničenje u njegovoj primjeni te se nastoji svojstvo loše žilavosti poboljšati dodavanjem

PE-LD. Zbog navedenih svojstava dviju komponenata možemo očekivati da će se polilaktidu dodatkom PE-LD smanjiti modul i prekidna čvrstoća, a očekuje se i povećanje prekidnog istezanja, rada loma te žilavosti.

Prijašnja istraživanja [49] površinskih i međupovršinskih fenomena inicijalnih polimera PLA i PE-LD te njihovih mješavina različitog sastava, na temelju mjerenja i izračuna, pokazala su kako je energija površine za obje komponente vrlo slična te je mjerenjem kontaktnog kuta čistih komponenata s vodom ustanovljeno da su obje komponente pretežno hidrofobne. Također, mjerenjem međupovršinskih fenomena mješavina PLA/PE-LD ustanovljeno je da je energija međupovršine između ta dva polimera relativno niska. Niska energija međupovršine sugerirala bi dobru mješljivost tih dviju komponenata. Daljnjim mjerenjem dobivena je negativna vrijednost koeficijenta kvašenja, što znači da dolazi do odvajanja faza na površini između dviju komponenata te je nužno dodavanje kompatibilizatora koji bi imao funkciju povezivanja površina tih dviju komponenata. Kompatiblizator bi u ovom slučaju trebao djelovati tako da povisi koeficijent kvašenja, što bi značilo da ne dolazi do razdvajanja komponenata u mješavini, ali bi istovremeno trebao smanjiti međupovršinsku napetost tako da se postigne fina disperzija jedne faze u drugoj čime bi se poboljšala adhezija i smanjila separacija faza.

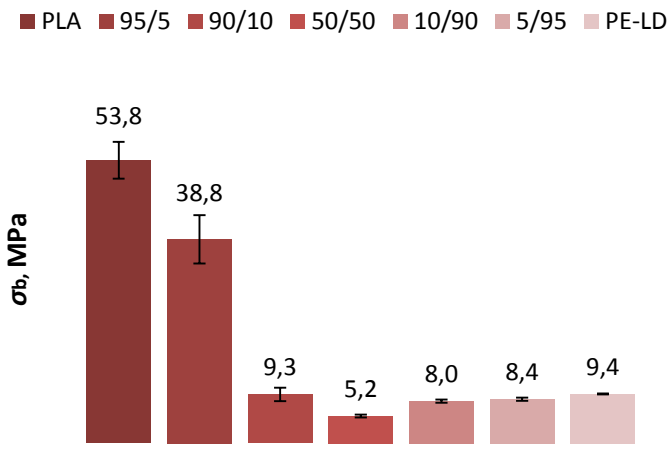
U Tablici 14 uz dobivene vrijednosti određenih mehaničkih svojstava za čiste komponente PLA i PE-LD nalaze se i vrijednosti za mješavine PLA/PE-LD pripremljene kod 160 °C i 180 °C, kao i rezultati mehaničkih ispitivanja za odabrane mješavine punjene nanopunilom $CaCO_3$ koje će se analizirati kasnije.

Tablica 14. Mehanička svojstva mješavina PLA/PE-LD i mješavina punjenih nanopunilom (5 mas. %) PLA/PE-LD/$CaCO_3$

***T*, °C**	**Sastav, %**	**Mehanička svojstva**						
	PLA/PE-LD	**Naprezanje kod popuštanja** σ_y **(MPa)**	**Istezanje kod popuštanja** ε_y **(%)**	**Modul** ***E*** **(MPa)**	**Prekidna čvrstoća** σ_b **(MPa)**	**Prekidno istezanje** ε_b **(%)**	**Rad loma** ***W*** **(Nm)**	**Udarna žilavost po Izodu** a_{iU} **(kJ/m^2)**
160	**PLA 100/0**	-	-	1428,6	53,8 ± 3,5	4,02 ± 0,26	0,57 ± 0,08	44,5 ± 4,6
	95/5	-	-	1295,6	38,8 ± 4,6	2,90 ± 0,47	0,28 ± 0,08	35,0 ± 14,3
	90/10	-	-	792,2	9,3 ± 1,3	1,33 ± 0,22	0,03 ±0,01	2,8 ± 1,3
	50/50	-	-	392,3	5,2 ± 0,3	2,46 ± 0,16	0,06 ± 0,01	(N)
	10/90	7,9 ± 0,3	23,8 ± 1,9	166,7	8,0 ± 0,3	55,38 ± 27,38	2,23 ± 1,16	(N)
	5/95	8,3 ± 0,2	22,5 ± 3,1	153,2	8,4 ± 0,3	75,04 ± 7,08	3,14 ± 0,53	(N)
	PE-LD 0/100	9,2 ± 0,1	20,2 ± 2,1	150,0	9,4 ± 0,1	41,35 ± 1,81	4,72 ± 1,43	(N)
180	**95/5**	-	-	1328,9	34,6 ± 2,5	2,67 ± 0,19	0,25 ± 0,05	14,4 ± 5,3
	90/10	-	-	973,2	9,2 ± 3,8	1,40 ± 0,26	0,05 ± 0,03	2,8 ± 1,0
	PLA/PE-LD + $CaCO_3$							
180	**95/5**	-	-	1515,2	37,4 ± 2,7	2,63 ± 0,28	0,24 ± 0,05	36,5 ± 7,0
	90/10	-	-	1238,7	34,1 ± 3,0	2,69 ± 0,21	0,21 ± 0,03	32,2 ± 9,2

U nastavku će se, na temelju podataka danih u Tablici 14, grafički uspoređivati neka mehanička svojstva mješavina PLA/PE-LD (95/5, 90/10, 50/50, 10/90 i 5/95) u odnosu na čiste polimere PLA i PE-LD (Slike 34-37) pripremljenih na istoj temperaturi (160 °C) te će biti prikazane krivulje naprezanje-istezanje za sve uzorke (Slika 38).
Na grafičkim prikazima svaki stupac, odnosno podatak, ima odgovarajući stupanj pogreške koji je prikazan kao linija kroz stupac na grafu, a mjera je raspršenosti serije izmjerenih podataka u odnosu na srednju izračunatu vrijednosti i predstavlja konzinstentnost izmjerenih podataka. Dobiva se izračunavanjem standardne devijacije.

Dodatkom PE-LD, inicijalno niske prekidne čvrstoće, dolazi do očekivanog smanjenja inicijalno visoke prekidne čvrstoće čistog PLA u mješavinama PLA/PE-LD (Tablica 14).

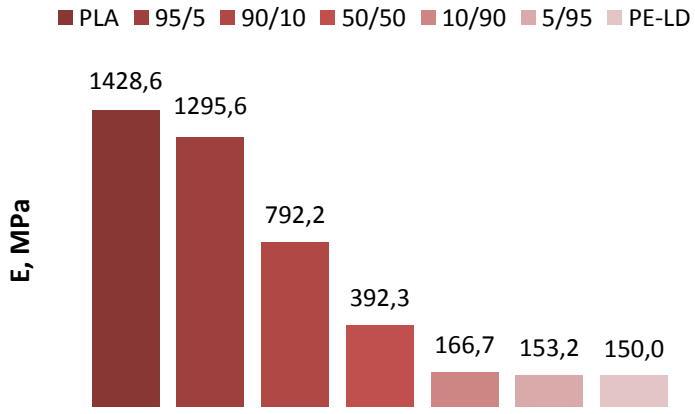


Slika 34. Ovisnost prekidne čvrstoće o sastavu mješavine PLA/PE-LD

Prekidna čvrstoća mješavine smanjuje se do udjela PE-LD od 50 %, a daljnjim povećanjem udjela PE-LD dolazi do blagog porasta σ_b. Drastično smanjenje prekidne čvrstoće primjećuje se kod mješavine PLA/PE-LD 90/10 (Slika 34). Obzirom da je cilj miješanja dviju komponenata bio i zadržavanje inicijalno visoke čvrstoće PLA može se zaključiti da mješavina PLA/PE-LD 90/10 ne udovoljava ovom zahtjevu.

Jedan od glavnih razloga dodavanja PE-LD u PLA je postizanje veće žilavosti izrazito krhkog polilaktida uz zadržavanje izvorno visoke čvrstoće PLA. No, dodatkom male količine PE-LD dolazi do smanjenja žilavosti mješavina. Drastično smanjenje žilavosti primjećuje se kod mješavine PLA/PE-LD 90/10 isto kao i u slučaju prekidne čvrstoće za ovu mješavinu. Kod uzorka s udjelom PE-LD 50 % i više prilikom ispitivanja udarne žilavosti po Izodu nije došlo do loma (Tablica 14).

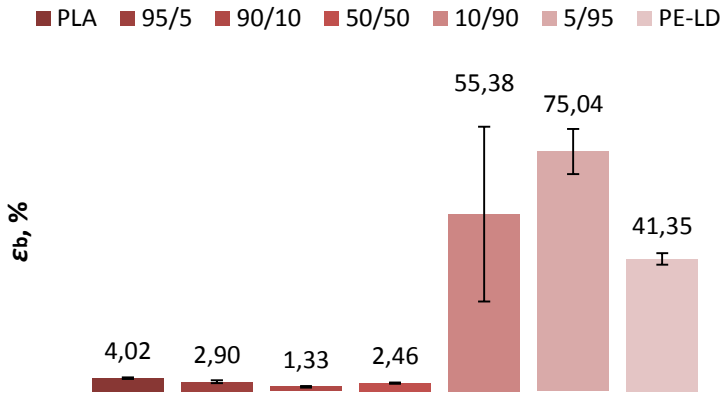
Dolazi i do smanjenja inicijalno visokog modula čistog PLA, a samim time i krutosti, povećanjem udjela PE-LD u mješavini zbog izrazito male krutosti čistog PE-LD (Tablica 14).



Slika 35. Ovisnost modula o sastavu mješavine PLA/PE-LD

Dodatkom samo 5 % PE-LD modul se malo snizuje, a dodatkom 10 % i 50 % PE-LD dolazi do znatnijeg sniženja modula. Mješavine s udjelima PE-LD većim od 50 % imaju vrijednosti modula slične inicijalnoj vrijednosti modula čistog PLA (Slika 35). Kao što je navedeno, svrha je bila sniziti modul i krutost čistog PLA dodavanjem PE-LD; za mješavine s malim udjelom PE-LD modul se tek malo snizuje, dok do većeg sniženja krutosti dolazi kada PE-LD predstavlja matricu, a PLA dispergiranu fazu.

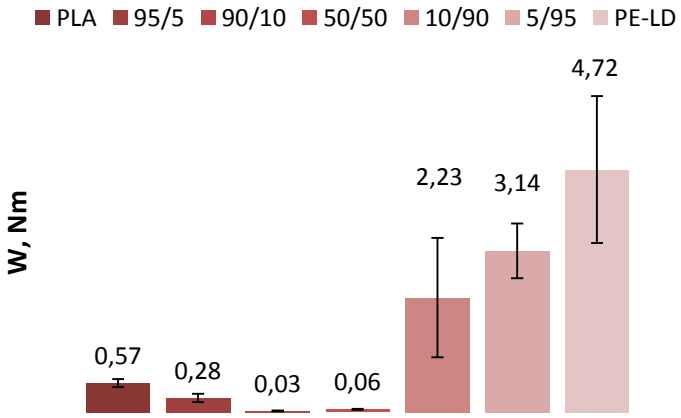
Visoka prekidna istezljivost čistog PE-LD nije posebno utjecala na porast istezljivosti mješavina s malim udjelom PE-LD, obzirom na vrlo nisku istezljivost PLA (Tablica 14).



Slika 36. Ovisnost prekidnog istezanja o sastavu mješavine PLA/PE-LD

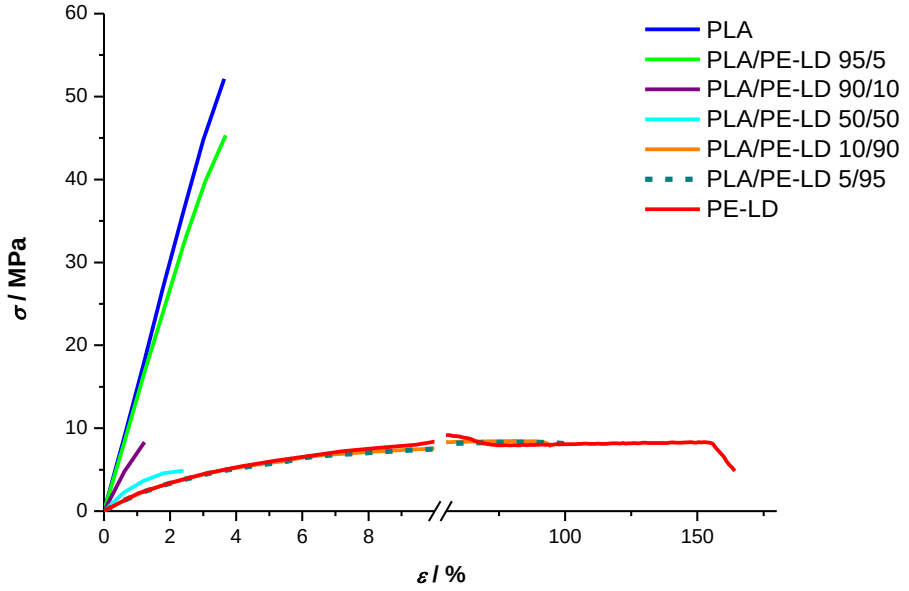
Tek nakon dodavanja veće količine PE-LD (mješavina PLA/PE-LD 10/90) dolazi do značajnog povećanja prekidnog istezanja, a mješavinama PLA/PE-LD 10/90 i 5/95 prekidno istezanje veće je od prekidnog istezanja čistog PE-LD. Najmanja vrijednost prekidnog istezanja zabilježena je kod mješavine s 10 % PE-LD (Slika 36).

Osim povećanja prekidnog istezanja dodatkom PE-LD u mješavinu, očekivao se i porast rada loma obzirom na visoke vrijednosti inicijalnog rada loma PE-LD u odnosu na čisti PLA.



Slika 37. Ovisnost rada loma o sastavu mješavine PLA/PE-LD

Možemo uočiti da kod mješavina s manjim udjelom PE-LD dolazi do smanjenja rada loma, a tek kod mješavina s udjelom PE-LD iznad 50 % dolazi do naglog povećanja rada loma. Najmanji rad loma ima mješavina PLA/PE-LD 90/10 (Slika 37).



Slika 38. Krivulje naprezanje – istezanje za čiste PLA i PE-LD i mješavine PLA/PE-LD različitog sastava

Krivulje naprezanje – istezanje (Slika 38) potvrđuju ranije provedenu raspravu o mehaničkim svojstvima pripremljenih mješavina u odnosu na čiste komponente. Dakle, uočavamo smanjenje prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja te modula kod mješavina s malim udjelom PE-LD u odnosu na čisti PLA, a tek se kod mješavina s udjelom PE-LD većim od 50 % uočava poboljšanje elastičnosti.

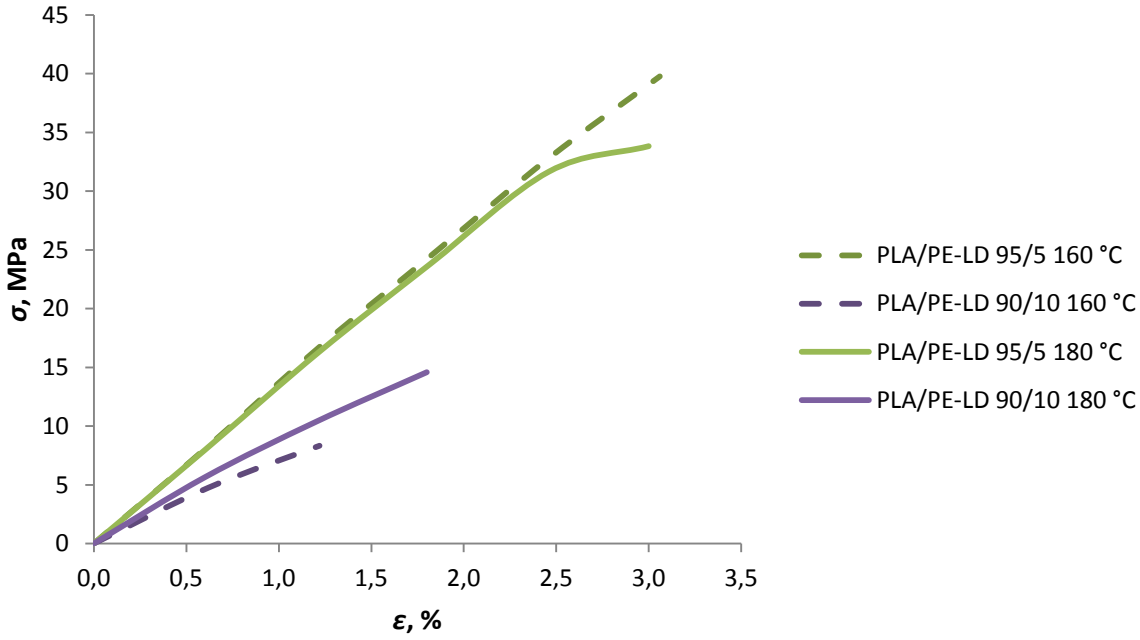
Dodatkom samo 5 % PE-LD dolazi do malog smanjenja modula, kao i do malog smanjenja prekidne čvrstoće, uz malu promjenu istezanja u odnosu na čisti PLA. Dodatkom 10 % PE-LD došlo je do drastičnog smanjenja čvrstoće, žilavosti, rada loma, ali i do smanjenja istezljivosti te možemo zaključiti da mješavina PLA/PE-LD 90/10 ima izrazito loša mehanička svojstva.

Na temelju rezultata prikazanih u Tablici 14 i na Slikama 34-38 može se zaključiti da se pogoršavaju mehanička svojstva dodatkom PE-LD u PLA, tj. pogoršava se čvrstoća mješavine i žilavost, a nema ni velikog pomaka u prekidnom istezanju materijala ukoliko se doda minimalna količina PE-LD. Može se reći da niti jedan pripremljeni sustav ne daje zadovoljavajuća svojstva visoke čvrstoće, žilavosti, nižeg modula i krutosti te odgovarajuće elastičnosti uz zadržavanje svojstava biorazgradivosti polilaktida i smanjenja primjene petrokemijskih materijala s ciljem očuvanja okoliša. Ovakva loša mehanička svojstva inicijalnih nepunjenih mješavina PLA/PE-LD su u korelaciji sa spomenutim

površinskim i međupovršinskim fenomenima navedene mješavine, što je u korelaciji s negativnim koeficijentom kvašenja koji se može interpretirati kao potpuno odvajanje faza u mješavini, odnosno izostanak interakcija između komponenata PLA i PE-LD. Pogoršanje mehaničkih svojstava nemješljivog sustava PLA/PE-LD u usporedbi s čistim PLA govori nam da je nužno korištenje nanopunila kao potencijalnog kompatibilizatora. U nastavku je provjeren utjecaj povećanja temperature (180 °C) na mješavine PLA/PE-LD 95/5 i 90/10 pripremljene pri 160 °C u ekstruderu. Svojstva navedenih mješavina dalje ćemo optimirati dodatkom nanopunila $CaCO_3$ što je prikazano u nastavku.

4.2.1.2 Utjecaj temperature na mehanička svojstva mješavina PLA/PE-LD

Odabrane mješavine PLA/PE-LD 95/5 i 90/10 pripremljene su na temperaturama 160 °C i 180 °C u ekstruderu te su uspoređena njihova mehanička svojstva. Svi podaci mehaničkih svojstava za navedene mješavine nalaze se u Tablici 14. Zatim, grafički se uspoređuju mješavine PLA/PE-LD 95/5 i 90/10 pripremljene na 160 °C i 180 °C (Slika 39). Iz Tablice 14 možemo vidjeti da nema znatnih promjena ukoliko povećamo temperaturu prilikom miješanja u ekstruderu, no kako bi detaljnije analizirali utjecaj temperature na mehanička svojstva potrebno je rezultate prikazati grafički (Slika 39).



Slika 39. Krivulje naprezanje – istezanje za inicijalne mješavine PLA/PE-LD pripremljene pri 160 °C i 180 °C

Krivulje naprezanje – istezanje (Slika 39) potvrđuju prethodne navode da prilikom povećanja temperature miješanja u ekstruderu ne dolazi do značajnijih promjena mehaničkih svojstava.

U nastavku je odabranim mješavinama dodano nanopunilo $CaCO_3$, kao treća komponenta koja bi mogla djelovati kao kompatibilizator u mješavinama PLA/PE-LD i time poboljšati mehanička svojstva materijala. Mješavine u koje se dodaje nanopunilo odabrane su na temelju željenih svojstava biorazgradivosti, a radi se o mješavinama PLA/PE-LD 95/5 i 90/10 pripremljenih u ekstruderu pri 180 °C.

4.2.1.3 Efekt nanonpunila na mehanička svojstva mješavina PLA/PE-LD

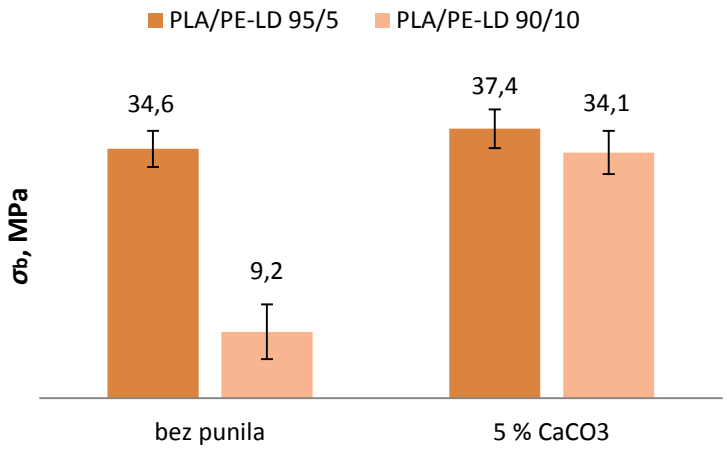
Mehanička svojstva punjenih mješavina PLA/PE-LD/$CaCO_3$ prikazana su u Tablici 14. U navedene mješavine dodaje se 5 % nanopunila $CaCO_3$ te su navedenim mješavinama ispitivana mehanička svojstva.

U radu su [10] istraživani površinski fenomeni nanopunila $CaCO_3$ kao potencijalnog kompatibilizatora te je, temeljem izračuna, ustanovljeno da navedeno nanopunilo ima relativno visoku ukupnu energiju površine i da je izrazito polarno punilo zbog visoke vrijednosti polarne komponente površinske energije.

Kao što je navedeno u istraživanju [49], dodatkom punila u polimernu mješavinu, punilo se može smjestiti u jednu od faza ili preferirano na međupovršini dviju faza, ovisno o interakcijama između punila i komponenata u mješavini. Također, navedeno je da se u punjenim mješavinama punilo smješta u onu polimernu fazu s kojom ima najmanju međupovršinsku napetost. Vrijednost na temelju koje se može predvidjeti gdje će se dodano punilo smjestiti, izračunava se prema formuli koja uključuje izmjerene međupovršinske energije između punila i polimernih komponenata te između polimera u mješavini. Izračun je pokazao da će se punilo $CaCO_3$ u mješavini PLA/PE-LD smjestiti u fazu PE-LD, a ne preferirano na međupovršinu, zbog izrazito visoke i nestabilne energije međupovršine s obje faze PLA i PE-LD. No, koeficijent kvašenja je u ovom slučaju pozitivna vrijednost što znači da ne dolazi do odvajanja faza. Također, navedeno je da je izrazito teško postići smještanje nanopunila na međupovršini te da je potrebno optimirati mnogo faktora koji bi mogli utjecati na termodinamičku ravnotežu. Ukoliko su svi faktori optimirani nanopunilo može djelovati kao kompatibilizator za određenu mješavinu, smještajući se na međupovršinu i na taj način može poboljšati morfologiju i mehanička svojstva nemješljive mješavine.

Obzirom da nanopunilo može djelovati kao kompatibilizator samo u slučaju da se ono smješta na međupovršini u polimernoj mješavini, možemo pretpostaviti da će nanopunilo $CaCO_3$ u ovom slučaju djelovati samo kao nano – ojačavalo jer se ne smješta na međupovršini, već u jednu od faza.

Uspoređujući dobivene podatke za nepunjene mješavine PLA/PE-LD 95/5 i 90/10 i iste mješavine punjene kalcijevim karbonatom, sve pripremljene na istoj temperaturi, 180 °C, možemo vidjeti da dolazi do željenog povećanja prekidne čvrstoće odabranih mješavina dodatkom nanopunila (Tablica 14). To povećanje izraženije je kod mješavine s 10 % PE-LD što se može bolje predočiti na grafičkom prikazu.



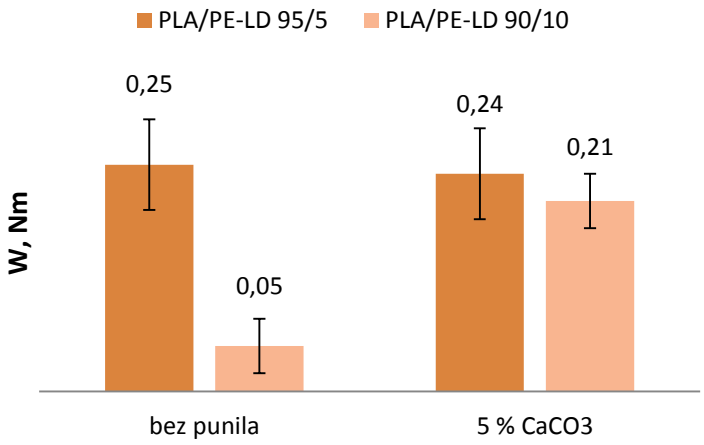
Slika 40. Ovisnost prekidne čvrstoće o sastavu mješavine PLA/PE-LD za nepunjene i punjene mješavine

Prethodno je zamijećeno kako se prekidna čvrstoća drastično smanjuje kod mješavine s 10 % PE-LD; no, dodatkom nanopunila kalcijeva karbonata upravo tom uzorku, PLA/PE-LD 90/10, dolazi do znatnog povećanja prekidne čvrstoće. Kod mješavine s 5 % PE-LD dodatkom nanopunila dolazi do malog povećanja čvrstoće u odnosu na nepunjenu mješavinu (Slika 40).

Kako bi postigli fleksibilnost materijala, polilaktidu se dodaje izrazito žilav materijal PE-LD. Drastično smanjenje žilavosti primjećuje se upravo kod uzorka s 10 % PE-LD na kojem se bazira istraživanje efekta nanopunila na mehanička svojstva mješavina (Tablica 14). Dodatkom nanopunila mješavinama s 5 i 10 % PE-LD primjećujemo da je došlo do značajnijeg porasta žilavosti takvih punjenih mješavina (Tablica 14), što znači da su mješavine PLA/PE-LD/$CaCO_3$ s malim udjelom PE-LD i 5 % nanopunila otpornije na krhki lom te samim time materijal postaje fleksibilniji i pogodniji za upotrebu.

Također, iz dobivenih rezultata vidljivo je da kod mješavine s 10 % PE-LD i 5 % $CaCO_3$ dolazi i do porasta istezljivosti u odnosu na istu mješavinu bez punila, ali i dalje se radi o izrazito niskoj vrijednosti istezanja, koja iznosi oko 2,69 %, u odnosu na čisti PE-LD (41,35 %) kojemu je svrha bila, između ostalog, povećati prekidno istezanje (Tablica 14).

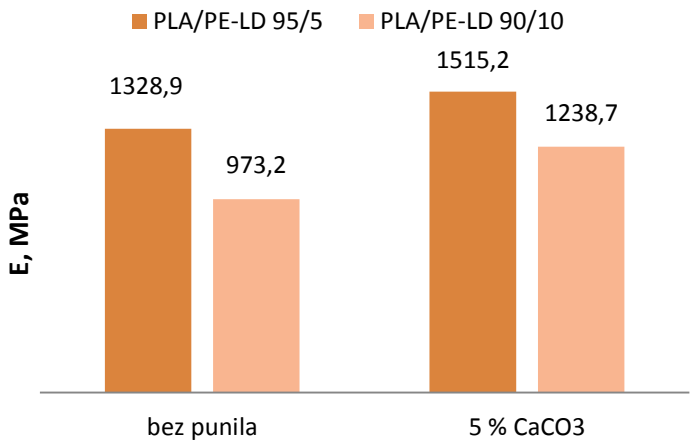
Još jedna svrha dodavanja PE-LD u PLA bila je povećanje rada loma obzirom na visoku vrijednost rada loma čistog PE-LD. Iz dobivenih podataka za rad loma inicijalnih mješavina PLA/PE-LD uočili smo da je došlo do smanjenja rada loma kod mješavina s manjim udjelom PE-LD, što je slučaj i za mješavine PLA/PE-LD 95/5 i 90/10, a naročito je to smanjenje rada loma izraženo za mješavinu s 10 % PE-LD (Tablica 14 i Slika 37).



Slika 41. Ovisnost rada loma o sastavu mješavine PLA/PE-LD za nepunjene i punjene mješavine

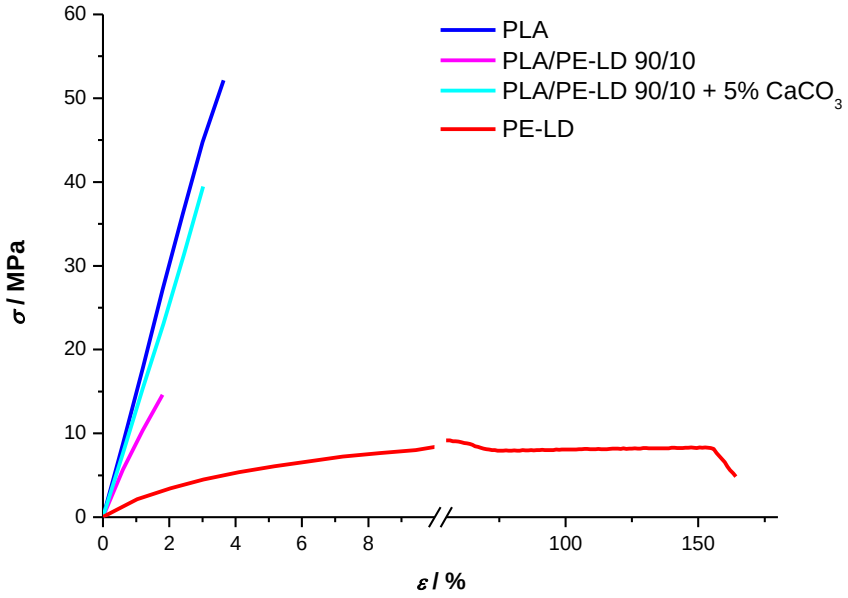
Dodatkom 5 % $CaCO_3$ mješavini s 10 % PE-LD došlo je porasta rada loma (0,21 Nm), koji je još uvijek nizak u odnosu na rad loma čistog PE-LD (4,72 Nm) (Slika 41).

Nadalje, PE-LD se dodaje polilaktidu kako bi se smanjio njegov modul i krutost. Dodatkom malog udjela PE-LD polilaktidu došlo je do pada modula i krutosti, te se daljnjim porastom udjela PE-LD modul i dalje smanjuje (Slika 35).



Slika 42. Ovisnost modula o sastavu mješavine PLA/PE-LD za nepunjene i punjene mješavine

Dodatkom 5 % $CaCO_3$ dolazi do očekivanog porasta modula za obje mješavine PLA/PE-LD 95/5 i 90/10 (Slika 42) obzirom da je poznato da mineralna punila povisuju krutost polimera [7].



Slika 43. Krivulje naprezanje – istezanje za čiste PLA i PE-LD, te nepunjenu i punjenu mješavinu PLA/PE-LD 90/10

Krivulje naprezanje – istezanje (Slika 43) potvrđuju ranije provedene rasprave u kojima se zaključilo da u slučaju mješavine PLA/PE-LD 90/10 dolazi do drastičnog smanjenja prekidne čvrstoće mješavine u odnosu na čisti PLA, što se može objasniti

nedostatkom interakcija između komponenata u smjesi, tj. nemješljivošću komponenata. Također, ne primjećuje se poboljšanje elastičnosti dodatkom 10 % PE-LD unatoč visokom prekidnom istezanju čistog PE-LD.

Punilo je dodano u masenom udjelu od 5 % u navedene mješavine. Kako je prethodno zaključeno da do znatnijeg poboljšanja čvrstoće i žilavosti dolazi kod punjene mješavine s 10 % PE-LD, krivulje naprezanje – istezanje (Slika 43) prikazane su za navedenu mješavinu s punilom i bez punila te se uspoređuju s krivuljama naprezanje – istezanje čistih komponenata. Dodatkom 5 % $CaCO_3$ smjesi PLA/PE-LD 90/10 dolazi do povećanja prekidne čvrstoće u odnosu na nepunjenu mješavinu te djeluje kao ojačavalo. No, u usporedbi s čistim PLA i dalje dolazi do smanjenja čvrstoće dodatkom PE-LD. Nepunjena i punjena mješavina imaju manji modul i smanjenu krutost u odnosu na čisti PLA, no punjena mješavina ima veću krutost nego što je to slučaj kod nepunjene mješavine istog omjera. Nadalje, ne primjećuje se velika promjena istezljivosti mješavine dodatkom punila.

Dodatak nanopunila $CaCO_3$ u ispitivane mješavine PLA/PE-LD 95/5 i 90/10 povećava prekidnu čvrstoću navedenih mješavina u odnosu na iste mješavine bez punila. Obzirom da se punilo $CaCO_3$ smješta, prema prijašnjim istraživanjima [49], u jednu od faza mješavine čime djeluje na porast viskoznosti te faze i na ojačavanje te komponente mješavine, dolazi do porasta prekidne čvrstoće kada se punilo doda navedenim mješavinama. Ova pojava je izraženija kod mješavine omjera 90/10 kada se prekidna čvrstoća drastično povećala u odnosu na istu mješavinu bez punila. Zanimljiva je pojava povećanja žilavosti za obje mješavine PLA/PE-LD 95/5 i 90/10 dodatkom nanopunila $CaCO_3$ u odnosu na nepunjene mješavine što bi se moglo objasniti dobrom adhezijom među fazama u sustavu polimerna matrica – punilo te dobrom raspodjelom veličina čestica punila u PE-LD fazi. Povećanje krutosti punjenih mješavina u odnosu na nepunjene mješavine istog omjera očekivana je pojava s obzirom da čestice punila smanjuju slobodu promjene položaja makromolekula i gibanja polimernih molekula [2]. Istezljivost i elastičnost mješavina s punilom nije se znatno poboljšala u odnosu na čisti PE-LD. U tu svrhu nužno je dodavanje drugih modifikatora mehaničkih svojstava kao što su omekšavala. Omekšavala slabe jačinu međumolekulnih sila čime se povećava slobodni volumen i gibljivost makromolekula te na taj način te tvari omekšavaju materijal, snižavaju krutost i povećavaju istezljivost [2].

Dalje se ispituje utjecaj polietilena veće gustoće na mehanička svojstva mješavina istih omjera kao i s polietilenom niske gustoće. Također, ispituje se utjecaj dodatka nanopunila $CaCO_3$ u mješavinu s PLA i polietilenom visoke gustoće. Veća gustoća trebala

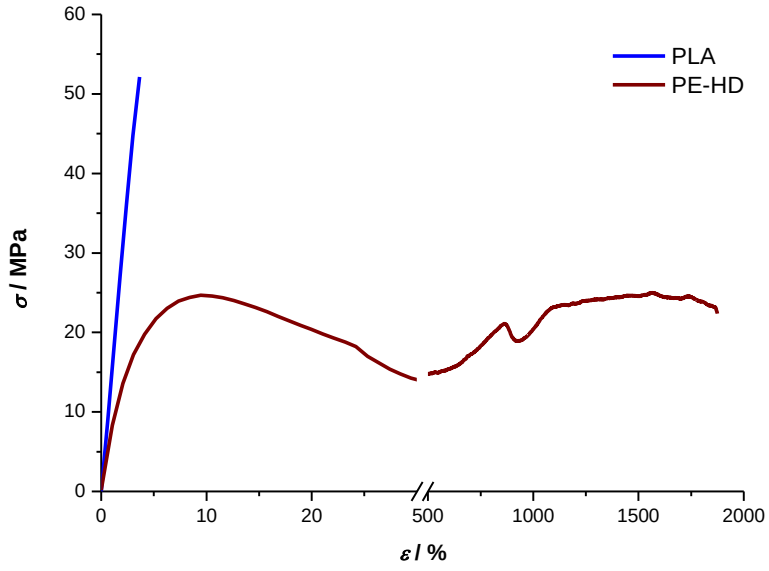
bi utjecati na povećanje elastičnosti polietilena, prekidnu čvrstoću, krutosti te smanjenje žilavosti obzirom da PE-HD zbog linearne strukture makromolekula ima veliki udio kristalne faze [1]. Ispituje se kako će promjena navedenih mehaničkih svojstava zbog veće gustoće polietilena utjecati na svojstva mješavina i kompozita.

4.2.2 Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava mješavina s PE-HD

Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava čistih komponenata PLA i PE-HD, pripremljenih mješavina PLA/PE-HD i kompozita PLA/PE-HD/$CaCO_3$ prikazani su tablično (Tablica 15) i grafički (Slike 44-48).

4.2.2.1 Ispitivanje mehaničkih svojstava inicijalnih mješavina PLA/PE-HD

Čiste komponente, PLA i PE-HD, kao i mješavine PLA/PE-HD različitih omjera pripremljene su u ekstruderu pri 160 °C kako bi se odredio utjecaj PE-HD na mehanička svojstva mješavina na osnovi PLA. Također, ispitivanja s PE-HD se provode kako bi se rezultati mehaničkih svojstava mogli usporediti s rezultatima dobivenim za sustave s PE-LD (Tablica 14). Predviđa se da će doći do povećanja prekidnog istezanja, prekidne čvrstoće, Youngovog modula i krutosti u odnosu na sustave s PE-LD koji su analizirani u prethodnom poglavlju [1].
Najprije se uspoređuju mehanička svojstva čistih komponenata PLA i PE-HD (Slika 44).



Slika 44. Krivulje naprezanje – istezanje za PLA i PE-HD

Mehanička svojstva čistog PLA okarakterizirana su tijekom analize sustava s PE-LD, kao izrazito kruta i krhka komponenta u sustavu. S druge strane, PE-HD kao izrazito tvrd, žilav i elastičan materijal, ima jako veliku vrijednost prekidnog istezanja te rada loma (Tablica 15), što se može vidjeti i iz krivulja naprezanje – istezanje (Slika 44). U odnosu na PLA, PE-HD ima manju vrijednost prekidne čvrstoće i modula; no, u odnosu na PE-LD vrijednosti modula, prekidne čvrstoće, istezljivosti i rada loma kod polietilena visoke gustoće su značajno veće zbog većeg udjela kristalne faze, odnosno zbog izostanka razgranatih bočnih skupina na osnovnom makromolekulnom lancu što omogućuje gušće slaganje lančanih segmenata [1].

Dalje je važno istražiti kako će veća gustoća polietilena utjecati na mješavine PLA/PE-HD različitih omjera.

Cilj miješanja ova dva polimera je prevladavanje nedostataka PLA, ali i zadržavanje dobrih svojstava polilaktida; također, uz zadržavanje biorazgradivosti PLA dodavanjem što manjeg udjela PE-HD koji bi poboljšati svojstva mješavine, ali bez ugrožavanja inicijalno visoke čvrstoće PLA. Nadalje, PE-HD bi kao izrazito žilav i fleksibilan materijal trebao poboljšati žilavost izrazito krhkom polilaktidu.

Usporedbom mješavina s polietilenom niske gustoće primjećuju se veće vrijednosti prekidne čvrstoće za mješavine istih omjera PLA/PE-HD što je i očekivano obzirom na inicijalno veću prekidnu čvrstoću čistog PE-HD u odnosu na čisti PE-LD (Tablica 14). U ovom slučaju, primjećuje se visoka prekidna čvrstoća mješavine omjera 90/10 koja iznosi 44,2 MPa (Tablica 15). S druge strane, analizom mehaničkih svojstava mješavina s PE-LD u prethodnom poglavlju, ustanovljeno je da je došlo do drastičnog pada prekidne čvrstoće za mješavinu istog omjera, koja je iznosila samo 9,3 MPa, a dodatkom punila povećala se na 34,1 MPa (Tablica 14).

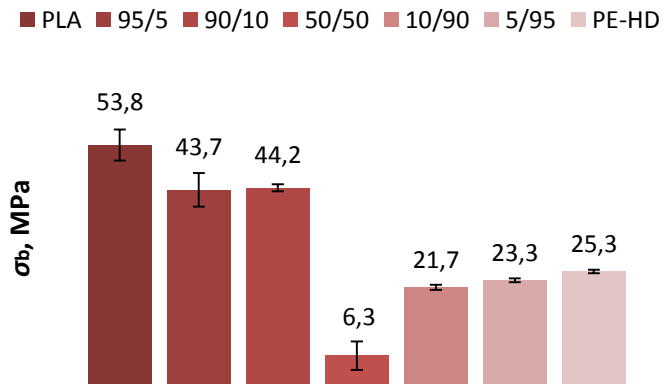
Nadalje, izrazito visoka inicijalna istezljivost čistog PE-HD nije utjecala na povećanje istezljivosti mješavina PLA/PE-HD s malim udjelom PE-HD, tek kod većih udjela PE-HD dolazi do značajnog povećanja istezljivosti.

Udarna žilavost dodatkom malog udjela PE-HD pada za mješavinu s 5 % PE-HD, te naglo padne za mješavinu s 10 % PE-HD. Kod uzoraka s 50 % i više PE-HD do loma, prilikom ispitivanja udarne žilavosti po Izodu, nije došlo (Tablica 15). Usporedbom s mješavinama s PE-LD primjećuje se isti trend pada udarne žilavosti kod mješavina s manjim udjelom PE-LD (Tablica 14). Zbog velikog rasipanja podataka prilikom mjerenja udarne žilavosti po Izodu vrijednosti dobivene ovom metodom se ne mogu smatrati vjerodostojnima.

Tablica 15. Mehanička svojstva mješavina PLA/PE-HD i mješavina punjenih nanopunilom (5 mas. %) PLA/PE-HD/$CaCO_3$

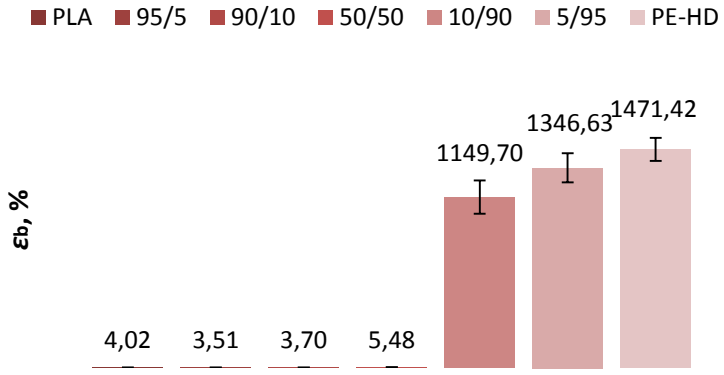
***T*, °C**	**Sastav, %**	**Mehanička svojstva**						
	PLA/PE-HD	**Naprezanje kod popuštanja** σ_y **(MPa)**	**Istezanje kod popuštanja** ε_y **(%)**	**Modul** ***E*** **(MPa)**	**Prekidna čvrstoća** σ_b **(MPa)**	**Prekidno istezanje** ε_b **(%)**	**Rad loma** ***W*** **(Nm)**	**Udarna žilavost po Izodu** a_{iU} **(kJ/m^2)**
160	**PLA 100/0**	-	-	1428,6	53,8 ± 3,5	4,02 ± 0,26	0,57 ± 0,08	44,5 ± 4,6
	95/5	-	-	1097,0	43,7 ± 3,8	3,51 ± 0,15	0,36 ± 0,07	38,7 ± 15,1
	90/10	-	-	965,4	44,2 ± 0,8	3,70 ± 0,03	0,43 ± 0,01	10,2 ± 6,0
	50/50	14,2 ± 0,8	2,3 ± 0,3	685,1	6,3 ± 3,2	5,48 ± 0,25	0,28 ± 0,03	(N)
	10/90	23,1 ± 0,6	8,3 ± 0,6	784,3	21,7 ± 0,6	1149,70 ± 111,74	55,58 ± 2,10	(N)
	5/95	24,2 ± 0,4	9,1 ± 0,4	677,9	23,3 ± 0,4	1346,63 ± 98,30	65,58 ± 4,14	(N)
	PE-HD 0/100	25,4 ± 0,5	9,6 ± 0,4	680,2	25,3 ± 0,4	1471,42 ± 77,85	99,95 ± 3,88	(N)
180	**95/5**	-	-	1107,1	37,9 ± 3,6	3,27 ± 0,43	0,28 ± 0,06	10,2 ± 6,7
	90/10	-	-	1191,8	33,2 ± 1,9	2,84 ± 0,27	0,23 ± 0,02	42,3 ± 2,8
	PLA/PE-HD + $CaCO_3$							
180	**95/5**	-	-	1208,5	33,3 ± 4,6	2,60 ± 0,34	0,24 ± 0,05	11,2 ± 7,7
	90/10	-	-	1149,9	32,8 ± 2,2	2,76 ± 0,21	0,21 ± 0,03	40,5 ± 2,8

Dalje će dobiveni rezultati biti prikazani grafički te će se analizirati utjecaj različitih udjela PE-HD na mehanička svojstva mješavina na osnovi PLA.



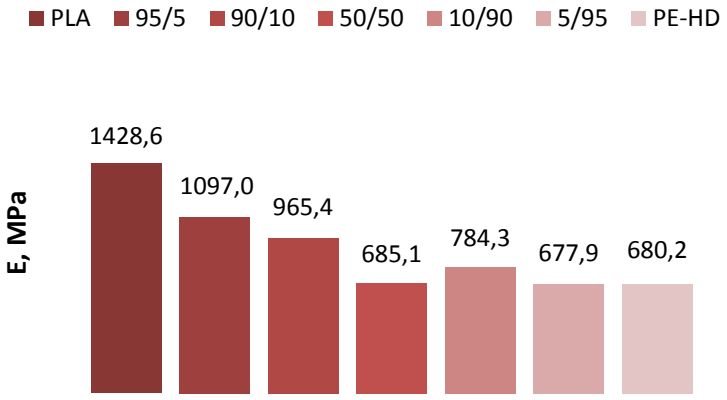
Slika 45. Ovisnost prekidne čvrstoće o sastavu mješavine PLA/PE-HD

Ne dolazi do drastičnog smanjenja prekidne čvrstoće dodatkom malog udjela PE-HD, već do smanjenja dolazi kada se doda 50 % PE-HD (Slika 45). Obzirom da je cilj miješanja ovih dvaju polimera zadržavanje izvorno visoke čvrstoće PLA uz dodavanje minimalne količine petrokemijske komponente, PE-HD, kako bi se zadržala biorazgradivost PLA, možemo reći da mješavine s malim udjelom PE-HD imaju dobra svojstva čvrstoće.



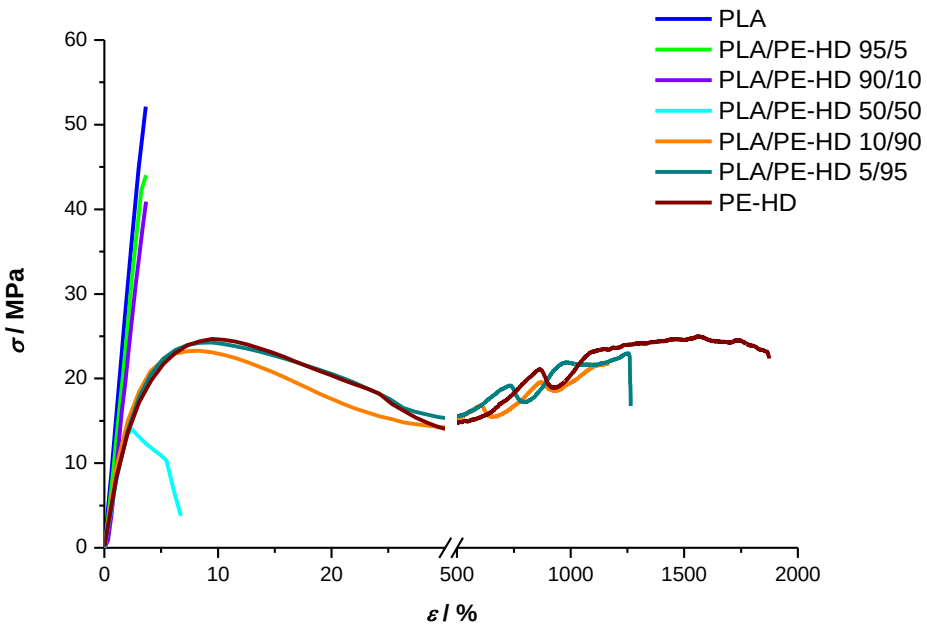
Slika 46. Ovisnost prekidnog istezanja o sastavu mješavine PLA/PE-HD

Prekidno istezanje mješavina s malim udjelom PE-HD (manje od 50 %) ne raste, već do značajnog porasta dolazi kada se u sustav doda velika količina PE-HD. Unatoč značajno većoj elastičnosti PE-HD u odnosu na PE-LD, nema poboljšanja elastičnosti mješavina ukoliko se ne doda velika količina PE-HD u mješavinu što bi ugrozilo biorazgradivost i primjenjivost materijala.



Slika 47. Ovisnost modula o sastavu mješavine PLA/PE-HD

Iz grafičkog prikaza (Slika 47) možemo vidjeti da se radi o većim vrijednostima modula u odnosu na mješavine s PE-LD zbog veće inicijalne vrijednosti modula čistog PE-HD. S druge strane, manji udjeli dodanog PE-HD smanjuju inicijalno visoki modul čistog PLA. Kao i u slučaju istezljivosti, do povećanja rada loma i žilavosti dolazi dodatkom veće količine PE-HD. Dodatak manje količine PE-HD nema nikakav utjecaj na povećanje rada loma unatoč izrazito velikoj vrijednosti rada loma čistog PE-HD.



Slika 48. Krivulje naprezanje – istezanje za čiste PLA i PE-HD i mješavine PLA/PE-HD različitog sastava

Krivulje naprezanje – istezanje prikazane su za sve pripremljene mješavine PLA/PE-HD kao i za čiste komponente PLA i PE-HD (Slika 48). Iz navedenih krivulja može se potvrditi ranije provedena rasprava o utjecaju PE-HD na mehanička svojstva PLA u ovisnosti o dodanom udjelu PE-HD. Dakle, dodatkom male količine PE-HD dolazi do neznatnog smanjenja prekidne čvrstoće uzorka. Kod uzorka koji sadrži 50 % PE-HD primjećuje se drastično smanjenje čvrstoće te dodatkom većeg udjela PE-HD polilaktidu dolazi do ponovnog povećanja čvrstoće. Također, tek povećanjem udjela PE-HD iznad 50 % dolazi do značajnog porasta istezljivosti, dok je za mješavine s malim udjelom PE-HD istezljivost izrazito niska.

Dodatkom samo 5 % PE-HD u PLA ne dolazi do velikog smanjenja čvrstoće u odnosu na čisti PLA. Dodatak ovako male količine PE-HD ne doprinosi poboljšanju istezljivosti i rada loma, dok se modul i krutost samo malo smanjuju. Dodatkom 10 % PE-HD primjećuje se mali porast čvrstoće u odnosu na mješavinu s 5 % PE-HD, ali i dalje nema poboljšanja u elastičnosti i žilavosti materijala. Najlošija svojstva primjećuju se kod mješavine s 50 % PE-HD kada dolazi do drastičnog smanjenja čvrstoće s lošim svojstvom elastičnosti u odnosu na ostale mješavine.

Može se zaključiti da miješanjem PE-HD i PLA nije došlo do znatnijeg pogoršanja mehaničkih svojstava, ali nije došlo niti do željenih poboljšanja elastičnosti i žilavosti te da zadovoljavajuća svojstva čvrstoće i krutosti daje mješavina PLA/PE-HD 90/10, ali s izrazito lošim svojstvima elastičnosti i fleksibilnosti. U tu svrhu nužno je dodavanje nanopunila i drugih modifikatora mehaničkih svojstava kako bi se eventualno poboljšala elastičnosti i žilavost te smanjila krutost.

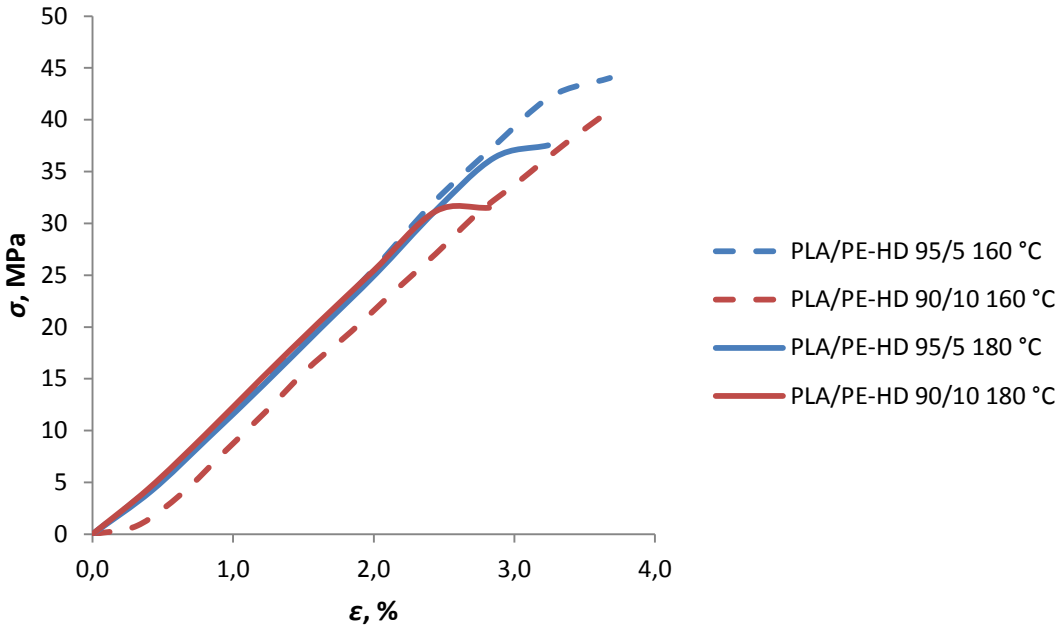
U nastavku je provjeren utjecaj povećanja temperature (na 180 °C) na mješavine PLA/PE-HD 95/5 i 90/10. Svojstva navedenih mješavina dalje ćemo optimirati dodatkom nanopunila $CaCO_3$ što je prikazano u nastavku.

4.2.2.2 Utjecaj temperature na mehanička svojstva mješavina PLA/PE-HD

Odabrane mješavine PLA/PE-HD 95/5 i 90/10 pripremljene su na temperaturama 160 °C i 180 °C te se analizira utjecaj povećanja temperature na mehanička svojstva navedenih mješavina. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava navedenih mješavina za obje temperature nalaze se u Tablici 15 i na Slici 49.

Usporedbom mehaničkih svojstava mješavina PLA/PE-HD 95/5 i 90/10 pripremljenih na

160 °C u ekstruderu i mješavina pripremljenih na 180 °C (Tablica 15) možemo vidjeti da nije došlo do nikakvih značajnih poboljšanja ili pogoršanja mehaničkih svojstava kada su mješavine pripremljene na 180 °C. Jedina veća promjena primjećuje se kod povećanja krutosti za mješavinu omjera 90/10. Podaci su analizirani detaljnije crtanjem krivulja naprezanje – istezanje.



Slika 49. Krivulje naprezanje – istezanje za inicijalne mješavine PLA/PE-HD pripremljene pri 160 °C i 180 °C

Krivulje naprezanje – istezanje potvrđuju prethodne navode o neznatnom utjecaju povećanja temperature pripreme mješavina na mehanička svojstva (Slika 49). Uočava se tek neznatno smanjenje prekidne čvrstoće i istezanja, ali u konačnici povećanje temperature pripreme na 180 °C nema pozitivan utjecaj na mehanička svojstva ispitivanih mješavina PLA/PE-HD 95/5 i 90/10.

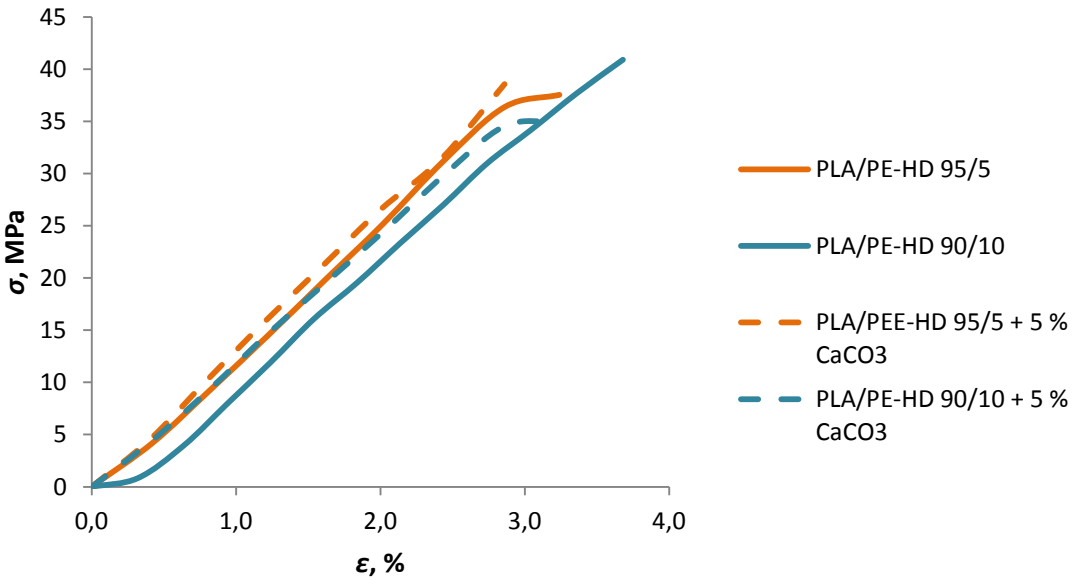
U nastavku rada u odabrane mješavine dodano je nanopunilo $CaCO_3$ u masenom udjelu od 5 % i pripremljeni sustav PLA/PE-HD/$CaCO_3$ zamiješan je u ekstruderu na 180 °C. Mješavine u koje se dodaje punilo odabrane su na temelju željenog svojstva biorazgradivost i smanjenja petrokemijskog neobnovljivog otpada kao što je PE-HD, a to su mješavine PLA/PE-HD 95/5 i 90/10.

4.2.2.3 Efekt nanopunila na mehanička svojstva mješavina PLA/PE-HD

Mehanička svojstva punjenih mješavina PLA/PE-HD/$CaCO_3$ prikazana su u Tablici 15. Usporedba mehaničkih svojstava punjenih mješavina u odnosu na nepunjene mješavine istih omjera PLA/PE-HD pripremljenih na istoj temperaturi (180 °C) pokazuje da dodatak 5 % kalcijeva karbonata čak malo snizuje prekidnu čvrstoću mješavina u odnosu na nepunjene mješavine istog sastava. Također, malo snizuje i prekidnu istezljivost mješavina, kao i rad loma i žilavost. Ranije provedena rasprava o utjecaju nanopunila kalcijeva karbonata na mehanička svojstva mješavina PLA/PE-LD pokazala je da dodatak istog masenog udjela istog punila $CaCO_3$ povećava prekidnu čvrstoću mješavina u odnosu na nepunjene mješavine istog omjera PLA/PE-LD, naročito u slučaju mješavine s 10 % PE-LD (Tablica 14 i Slika 40).

Nadalje, usporedba mehaničkih svojstava mješavina s PE-LD (Tablica 14) i PE-HD (Tablica 15) pokazuje da je prekidna čvrstoća punjenih mješavina s PE-LD čak veća u odnosu na punjene mješavine s PE-HD unatoč većoj inicijalnoj prekidnoj čvrstoći čistog PE-HD.

Prikazane su krivulje naprezanje – istezanje za mješavine bez punila i s punilom (5 % $CaCO_3$) za mješavine PLA/PE-HD 95/5 i 90/10.



Slika 50. Krivulje naprezanje – istezanje nepunjenih mješavina PLA/PE-HD 95/5 i 90/10 i punjenih mješavina s 5 % $CaCO_3$

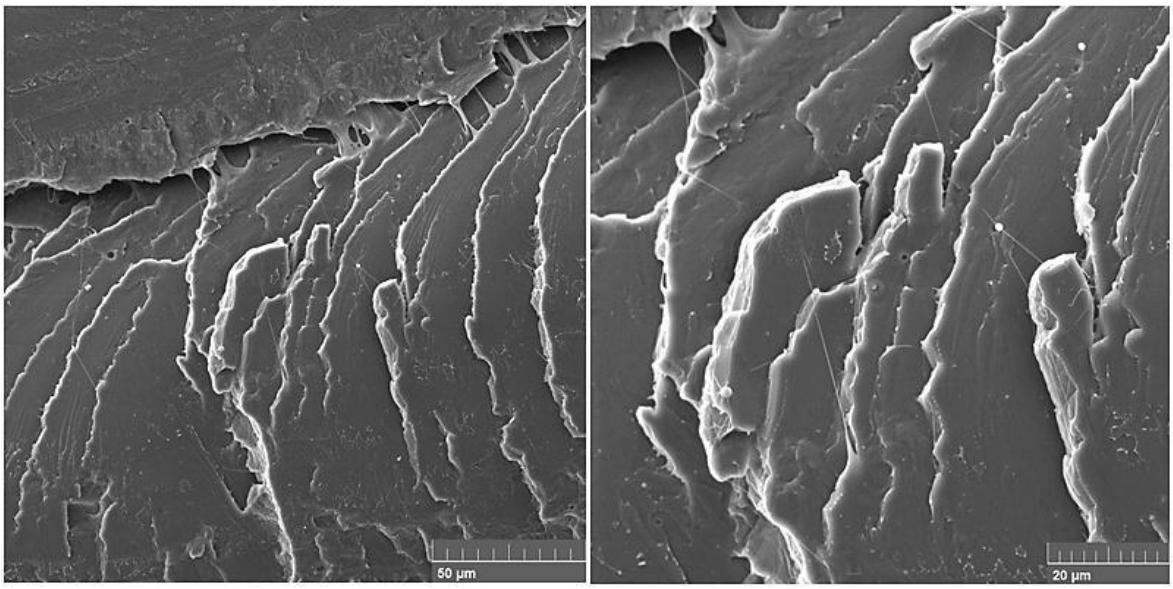
Iz krivulja (Slika 50) možemo vidjeti kako punilo malo snizuje čvrstoću za obje mješavine te kako nema značajnog pomaka u poboljšanju ostalih mehaničkih svojstava dodatkom nanopunila $CaCO_3$ sustavu PLA/PE-HD.

Tako se može općenito zaključiti da dodatak nanopunila mješavinama PLA/PE-HD 95/5 i 90/10 loše utječe na mehanička svojstva navedenih mješavina za razliku od mješavina s PE-LD kada nanopunilo djeluje kao nano – ojačanje te uz povećanje modula i krutosti povećava i čvrstoću i žilavost punjenih mješavina. Bolja svojstva čvrstoće imaju nepunjene mješavine kada se doda mali udio PE-HD u PLA s ciljem zadržavanja biorazgradivosti PLA. Također, nanopunilo u sustavu PLA/PE-HD/$CaCO_3$ čak u maloj mjeri snizuje istezljivost i rad loma. Mješavine bez punila dodatkom male količine PE-HD ne pokazuju poboljšanje žilavosti i elastičnosti što se može poboljšati dodatkom spomenutih omekšavala ili plastifikatora, kao i u slučaju s PE-LD, koji djeluju tako da omekšavaju materijal smanjujući krutost i povećavajući elastičnost te žilavost. Potrebno ih je dodati u optimalnoj količini kako ne bi došlo do smanjenja čvrstoće.

4.3 Morfologija čistih polimera, nepunjenih i punjenih mješavina

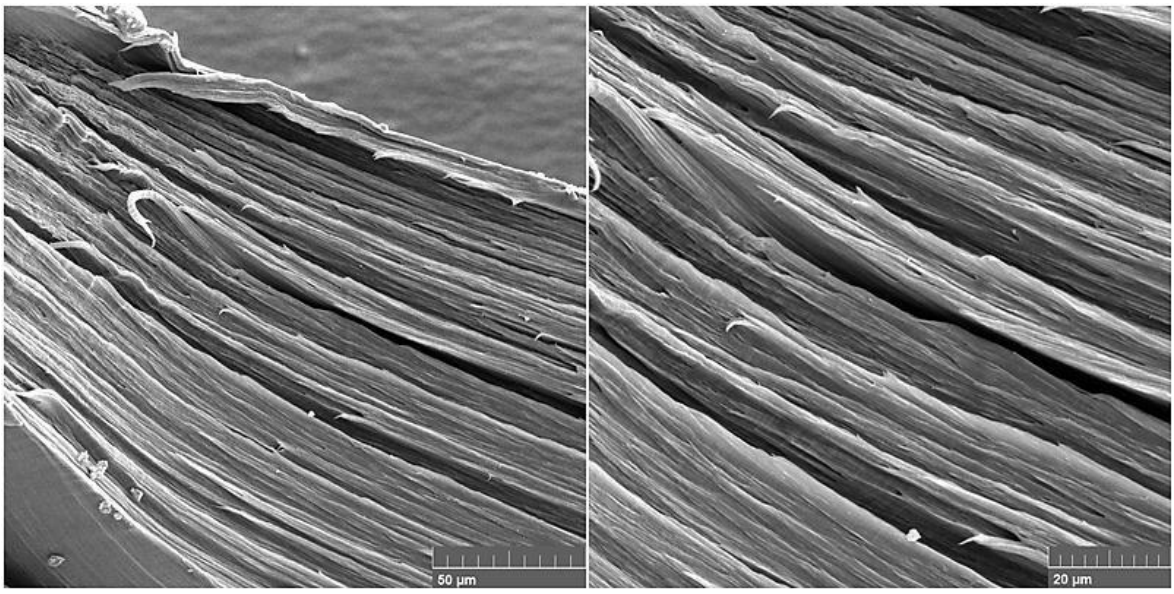
Rezultati morfoloških ispitivanja odabranih uzoraka prikazani su slikama (Slike 51-64), a dobiveni su snimanjem SEM mikrografije površine loma čistih komponenata PLA, PE-LD i PE-HD, nepunjenih i punjenih mješavina. Uzorci čistih komponenata pripremljeni su na 160 °C, a svi uzorci pripremljeni su u ekstruderu. Odabrane mješavine kojima je snimana mikrografija su mješavine PLA/PE-LD 90/10, 50/50, 10/90, 5/95 pripremljene na temperaturi 160 °C, mješavina PLA/PE-LD 90/10 pripremljena na temperaturi 180 °C i punjena mješavina PLA/PE-LD 90/10 + 5 % $CaCO_3$ pripremljena na temperaturi 180 °C. Dalje, odabrane su mješavine PLA/PE-HD 90/10, 50/50, 10/90 i 5/95 pripremljene na temperaturi 160 °C, mješavina PLA/PE-HD 90/10 pripremljena na temperaturi 180 °C i punjena mješavina PLA/PE-HD 90/10 + 5 % $CaCO_3$ pripremljena na temperaturi 180 °C.

Površine loma prije snimanja skenirajućim elektronskim mikroskopom naparene su zlatom u inertnoj atmosferi argona kako bi se polimerima povećavala vodljivost.



Slika 51. SEM mikrografije površine loma čistog PLA

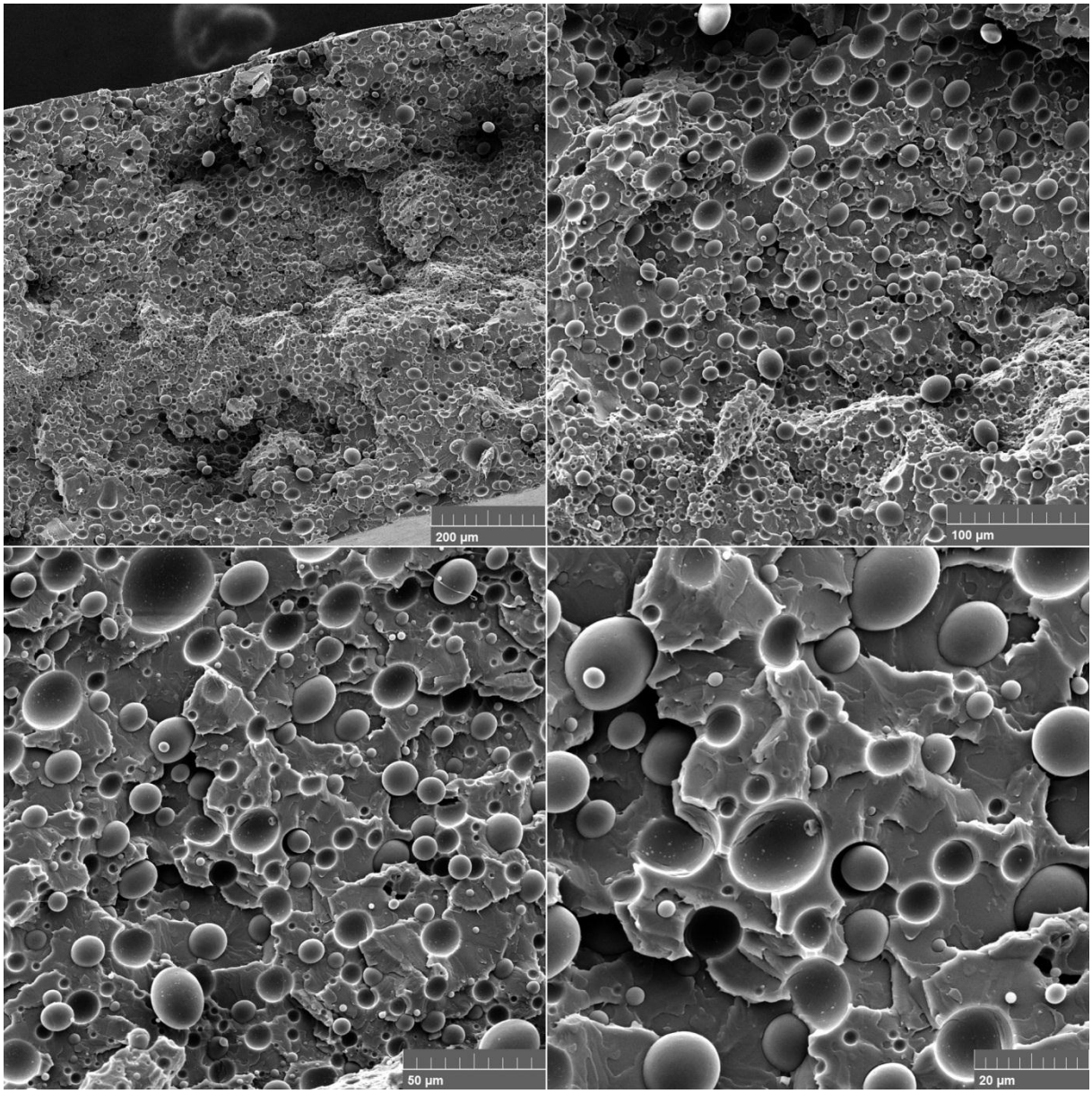
Na SEM mikrografijama površine loma čistog PLA (Slika 51) primjećuje se ravna i glatka površina loma što odgovara svojstvima PLA, a upućuje na krhko ponašanje PLA i izostanak plastičnih deformacija. Navedena svojstva su u skladu s dobivenim mehaničkim svojstvima, koja pokazuju veliku krutost i prekidnu čvrstoću, a malu elastičnost i žilavost (Tablica 14).



Slika 52. SEM mikrografije površine loma čistog PE-LD

S druge strane, SEM mikrografije (Slika 52) površine loma druge komponente, čistog PE-LD, pokazuju neravnu i hrapavu površinu loma s vidljivim paralelnim vlaknima,

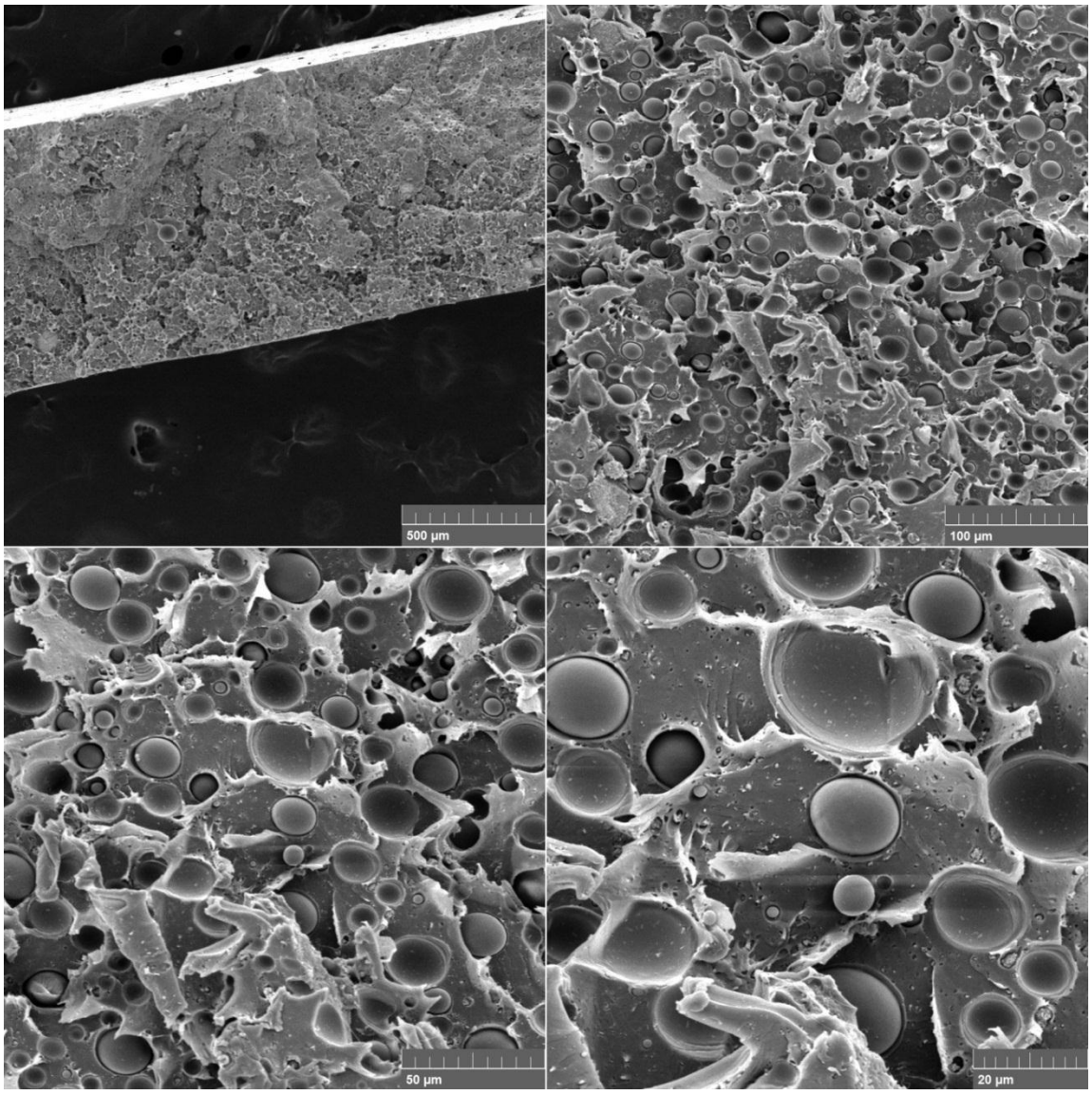
tzv. fibrilima što upućuje na prisutnost plastične deformacije. Ovakva površina loma u skladu je s mehaničkim svojstvima čistog PE-LD koja upućuju na malu prekidnu čvrstoću i veliku istezljivost te žilavost (Tablica 14).



Slika 53. SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-LD 90/10

Na SEM mikrografijama (Slika 53) površine loma mješavine PLA/PE-LD 90/10 pripremljene na 160 °C vide se dispergirane domene nepravilnog oblika PE-LD u PLA matrici. Odmah se može uočiti nekompatibilnost faza, zbog stvaranja dvije odvojene faze. Veličina domena PE-LD kreće se u rasponu od 5 – 20 µm. Primjećuje se izostanak plastičnih deformacija što odgovara površini loma čistog PLA, koji je u ovom slučaju

polimerna osnova. Do loma dolazi na granici faza što potvrđuje lošu adheziju između polimera, a na mikrografijama se manifestira kao prazna mjesta, odnosno rupe koje su ostale na mjestima gdje su prije loma bile domene PE-LD faze, a koje su se tijekom loma istrgnule iz matrice. Mehanička svojstva odgovaraju površini loma ove mješavine kod koje dolazi do drastičnog smanjenja prekidne čvrstoće, žilavosti, krutosti u odnosu na čisti PLA (Tablica 14).



Slika 54. SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-LD 90/10 punjene s 5 % $CaCO_3$

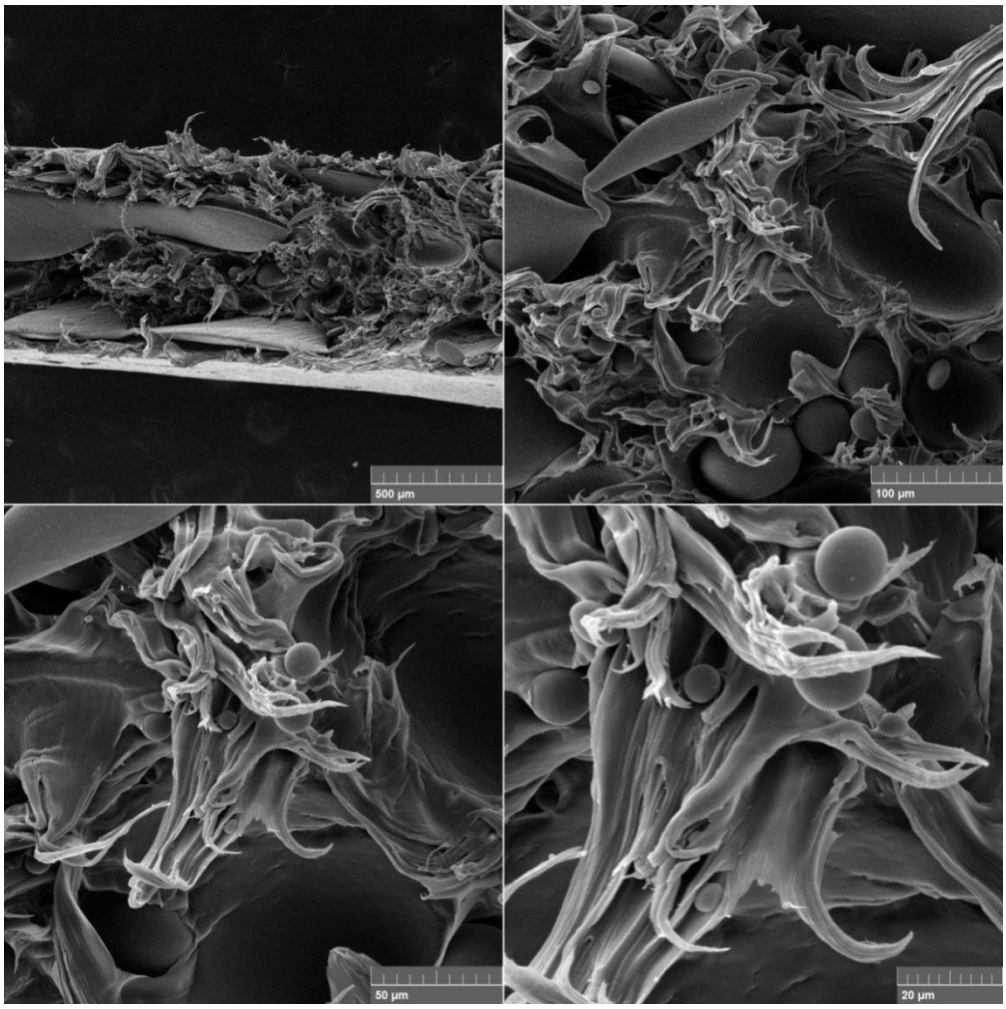
Dodatak nanopunila mješavini PLA/PE-LD 90/10 mogao bi povećati interakcije na međupovršini između faza, i tako djelovati kao kompatibilizator, ili pojačati sustav te djelovati kao nano – ojačavalo [10]. Na SEM mikrografijama (Slika 54) kompozita

PLA/PE-LD/$CaCO_3$ s 5 % dodanog nanopunila uočava se da nije došlo do povećanja međufazne adhezije između polimernih faza te se i dalje uočava odvajanje faza. Dispergirane faze su pravilnijeg oblika nego kod mješavine bez nanopunila (Slika 53), punilo je malo utjecalo na smanjenje dispergirane faze u polimernoj matrici te se veličina dispergirane faze kreće od 5 do 15 μm. Uočava se da se punilo smješta uglavnom u PLA fazu koja predstavlja polimernu matricu u ovom slučaju. Rezultati mehaničkih svojstava (Tablica 14) kompozita PLA/PE-LD 90/10 s 5 % $CaCO_3$, pripremljenog na 180 °C, pokazuju da dodatkom nanopunila dolazi do značajnijeg povećanja prekidne čvrstoće i žilavosti, ali i do očekivanog porasta modula i krutosti zbog toga što čestice punila u polimeru smanjuju slobodu gibanja polimernih molekula pri čemu dolazi do porasta modula dodatkom nanopunila (Tablica 14).

Obzirom da se nanopunilo, u ovom slučaju, ne smješta preferirano na međupovršini dviju polimernih faza i ne uočava se poboljšanje interakcija između faza, ali dolazi do finije raspodjele dispergirane faze u matrici, povećanje čvrstoće može se pojasniti djelovanjem nanopunila kao ojačavala koje omogućuje finiju raspodjelu dispergirane faze u matrici. Nanopunilo $CaCO_3$ smješta se u jednu od faza povećavajući viskoznost te faze i na taj način ojačavajući tu fazu što se manifestira kao porast čvrstoće.

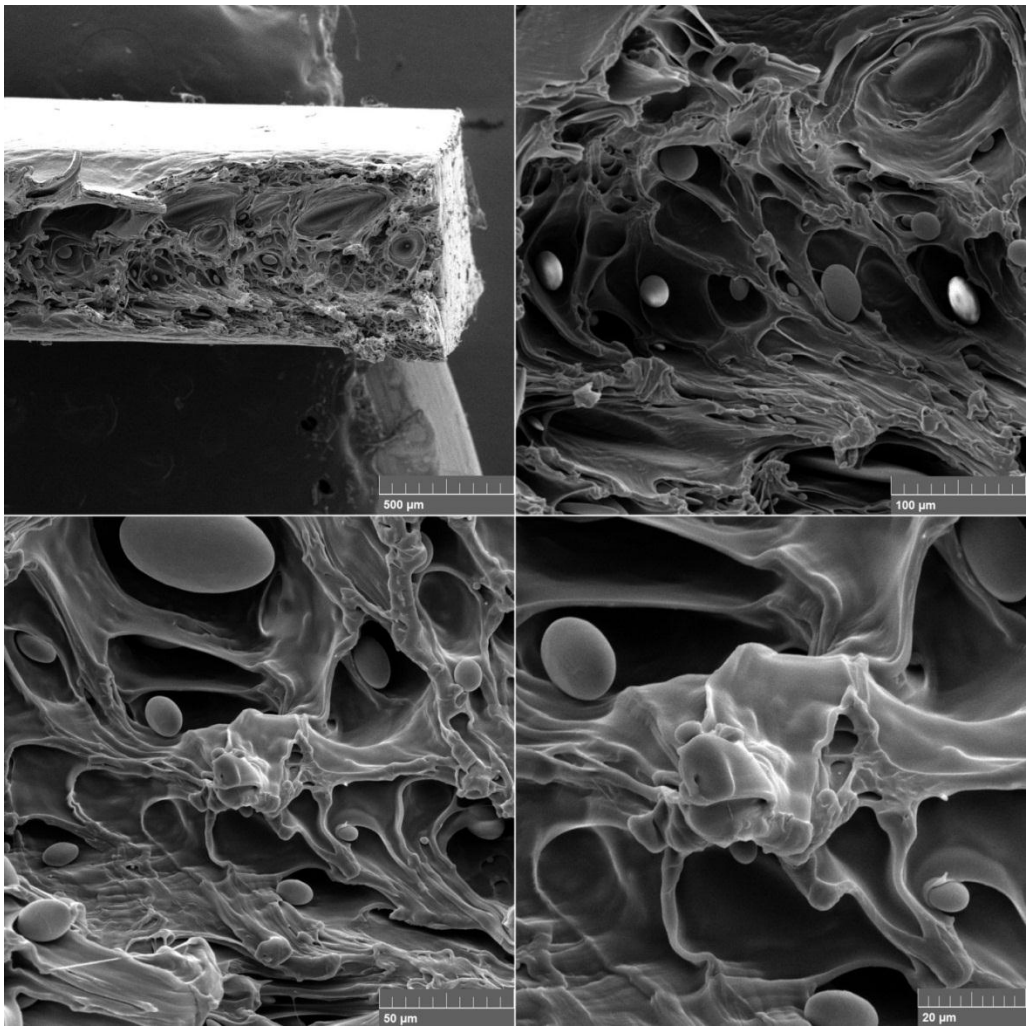
Utjecaj porasta udjela PE-LD na morfologiju mješavina PLA/PE-LD prikazan je na Slikama 55-57. Smanjenje prekidne čvrstoće dodatkom većeg udjela PE-LD u odnosu na inicijalno visoku čvrstoću čistog PLA povezuje se s nedostatkom interakcija, odnosno s vidljivim odvajanjem faza na međupovršini. Na SEM mikrografijama primjećuje se povećanje plastične deformacije kako se povećava udio PE-LD, koji tada predstavlja polimernu osnovu u kojoj su dispergirane čestice PLA faze.

Prema rezultatima mehaničkih svojstava najmanju prekidnu čvrstoću pokazuje mješavina PLA/PE-LD 50/50 (Tablica 14).



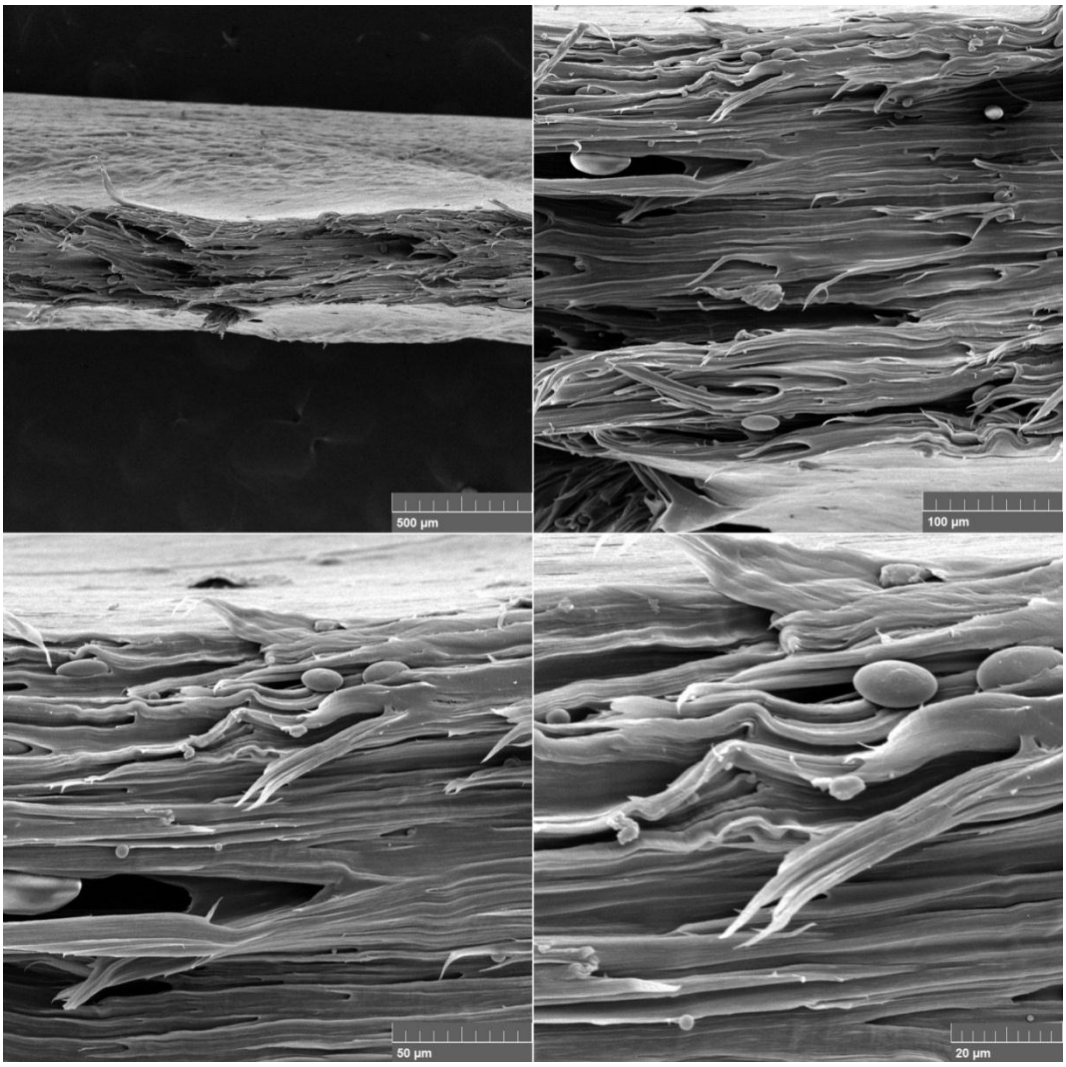
Slika 55. SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-LD 50/50

SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-LD 50/50 (Slika 55) prikazuju izrazito nehomogenu strukturu s dispergiranim domenama, veličine 10 – 50 µm, okružene matricom s izrazito velikom plastičnom deformacijom, odnosno s fibrilima istegnutim u svim smjerovima. Uočava se potpuno odvajanje i odsustvo bilo kakvih interakcija između faza što rezultira izrazito lošim mehaničkim svojstvima (Tablica 14).



Slika 56. SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-LD 10/90

SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-LD 10/90 (Slika 56) prikazuju velike šupljine na mjestima gdje su smještene domene dispergirane PLA faze što ukazuje na izrazito lošu adheziju između faza što vodi do odvajanja na međupovršini zbog čega domene PLA u matrici PE-LD ne doprinose mehaničkim svojstvima mješavine. Šupljine predstavljaju mikropukotine koje iniciraju lom uzorka uslijed djelovanja vanjske sile. Mehanička svojstva uzorka odgovaraju lošoj morfologiji navedene mješavine s malom prekidnom čvrstoćom, ali velikim prekidnim istezanjem i fleksibilnošću, te niskim modulom i krutosti (Tablica 14).

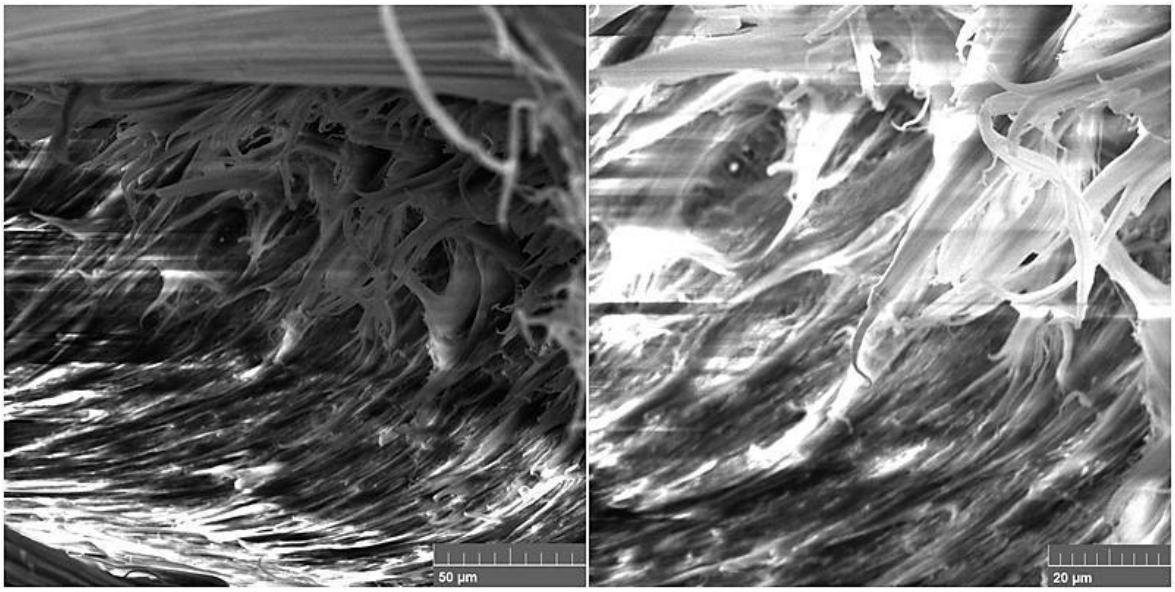


Slika 57. SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-LD 5/95

SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-LD 5/95 (Slika 57) odgovaraju mehaničkim svojstvima ove mješavine, odnosno maloj vrijednosti prekidne čvrstoće s izrazito velikom vrijednosti prekidnog istezanja i malog modula (Tablica 14).

Dalje se ispituje utjecaj polietilena visoke gustoće na morfologiju odabranih mješavina s PLA. Odabrane su mješavine istih omjera kao i mješavine s PE-LD. Također, ispituje se utjecaj povećanja temperature miješanja na morfologiju mješavina PLA/PE-HD za mješavinu s 10 % PE-HD. Za istu mješavinu ispituje se utjecaj nanopunila na morfologiju, kada se nanopunilo dodaje u masenom udjelom od 5 % u mješavinu. Veća gustoća polietilena utječe na povećanje prekidne čvrstoće, modula i krutosti, prekidnog istezanja, te žilavosti u odnosu čisti PE-LD.

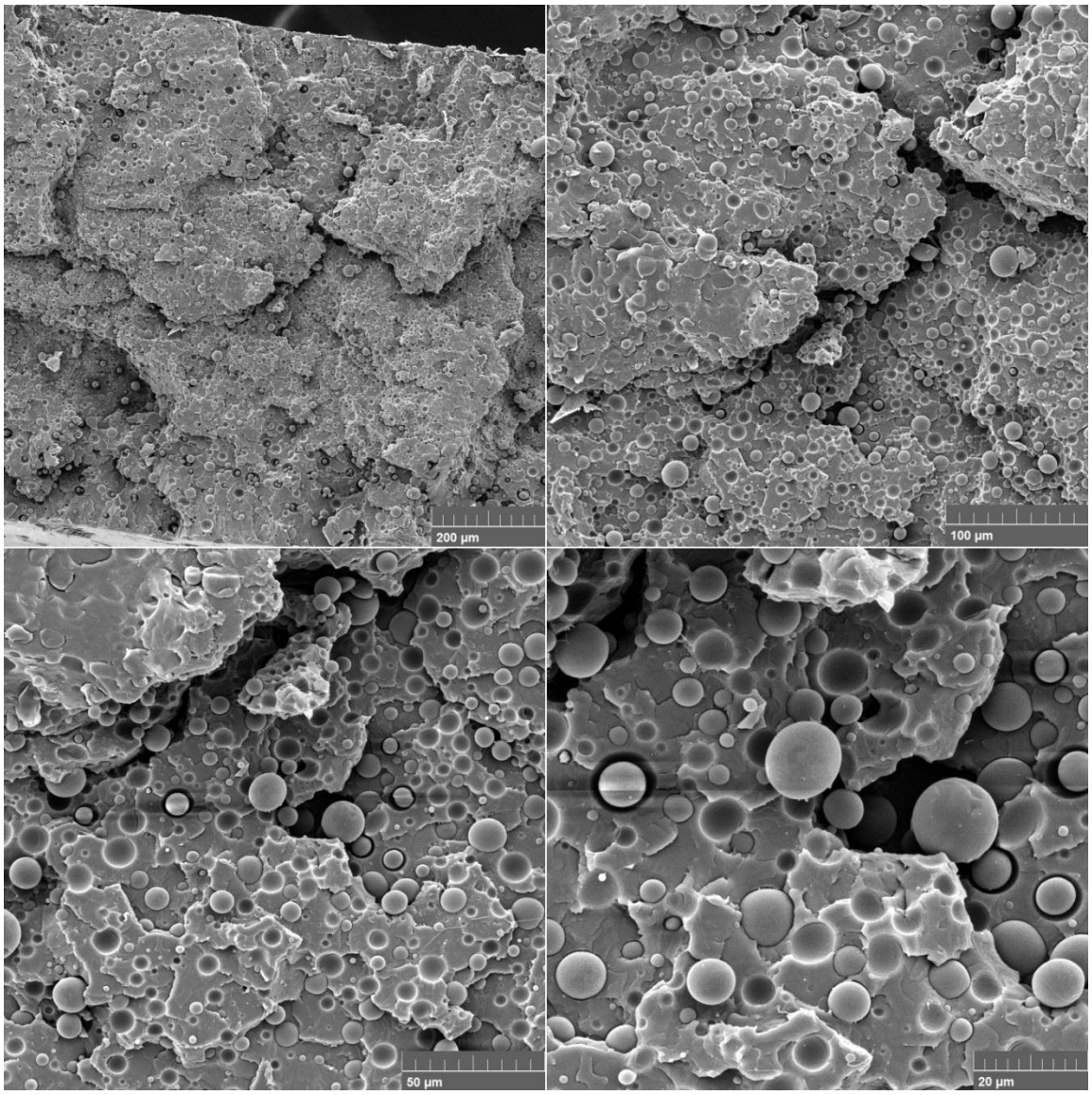
Mehanička svojstva pokazala su da su vrijednosti prekidnih čvrstoća mješavina s PE-HD istih omjera veće u odnosu na mješavine s PE-LD, što je očekivano obzirom na vrijednosti inicijalne prekidne čvrstoće PE-HD i PE-LD (Tablice 14 i 15).



Slika 58. SEM mikrografije površine loma čistog PE-HD

SEM mikrografije površine loma čistog PE-HD (Slika 58) odgovaraju mehaničkim svojstvima čistog PE-HD koji ima izrazito veliko prekidno istezanje, modul i žilavost (Tablica 15), a u odnosu na čisti PE-LD ima znatno veću prekidnu čvrstoću.

Rezultati mehaničkih svojstava pokazali su da dodatkom malog udjela PE-HD u PLA dolazi do neznatnog smanjenja prekidne čvrstoće, a tek dodatkom 50 % PE-HD dolazi do značajnijeg smanjenja prekidne čvrstoće, a prekidno istezanje znatnije se povećava tek dodatkom velikog udjela PE-HD u mješavinu.

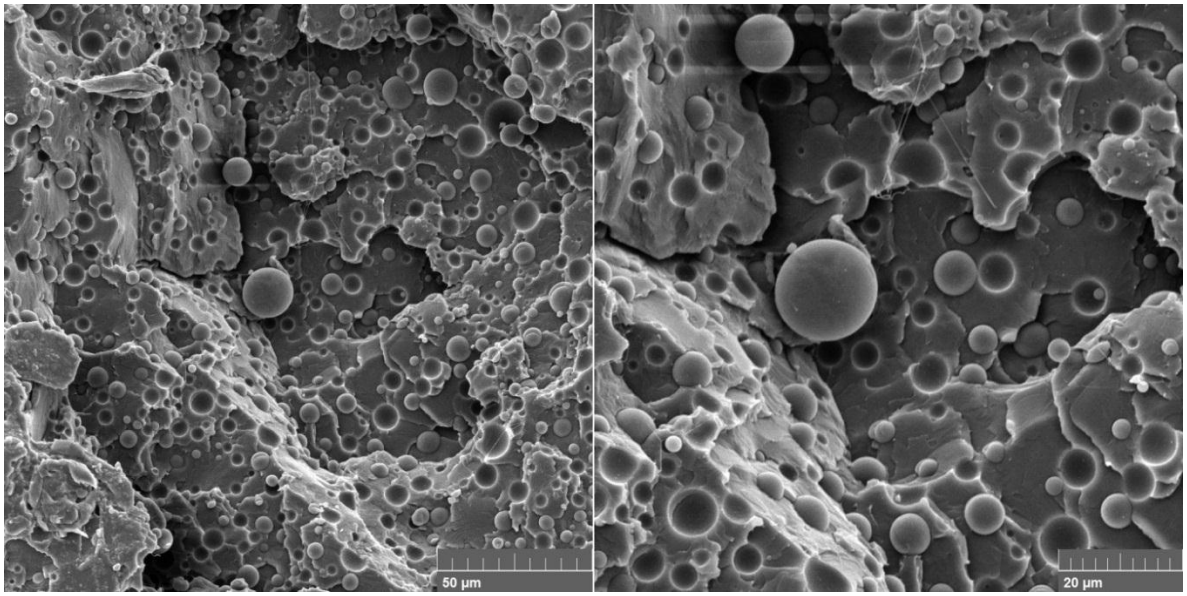


Slika 59. SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-HD 90/10

SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-HD 90/10 pripremljene pri 160 °C (Slika 59) prikazuju jednoliko dispergirane domene sferičnog oblika PE-HD faze, veličine 5 – 10 µm, u PLA matrici s glatkom površinom loma, što odgovara površini loma čistog PLA, uz izostanak plastičnih deformacija. Primjećuje se loša adhezija i nemješljivost između polimera PLA i PE-HD. Zbog nemješljivosti, odnosno odvajanja faza dolazi do pada prekidne čvrstoće dodatkom PE-HD, dok se prekidno istezanje i žilavost ne poboljšavaju u odnosu na čisti PLA (Tablica 15).

Usporedbom s mješavinom PLA/PE-LD istog omjera 90/10 (Slika 53), primjećuje se pravilniji oblik dispergiranih domena, kao i sitnije domene, odnosno finija raspodjela veličina domena PE-HD u PLA matrici. Ovakva morfologija rezultira boljim mehaničkim svojstvima mješavine s PE-HD, u odnosu na mješavinu s PE-LD domenama. Točnije, ne

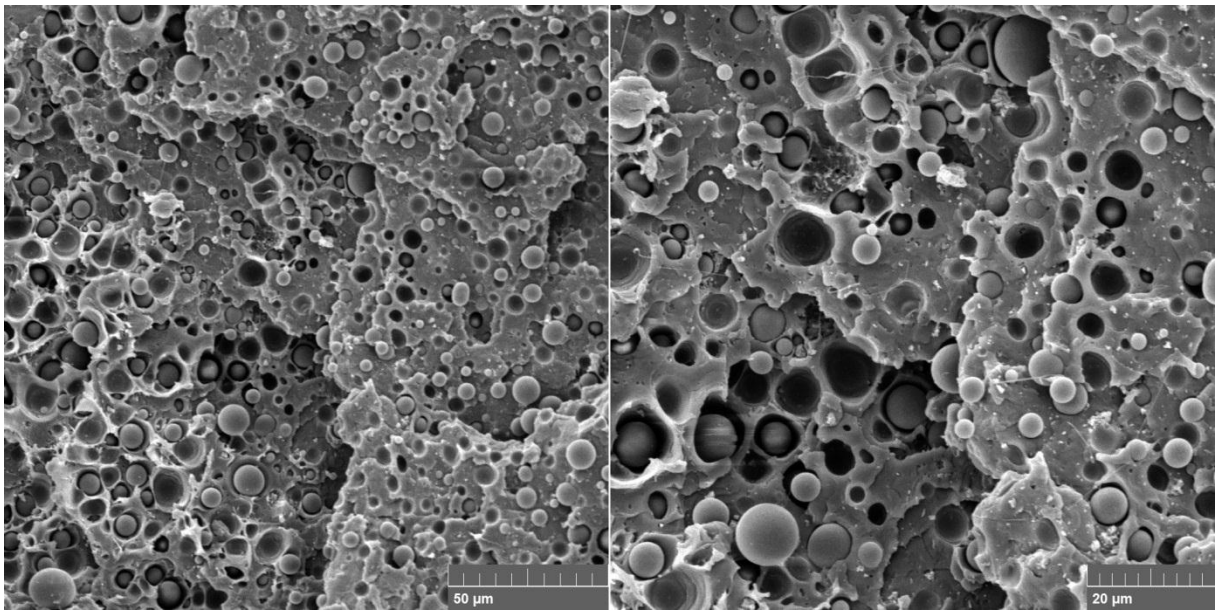
primjećuje se tako veliki pad vrijednosti prekidne čvrstoće u odnosu na inicijalnu vrijednost prekidne čvrstoće čistog PLA (Tablica 15), kao što je to slučaj kod mješavine PLA/PE-LD 90/10 (Tablica 14).



Slika 60. SEM mikrogafije površine loma mješavine PLA/PE-HD 90/10 priremljene na 180 °C

SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-HD 90/10 pripremljene na 180 °C (Slika 60) prikazuju sličnu morfologiju kao i SEM mikrografije mješavine istog omjera pripremljene na nižoj temperaturi (Slika 59), što je u skladu s navedenim nepromijenjenim mehaničkim svojstvima. Veličina dispergirane domene i dalje se kreće od 5 do 10 μm, no primjećuje se manji udio većih domena i primjećuje se bolja adhezija.

Zatim, mješavini PLA/PE-HD 90/10 dodaje se 5 % nanopunila $CaCO_3$ kako bi se ispitao utjecaj nanopunila na morfologiju mješavine.



Slika 61. SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-HD punjene s 5 % $CaCO_3$

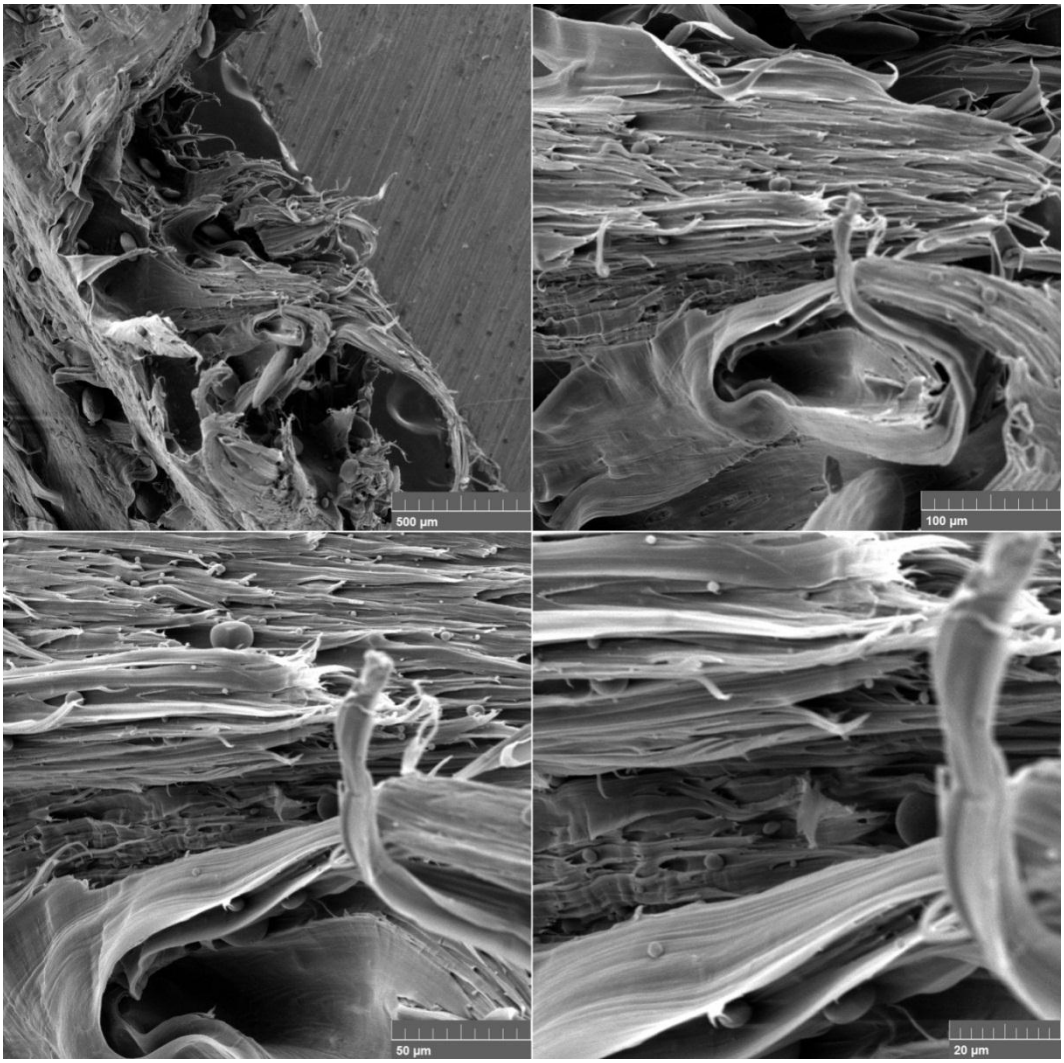
SEM mikrografije površine loma kompozita PLA/PE-HD 90/10 punjenog s 5 % $CaCO_3$ (Slika 61) pokazuju dispergirane sferične domene PE-LD faze, veličine 5 – 10 µm, okružene PLA matricom s glatkom površinom loma. Primjećuje se odvajanje faza, a nanopunilo se ne smješta na međupovršini već u jednoj od faza te se primjećuju agregati nanopunila. Zbog nastalih agregata nanopunila u materijalu dolazi do stvaranja slabih mjesta, gdje može doći do stvaranja mikronapuklina i, u konačnici, do pucanja materijala. Također, agregati punila uzrokuju lošu homogenost materijala. Agregati ili nakupine nastaju uglavnom kod sitnijih čestica punila zbog jačih interakcija između punila međusobno nego između punila i polimera.

Istraživanje [36] je pokazalo da nastali agregati nanopunila utječu na smanjenje prekidne čvrstoće i pogoršanje ostalih mehaničkih svojstava. Također, tendencija punila da tvori agregate povećava se s porastom količine dodanog punila.

U usporedbi s punjenom mješavinom PLA/PE-LD 90/10 (Slika 54), kod mješavine s PE-HD istog omjera i istog masenog udjela dodanog nanopunila primjećuje se jednoličnija raspodjela veličina dispergiranih domena u matrici PLA, kao i manji raspon veličina domena. No, zaključeno je da ne dolazi do značajnog poboljšanja mehaničkih svojstava kompozita s PE-HD u odnosu na kompozit s PE-LD zbog lošije adhezija između faza, kao i stvaranja agregata.

Utjecaj porasta udjela PE-HD na morfologiju mješavina PLA/PE-HD prikazan je na Slikama 62-64. Smanjenje prekidne čvrstoće dodatkom većeg udjela PE-HD u odnosu na inicijalno visoku čvrstoću čistog PLA povezuje se s nedostatkom interakcija, ondnosno s vidljivim odvajanjem faza na međupovršini (Slika 62-64). Na SEM mikrografijama primjećuje se povećanje plastične deformacije kako se povećava udio PE-HD, koji tada predstavlja polimernu osnovu u kojoj su dispergirane čestice PLA faze.

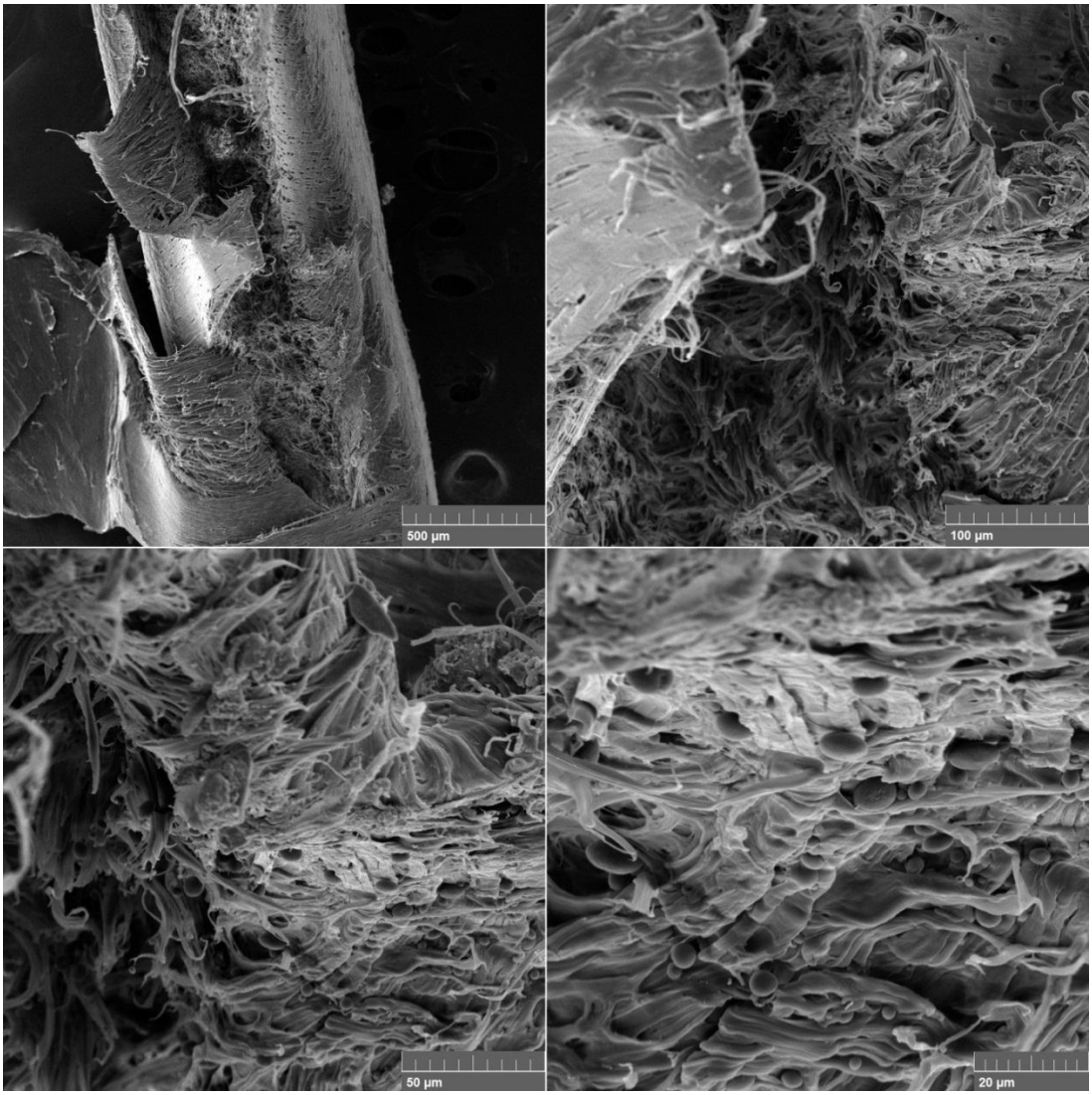
Prema rezultatima mehaničkih svojstava značajno najmanju prekidnu čvrstoću pokazuje mješavina PLA/PE-HD 50/50.



Slika 62. SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-HD 50/50

SEM mikrografije mješavine PLA/PE-HD 50/50 (Slika 62) prikazuju nehomogenu strukturu mješavine s dispergiranim domenama nepravilnog oblika, veličine 5 – 25 µm, u matrici s izrazito velikom plastičnom deformacijom, odnosno fibrilima izduženim u svim

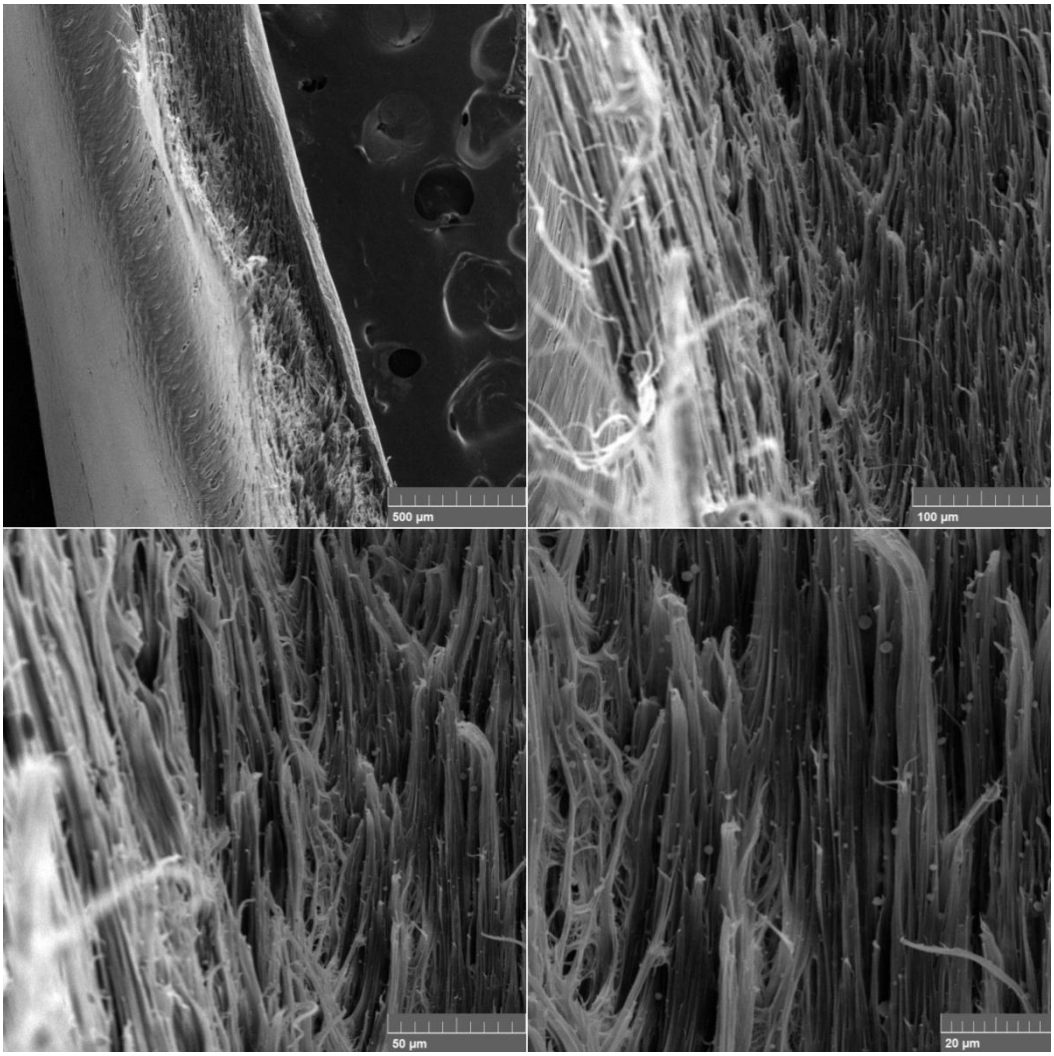
smjerovima. Primjećuje se potpuna odsutnost interakcija između polimernih faza što rezultira izrazito lošim mehaničkim svojstvima ove mješavine s najmanjom prekidnom čvrstoćom i radom loma među pripremljenim mješavinama PLA/PE-HD.



Slika 63. SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-HD 10/90

SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-HD 10/90 (Slika 63) pokazuju nehomogenu strukturu s domenama nepravilnog oblika PLA faze. U odnosu na mješavinu s istim udjelom obje faze (Slika 62) raspodjela veličina dispergiranih domena je jednoličnija i plastična deformacija je manja što rezultira povećanjem prekidne čvrstoće, modula, prekidnog istezanja i žilavosti. U usporedbi s mješavinom PLA/PE-LD 10/90 primjećuje se veća gustoća matrice PE-HD bez prisutnih velikih šupljina kao što je to slučaj kod matrice PE-LD. Također, primjećuje se i jednoličnija raspodjela veličina

domena u matrici kod mješavine s PE-HD. Bolja morfologija rezultira i boljim svojstvima mješavine PLA/PE-HD 10/90 u usporedbi s mješavinom PLA/PE-LD 10/90.



Slika 64. SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-HD 5/95

SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-HD 5/95 (Slika 64) pokazuju dispergirane domene PLA faze u PE-HD matrici s prisutnim paralelnim fibrilima, odnosno plastičnom deformacijom matrice.

5 Zaključci

U ovom radu istraživane su mješavine biorazgradivog polimera PLA i komercijalnog polimera na osnovi nafte, PE niske i visoke gustoće (PE-LD i PE-HD), te kompoziti s nanopunilom $CaCO_3$ kao potencijalnim kompatibilizatorom navedenih mješavina. Cilj je

bio dobiti sustav zadovoljavajućih svojstava kako bi se dobiveni materijal mogao primijeniti kao ambalaža i filament za 3D pisače. Na temelju toplinskih, mehaničkih i morfoloških ispitivanja mješavina i kompozita mogu se izvesti sljedeći zaključci.

Određivanjem staklišta ustanovljeno je da su mješavine PLA/PE-LD i PLA/PE-HD nemješljive u svim omjerima obzirom da ne dolazi do pomaka staklišta komponenata u mješavinama u odnosu na staklišta čistih polimera.

Do značajnog smanjenja stupnja kristalnosti dolazi kod mješavina s jednakim udjelima obje komponente, PLA i PE, kod oba sustava, s PE-LD i s PE-HD.

Dodatak nanopunila ima utjecaj na kristalnost polimernog sustava kojem se dodaje na način da čestice nanopunila djeluju kao dodatni nukleacijski centri i potiču nukleaciju kao i pravilno slaganje lanaca PLA pri čemu dolazi do porasta stupnja kristalnosti sustava.

Toplinska svojstva sugeriraju pravilniju strukturu i veću kristalnost polimera PE-HD u odnosu na PE-LD što je proporcionalno razlikama u gustoći dvaju polimera.

Može se zaključiti da se pogoršavaju mehanička svojstva dodatkom PE-LD u PLA; pogoršava se čvrstoća mješavina i žilavost, a nema ni velikog pomaka u prekidnom istezanju materijala ukoliko se doda minimalna količina PE-LD u matricu PLA što se može objasniti nedostatkom interakcija između komponenata u smjesi, tj. nemješljivošću komponenata. Dodatkom 10 % PE-LD u PLA došlo je do drastičnog smanjenja čvrstoće, žilavosti, rada loma, ali i do smanjenja istezljivosti te možemo zaključiti da mješavina PLA/PE-LD 90/10 ima izrazito loša mehanička svojstva.

Niti jedan pripremljeni sustav mješavina PLA/PE-LD ne daje zadovoljavajuća svojstva visoke čvrstoće, žilavosti, nižeg modula i krutosti te odgovarajuće istezljivosti uz zadržavanje svojstava biorazgradivosti PLA. Tek nakon dodavanja veće količine PE-LD dolazi do značajnijeg povećanja istezljivosti materijala.

Dodatkom 5 % $CaCO_3$ smjesi PLA/PE-LD 90/10 dolazi do povećanja prekidne čvrstoće u odnosu na nepunjenu mješavinu obzirom da se punilo $CaCO_3$ smješta u jednu od faza čime djeluje na porast viskoznosti te faze i na ojačavanje te komponente mješavine, ali ne primjećuje se poboljšanje istezljivosti mješavine. U tu svrhu nužno je dodavanje drugih modifikatora mehaničkih svojstava kao što su omekšavala.

Može se zaključiti da miješanjem PE-HD i PLA nije došlo do znatnijeg pogoršanja mehaničkih svojstava, ali nije došlo niti do željenih poboljšanja istezljivosti i žilavosti, te da zadovoljavajuća svojstva čvrstoće i krutosti daje mješavina PLA/PE-HD 90/10, ali s izrazito lošim svojstvima istezljivosti i žilavosti.

Iako nepunjene mješavine PLA/PE-HD imaju bolja mehanička svojstva u odnosu na nepunjene mješavine PLA/PE-LD, dodatkom nanopunila $CaCO_3$ dolazi do znatnijeg poboljšanja mehaničkih svojstava sustava PLA/PE-LD/$CaCO_3$, i do pogoršanja mehaničkih svojstava sustava PLA/PE-HD/$CaCO_3$, što rezultira boljim djelovanjem nanopunila na mehanička svojstva sustava PLA/PE-LD.

Najlošija svojstva primjećuju se kod mješavina s 50 % polietilenske i polilaktidne komponente, kod kojih dolazi do drastičnog smanjenja čvrstoće s lošim svojstvom istezljivosti u odnosu na ostale mješavine zbog loših interakcija i ne postojanja jedne matrice kroz cijelu epruvetu.

Ispitivanjem morfologije punjenih i nepunjenih mješavina PLA/PE različitog udjela PE u sustavu dokazana je nemješljivost polimera PLA i PE uslijed stvaranja dvije odvojene faze. Na SEM mikrografijama vidljivo je da dolazi do odvajanja faza dispergiranih čestica i matrice ovisno o udjelu pojedine faze u sustavu.

Najlošija mehanička svojstva, kao i najnehomogenija morfologija, primjećuje se kod mješavina s jednakim udjelom obje faze, PLA/PE 50/50, kada je izrazito teško postići dobru disperziju jedne faze u drugoj.

Dodatkom nanopunila $CaCO_3$ u mješavinu s 10 % PE-LD i dalje je prisutno odvajanje na međupovršini između faza, ali je omogućena finija raspodjela veličina čestica dispergirane faze zbog čega dolazi do povećanja prekidne čvrstoće navedene mješavine s nanopunilom u odnosu na mješavinu bez punila.

Usporedbom nepunjenih mješavina s PE-HD i PE-LD istih omjera PLA/PE 90/10, kod mješavina s PE-HD primjećuje se pravilniji oblik dispergiranih domena i finija raspodjela veličina domena PE-HD u PLA matrici. Ovakva morfologija rezultira boljim mehaničkim svojstvima mješavine s PE-HD, u odnosu na mješavinu s PE-LD domenama.

Kod kompozita s PE-HD ne dolazi do značajnog poboljšanja svojstava u odnosu na kompozit s PE-LD zbog lošije adhezije između faza, kao i stvaranja agregata. Dodatak 5 % nanopunila $CaCO_3$ u mješavinu PLA/PE-HD ne dovodi do poboljšanja prekidne čvrstoće, kao što je to slučaj kod mješavine s PE-LD istog omjera kada punilo smanjuje raspodjelu veličina dispergirane faze u odnosu na nepunjenu mješavinu, te djeluje kao ojačavalo faze u kojoj se smješta. Ova pojava može se pojasniti stvaranjem nakupina ili agregata punila, kao i lošijim interakcijama kod kompozita s PE-HD što vodi do lošije homogenosti mješavine.

6 Simboli

T_g	temperatura staklastog prijelaza, °C
T_f	temperatura tečenja, °C
T_m	temperatura taljenja, °C
T_c	temperatura kristalizacije pri hlađenju, °C
T_d	temperatura degradacije, °C
T_{cc}	temperatura hladne kristalizacije, °C
ΔH_c	entalpija kristalizacije pri hlađenju, J/g
ΔH_{cc}	entalpija hladne kristalizacije, J/g
ΔH_m, ΔH_f	entalpija taljenja, J/g
ΔH_{m0}	entalpija 100 % kristalnog polilaktida (PLA), 93,1 J/g [22]
χ_c	stupanj kristalnosti, %
1-W, 1-m_f	udio frakcije PLA u uzorku, 1
w	maseni udio, %
σ	naprezanje, MPa
ε	istezanje, %
ε_g	viskoelastična deformacija, %
ε_f	viskofluidna deformacija, %
σ_H	granica proporcionalnosti, MPa
σ_e	granica elastičnosti, MPa
σ_v	rastezna čvrstoća, MPa
σ_y	granica razvlačenja, MPa
ε_y	istezanje kod granice razvlačenja, %
σ_b	prekidna čvrstoća, MPa
ε_b	prekidno istezanje, %
E	Youngov (rastezni) modul, MPa
W	rad loma, Nm
a_{iU}	udarna žilavost po Izodu, kJ/m^2
ω_a	koeficijent kvašenja, 1
Θ	kontaktni kut, °
γ	površinska energija, mJ/m^2
γ^d	disperzijska komponenta površinske energije, mJ/m^2
γ^p	polarna komponenta površinske energije, mJ/m^2
W_{mf}	rad adhezije, Nm

7 Literatura

[1] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.

[2] Čatić, I., Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.

[3] Hrnjak-Murgić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2004.

[4] Holjevac Grgurić, T., Struktura i svojstva materijala, interna skripta, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Zagreb

[5] Filipan, V., Osnove strojarstva, interna skripta, FKIT, Zagreb

[6] Leskovac, M., Dodatci za polimerne materijale i proizvode, interna skripta, FKIT, Zagreb

[7] Govorčin Bajsić, E., Polimerne mješavine, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.

[8] Kovačić, T.,Andričić, B., Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.

[9] Kratofil Krehula, Lj., Degradacija i modifikacija polimera, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2015.

[10] Macut D., Istraživanje bio-polimernih mješavina na bazi polilaktida, diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2013.

[11] Wu, S., Journal of Polymer Science, **C34** (1971) 19.

[12] Sumita, M., Sakata, K., Asai, S., Miyasaka, K., and Nakagawa, H., Polym.Bull., **25** (1991) 265.

[13] Xiu, H., Bai, H.W., Huang, C.M., Xu C.L., Li, X.Y., Fu, Q., Selective localization of titanium dioxide nanoparticles at the interface and its effect on the impact toughness of poly(L-lactide)/poly(ether)urethane blends, eXSPRESS Polymer Letters, **7** (2013) 261-271.

[14] Premphet, K., and Horanont, P., Polymer, **41** (2000) 9283.

[15] Luckachan, G. E., Pillai, C. K. S., Biodegradable Polymers – A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives, J. Polym. Environ., **19** (2011) 637-676.

[16] Barić, G., Biorazgradljivi polimerni materijali, Polimeri: časopis za plastiku i gumu, **25** (2004) 142-144.

[17] Albertsson, A.C., Karlsson, S., Macromol. J., Sci. Pure. Appl. Chem., **33** (1996) 1565–1570.

[18] Zeid, D. M. A., Anaerobic Biodegradation of Natural and Synthetic Polyesters, Doktorski rad, Gemainsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Technischen Universität Carolo-Wilhemina, Braunschweig, 2001, str. 7.

[19] Madhavan Nampoothiri, K., Rajendran Nair, N., Pappy John, R., An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, Bioresource Technology, **101** (2010) 8493-8501.

[20] Rasal, R. M., Janorkar, A. V., Hirt, D. E., Poly(lactic) acid modifictions, Progress in Polymer Science, **35** (2010) 338-356.

[21] Liu, H., Zhang, J., Toughening Modification of Poly(lactic acid) via Melt Blending, u: Smith, P. B., Gross, R. A., Biobased Monomers, Polymers, and Materials, Washington, DC, American Chemical Society, **1105** (2012) 27-46.

[22] Lim, T., Auras, R., Rubino, M., Processing technologies for poly(lactic acid), Progress in Polymer Science, **33** (2008) 820-852.

[23] Riga, A., Zhang, J., Collis, J., Characterisation of drawn and undrawn poly-L-lactide films by differential scanning calorimetry, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **75** (2004) 257-268.

[24] Chow, W.S., Lok, S.K., Journal of Thermal Analysis Calorimetry, **95** (2009) 627.

[25] Auras, R., Harte, B., Selke, S., An overview of polylactides as packging materials, Macromolecular Bioscience, **4** (2004) 835-864.

[26] Rezgui, F., Swistek, M., Hiver, J.M., Sell, C.G., Sadoun, T., Deformation and damage upon stretching of degradable polymers (PLA and PCL), Polymer, **46** (2005) 7370-7385.

[27] Hoogsteen, W., Postema, A.R., Pennings, A.J., Brinke, T., Zugenmaier, P., Makromolecules, **23** (1990) 634-642.

[28] Shen, L., Haufe, J., Patel, M. K., Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, Utrecht University, 2009.

[29] Wypych, G., Handbook of Polymers, **2** (2016) 178-184.

[30] Wypych, G., Handbook of Polymers, **2** (2016) 156-163.

[31] Gorna, K., Hund, M., Vučak, M., Gröhn, F., Wegner, G., Amorphous calcium carbonate in form of spherical nanosized particles and its application as fillers for polymers, Materials Science and Engineering A, **477** (2008) 217-255.

[32] Teir, S., Eloneva, S., Zevenhoven, R., Production od precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide, Energy Conversion and Management, **46** (2009) 2954-2979.

[33] Adeosun, S. O., Usman, M. A., Akpan, E. I., Dibie, W. I., Characterization of LDPE Reinforced with Calcium Carbonate – Fly Ash Hybrid Filler, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, **2** (2014), 334-345.

[34] Sahebian, S., Zebarjad, S. M., Khaki Vahdati, J., Sajjadi, S. A., The effect of nano-sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of HDPE, Journal of Materials Processing Technology, **209** (2009) 1310-1317.

[35] Sahebian, S., Zebarjad, S. M., Sajjadi, S. A., Sherafat, Z., Lazzeri, A., Effect of Both Uncoated and Coated Calcium Carbonate on Fracture Toughness of HDPE/CaCO3 Nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, **104** (2007) 3688-3694.

[36] La Mantia, F. P., Morreale, M., Scaffaro, R., Tulone, S., Rheological and Mechanical Behavior of LDPE/Calcium Carbonate Nanocomposites and Microcomposites, Journal of Applied Polymer Science, **127** (2012) 2544-2552.

[37] Hamod, H., Suitability of recycled HDPE for 3D printing filament, Degree Thesis, Arcada University of Applied Science, Finland, 2014.

[38] http://www.123print.hr/blog/category/vodic-kroz-3d-tiskanje/ (pristup 28. svibnja 2016.)

[39] http://anaruzic.wix.com/3dprinteri (pristup 28. svibnja 2016.)

[40] Kulinski, Z., Piorkowska E., Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide), Polymer, **46** (2005) 10290-10300.

[41] Liang, J.-Z., Zhou, L., Tang, C.-Y., Tsui, C.-P., Crystalline properties of poly(L-lactic acid) composites filled with nanometer calcium carbonate, Composites: Part B, **45** (2013) 1646-1650.

[42] Fortunati, E., Armentano, I., Iannoni, A., Kenny, J.M., Development and thermal behaviour of ternary PLA matrix composites, Polymer Degradation and Stability, **95** (2010) 2200-2206.

[43] http://www.maropolymeronline.com/Properties/HDPE%20Prop.asp (pristup 17. svibnja 2016.)

[44] Madhu, G., Bhunia, H., Bajpai, P.K., Nando, G. B., Physico-Mechanical Properties and Biodegradation of Oxo-degradable HDPE/PLA Blends, Polymer Science, Series A, **58** (2016) 57-75.

[45] Lučić Blagojević, S., Fijačko, A., Pešušić, D., Biorazgradljive mješavine PLA/PE-HD, Vježbe iz inženjerstva materijala, FKIT, Zagreb 2012.

[46] Lei Wu, C., Qui Zhang, M., Zhi Rong, M., Friedrich, K., Silica nanoparticles filled polypropylene: effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites, Composites Science and Technology, **65** (2005) 635-645.

[47] Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, M., Rizzarelli, P., Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica, European Polymer Journal, **47** (2011) 139-152.

[48] L. Jiang, J., Zhang, M.P., Wolcott, Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms, Polymer,**48** (2007) 7632-7644.

[49] Vrsaljko, D., Macut, D., Kovačević, V., Potential Role of Nanofillers as Compatibilizers in Immiscibile PLA/LDPE blends, Journal of Applies Polymer Sience, **132** (2015) 41414.

[50] https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:180:ed-3:v1:en (pristup 22. lipnja 2016.)

8 Životopis

Osobni podaci

Ime i prezime	Ivona Lovriša
Datum i mjesto rođenja	06.01.1993., Koprivnica, Hrvatska
Adresa	Miklinovec 40, 48000 Koprivnica
e-mail	ivona.lovrisa@gmail.com
Mobitel	+385 (95)5629063

Obrazovanje

2007-2011	Gimnazija „Fran Galović“, smjer opća gimnazija, Koprivnica
2011-2014	Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (preddiplomski studij)
2014-2016	Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (diplomski studij)

Radno iskustvo

kolovoz, 2013	Belupo d.d., Koprivnica (stručna praksa)