

# Priprava i karakterizacija PLA biokompozita ojačanih otpadom masline (drvo i lišće)

---

**Alar, Toni**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*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:149:876631>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-29**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Toni Alar  
DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat **Toni Alar**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 11. srpnja 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Sveučilište u  
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Igor Sutlović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 14. srpnja 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Toni Alar

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA PLA BIOKOMPOZITA OJAČANIH  
OTPADOM MASLINE (DRVO I LIŠĆE)

**Voditelj rada:** prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije

izv.prof.dr.sc. Ljerka Kratofil Krehula, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

prof.dr.sc. Jasna Prlić Kardum, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije

Zamjena:

prof.dr.sc. Igor Sutlović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, srpanj 2023.

*Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić na strpljenju, razumijevanju i na pomoći prilikom izrade ovog rada.*

*Isto tako zahvaljujem se i Mariu Mehešu mag.ing.cheming na izdvojenom vremenu i pruženoj pomoći.*

## SAŽETAK

U današnjem svijetu uloga ambalažnog materijala je sve izraženija, a samim time predstavlja svojevrsan problem uzimajući u obzir kako nepravilno skladištenje ambalažnog materijala u okolišu dovodi do ekoloških katastrofa koje posljedično utječu i na ljudski život. Najveći problem predstavlja ambalažni materijal proizveden na bazi fosilnih goriva. Upravo je to razlog razvitka biorazgradivih polimernih materijala koji bi se proizvodili iz obnovljivih izvora te nakon njihove upotrebe razgrađivali pod utjecajem bakterija i mikroorganizama. Izvrsna alternativa polimerima dobivenim iz nafte je biopolimer na bazi polilaktidne kiseline (PLA) koji se uglavnom koristi kao ambalaža. Međutim, PLA karakterizira visoka krtost, malo istežanje pri lomu što ograničava njegovu široku primjenu. Miješanje s fleksibilnim plastifikatorima, kao što su poli-(etilen oksid) (PEO), polietilen glikol (PEG), trietil citrat (TEC), tributil citrat (TBC), acetil-tributil citrat (TBAC), jedan je od najboljih načina za omekšivanje PLA.

Cilj ovog rada je razvoj „zelenog“ polimernog materijala, odnosno biokompozitnog materijala od PLA/otpad masline koji bi se mogao primjenjivati kao ambalažni materijal. Ispitivanja su provedena na dvije skupine biokompozita bez i s i plastifikatorom. Toplinska svojstva ispitana su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), informacije o kemijskom sastavu i strukturi uzorka dobivene su FTIR-ATR spektroskopijom, mehanička ispitivanja provedena primjenom rasteznog ispitivanja. Dobiveni FTIR, DSC rezultati kao i dobivena mehanička svojstva pokazuju da se trietil citrat (TEC) pokazao kao dobar plastifikator za PLA/MAS biokompozite, povećao je fleksibilnost i smanjio krtost biokompozita što je dobro za primjenu ovih biokompozita kao ambalažnih materijala.

**Ključne riječi:** ambalažni materijal, biokompozit, PLA, maslina

## **ABSTRACT**

In today's world, the role of packaging material is increasingly pronounced, and at the same time it represents a kind of a problem, considering how improper storage of packaging material in the environment can lead to environmental disasters that consequently affect human life. The biggest problem is packaging material produced based on fossil fuels. This is exactly the reason for the development of biodegradable polymer materials that would be produced from renewable sources and after their use they could easily be degraded under the influence of bacteria and microorganisms. An excellent alternative to petroleum-derived polymers is the polylactic acid (PLA) biopolymer, mostly used in the packaging industry. However, PLA exhibits high brittleness and low elongation at break that limit the wide application. Blending with flexible plasticizers such as poly-(ethylene oxide) (PEO), polyethylene glycol (PEG), triethyl citrate (TEC), tributyl citrate (TBC), acetyl-tributyl citrate (TBAC), is one of the best ways to toughen PLA.). The aim of this work is the development of a "green" polymer material, respectively a biocomposite material from PLA/olive waste that could be used as a packaging material. The investigations were conducted on two groups of biocomposites without and with plasticizer. Thermal properties were investigated using differential scanning calorimetry (DSC), information on the chemical composition and structure of the biocomposite was obtained by FTIR-ATR spectroscopy, mechanical properties were performed using tensile tests. The obtained FTIR, DSC results as well as mechanical properties show that triethyl citrate (TEC) can be a good plasticizer for PLA/OLIV biocomposites, it increased the flexibility and reduced the brittleness of biocomposites, which is good for the application of these biocomposites as packaging materials.

**Key words:** packaging material, biocomposite, PLA, olive

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Kompozitni materijali .....	2
2.2. Biorazgradnja .....	3
2.3. Biokompoziti.....	6
2.4. Polilaktid (PLA).....	7
2.4.1. Svojstva polilaktida.....	9
2.4.1.2. Toplinska svojstva.....	9
2.4.2. Biorazgradljivost polilaktida.....	10
2.5. Maslina.....	11
2.5.1. Nusproizvodi masline kao aktivne tvari .....	12
2.6. Plastifikator – trietil citrate (TEC) .....	16
2.7. Tehnike karakterizacije .....	17
2.7.1. FTIR – ATR spektroskopija.....	17
2.7.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	17
2.7.3. Mehanička ispitivanja.....	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	22
3.1. Materijali .....	22
3.2. Karakterizacija biokompozita .....	27
3.2.1. FTIR analiza.....	28
3.2.2. DSC analiza .....	28
3.2.3. Određivanje prekidne čvrstoće biokompozita .....	29
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	31
4.1. Rezultati FTIR analize .....	31
4.2. Rezultati DSC analize .....	37
5. ZAKLJUČAK.....	47
6. LITERATURA .....	48
7. ŽIVOTOPIS.....	50



# 1. UVOD

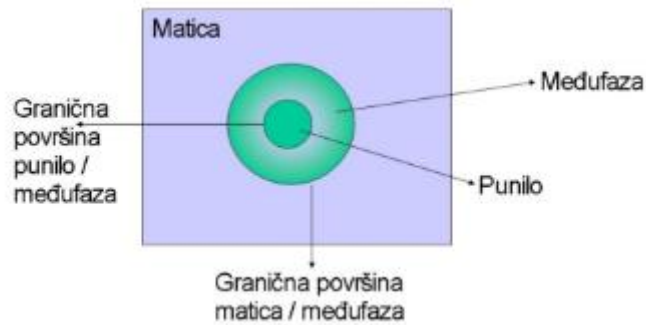
Suvremeni život teško da bi bio zamisliv bez ambalaže, sve što čovjek konzumira ili na neki drugi način koristi nalazi se u ambalaži, štoviše može se reći kako je ambalaža neizostavan dio ljudskog života. Osim što omogućuje čovjeku da na siguran način štiti proizvod od vanjskih utjecaja i čuva kvalitetu samog proizvoda, omogućuje transport kao i dugotrajno skladištenje proizvoda. Posljedično potrošnja i proizvodnja ambalažnog materijala u znatnom je porastu već nekoliko desetljeća, što je popraćeno i porastom količine otpada u okolišu. Ambalaža ima i vrlo važan utjecaj na onečišćenje ili očuvanje okoliša. Obzirom na izuzetnu važnu ulogu ambalaže ona ipak treba zadovoljavati određena svojstva koja su uvjet za njezino korištenje. Ambalaža koja se koristi treba biti zdravstveno ispravna, materijal ne smije nepovoljno djelovati na svojstva samog proizvoda te ne smije sadržavati niti otpuštati štetne tvari koje bi mogle utjecati na zapakirani proizvod. Kako bi se smanjili mogući negativni utjecaji ambalaže na okoliš sve je veći naglasak na proizvodnji iz obnovljivih izvora. Primjena obnovljivih izvora vodi do veće održivosti plastike zbog zdravstvene i ekološke sigurnosti te oporablivosti. Plastika na bazi fosilnih goriva predstavlja ključni ekološki problem jer se proizvodi iz neobnovljivih izvora kao što su nafta ili prirodni plin, nije oporabljiva i rezultira većom emisijom stakleničkih plinova od proizvoda od biopolimera. Biopolimeri su biorazgradivi materijali koji se mogu razgraditi utjecajem mikroorganizama iz okoliša pri čemu se pretvaraju u prirodne tvari (voda, ugljikov dioksid). [1] Postoji širok spektar biorazgradivih polimera, a jedan od njih je upravo polilaktid, PLA. Polilaktid pripada skupini termoplastičnih poliestera a odlikuje ga biorazgradivost, biokompatibilnost, mogućnost obrade, ali i slabija toplinska i mehanička svojstva. [2] S druge strane odlaganje ostataka (koštice i opna ploda masline) nakon proizvodnje maslinovog ulja kao oblik zbrinjavanja te odlaganje biomase nastale rezidbom nasada maslina može uzrokovati veliki problem za okoliš. Brojna istraživanja ukazuju na važnost masline kao poljoprivredne kulture. S obzirom na današnje europske trendove i tendenciju osiguranja kružnog gospodarstva, odnosno održive poljoprivredne proizvodnje, težnja je iskoristiti ostatke masline nakon proizvodnje s ciljem dobivanja energije ili proizvoda dodatne vrijednosti. Danas se u praksi ostaci nakon rezidbe i komina maslina, unatoč velikom potencijalu, još uvijek ne iskorištavaju, a mogu se npr. koristiti kao ojačanje za kompozitne materijale.

Cilj ovog rada bio je priprava i karakterizacija biokompozita na osnovi polilaktidne kiseline (PLA) i otpada masline (grane i lišće) kao biorazgradivog ambalažnog materijala bez i s dodatkom TEC-a (trietil citrat) kao plastifikatora. Ovi kompoziti mogli bi se koristiti kao ambalažni materijali za kozmetičke pripravke.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Kompozitni materijali

Kompozitni materijali pojavili su se sredinom 20. stoljeća kao potencijalni inženjerski materijali koji pružaju nove izgledne za modernu tehnologiju. Općenito, svaki materijal koji se sastoji od dvije ili više komponenti s različitim svojstvima i jasnim granicama između komponenti može se nazvati kompozitnim materijalom. Štoviše, ideju kombiniranja nekoliko komponenti za proizvodnju materijala sa svojstvima koja se ne mogu postići s pojedinačnim komponentama čovjek je koristio tisućama godina. Sukladno tome, većina prirodnih materijala koji su nastali kao rezultat dugotrajnog procesa mogu se tretirati kao kompozitni materijali. [2] Kompozitni materijali mogu se definirati i kao materijali koji se sastoje od dvije ili više komponente, odnosno sastoje se od kontinuirane faze (matrica) i diskontinuirane faze (punilo, ojačavalo ili razni aditivi). Na slici 1. dan je shematski prikaz kompozitnog materijala gdje je jasno prikazana matrica odnosno punilo. Kod kompozitnih materijala postoji izražena granica između kontinuirane i diskontinuirane faze, a svrha proizvodnje takvih materijala upravo su bolja svojstva nego što ih posjeduje pojedina komponenta. [3] Svojstva kompozitnog materijala ovise o svojstvima materijala (matrica i punilo), udjelu komponenata, obliku komponenata, veličini i raspodjeli komponenata te o prirodi i jakosti veza između komponenata. Neke od glavnih odlika kompozitnih materijala su mogućnost stvaranja složenih sustava, naknadno modificiranje tokom postupka proizvodnje, dizajniranje svojstava, smanjeni troškovi obrade itd. Isto tako kompoziti se odlikuju velikom dimenzijskom stabilnošću što im omogućuje primjenu u širokom spektru radnih uvjeta. [4]



**Slika 1.** Shematski prikaz međufaze i graničnih površina u kompozitnom materijalu [4]

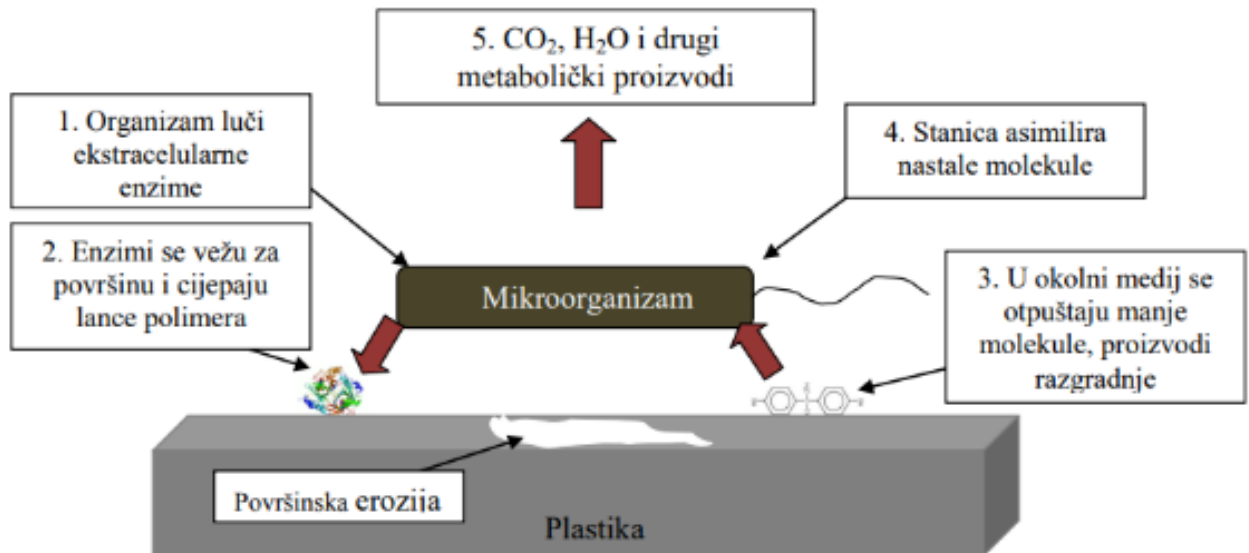
Unatoč znatnim pozitivnim stranama korištenja kompozitnih materijala, jedan od značajnih nedostataka je nemogućnost recikliranja. Naime nakon njihova korištenja nije više moguće razdvojiti matricu i punilo (odnosno razdvojiti kontinuiranu od diskontinuirane faze) ili ih reciklirati drugim postupcima osim usitnjavanjem i deponiranjem. Iz tog razloga sve se više pažnje pridaje kompozitima na bazi biopolimera upravo zbog njihove mogućnosti recikliranja, sposobnosti ponovljivosti, dostupnih izvora bez značajnog utjecaja na mehanička svojstva kompozitnog materijala. [5] U zadnje vrijeme istraživanja su usmjerena na razvoj biokompozita na bazi PLA ojačanog otpadom drva masline u svrhu korištenja u građevinarstvu i arhitekturi. [6]

## 2.2. Biorazgradnja

Biorazgradnja je najprihvatljiviji način rješavanja mnogih ekoloških problema povezanih s biorazgradivim polimerima. Biorazgradivi polimeri korisni su u poljoprivredi, pakiranju i biomedicinskom području. Korištenje ovih polimera jedan je od najboljih načina za postizanje čistog okoliša. [7]

Biorazgradnja je prirodni proces kojim se organske komponente u okolišu pretvaraju u jednostavnije spojeve, mineraliziraju i redistribuiraju kroz elementarne tvari kao što su ugljik, dušik i sumpor. Biorazgradnja se može dogoditi samo unutar biosfere jer mikroorganizmi igraju glavnu ulogu u procesu biorazgradnje. Polimeri i plastični materijali razgrađuju se u različitom okolišu i to u: tlu, vodi, otpadu i kompostu. Svaki okoliš sadrži različite mikroorganizme i ima različite uvjete za razgradnju. Razgradnja polimera u tlu se odvija djelovanjem bakterija i gljivica, a brzina razgradnje ovisi o temperaturi, vlažnosti tla, pH, broju i vrsti mikroorganizama. U vodenom mediju razgradnja se odvija djelovanjem dviju vrsta bakterija na površini i u sedimentu, pri čemu koncentracija bakterija u vodi opada s dubinom.

Prilikom kompostiranja dolazi do biološke razgradnje polimera u produkt sličan humusu. U aerobnim uvjetima (slika 2) dolazi do mineralizacije i nastaje  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , pri čemu nastaju i stabilni organski ostaci, dok u anaerobnim uvjetima nastaju  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$ . Mikroorganizmi biološki razgrađuju organske tvari pomoću svog enzimskog djelovanja. [8,9] Aktivnost enzima je inhibirana hidrofobnim karakterom plastike/polimera i velikom molekulskom masom.



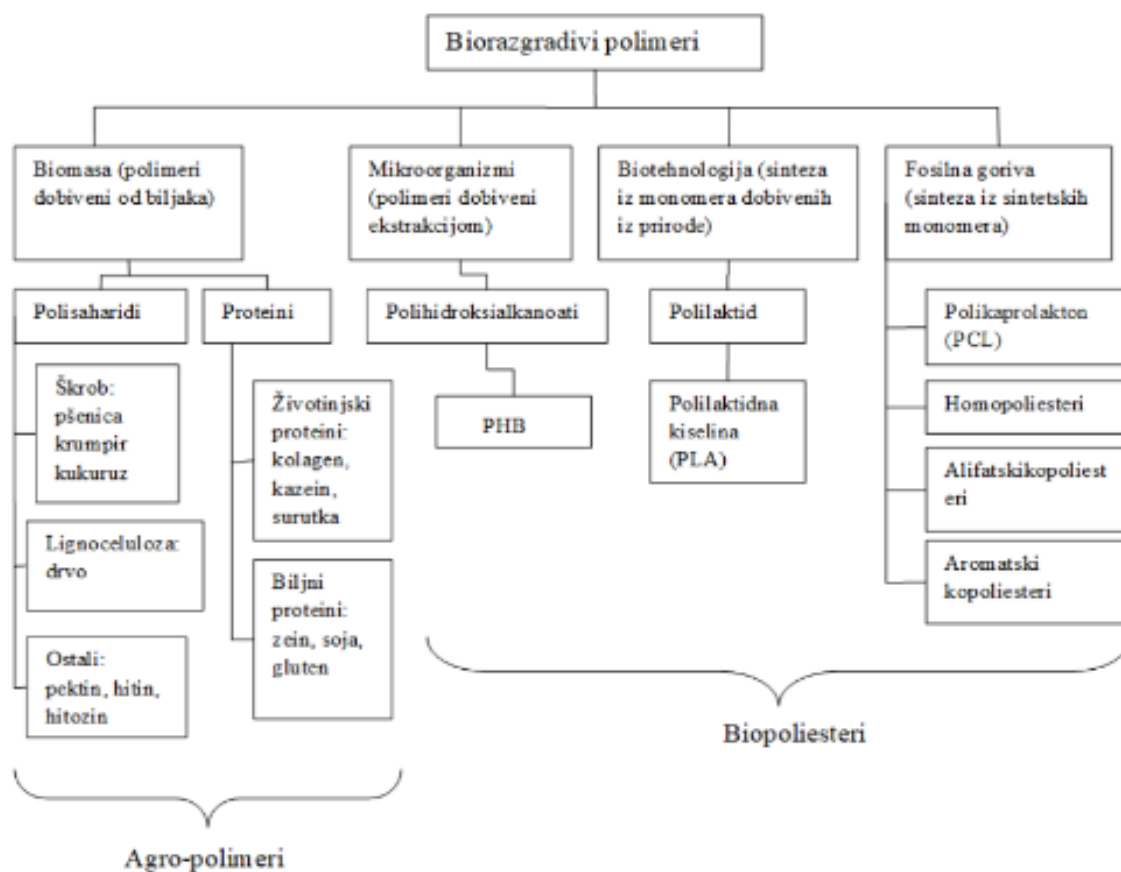
**Slika 2.** Mehanizam biološke razgradnje plastike u aerobnim uvjetima

Količina nerazgradivog plastičnog otpada može se uvelike smanjiti pravilnim razvojem biorazgradivih polimera i kompozita za kratkotrajne proizvode. [7]

Biorazgradivi polimeri se mogu podijeliti (općenito) na [8]:

1. SINTETSKI – sadrže skupine koje su podložne hidrolizi mikroorganizama.
2. PRIRODNI – biorazgradnja se odvija djelovanjem velikog broja bakterija.
3. MJEŠAVINE POLIMERA – jedan ili više komponenata se razgrađuje pod utjecajem mikroorganizama.

Na slici 3. dan je prikaz raspodjele biorazgradivih polimernih materijala ovisno o izvoru dobivanja.



**Slika 3.** Shematski prikaz raspodjele biorazgradivih polimera. [8]

Glavni čimbenici koji utječu na biorazgradnju polimernih materijala su:

1. Prisutnost funkcionalnih skupina koje se mogu hidrolizirati ili oksidirati u polimernom lancu.
2. Za enzimsku razgradnju važno je uklapanje polimernog lanca u aktivno mjesto enzima (konformacijska fleksibilnost) neophodna za visoku razgradljivost.
3. Morfologija polimera – što jednostavnij pristup enzima polimernom lancu dolazi do brže razgradnje (polimeri niskog stupnja kristalnosti razgrađuju se brže od onih visoke kristalnosti).
4. Dodatak aditiva - mali dodatci kao što su plastifikatori povećavaju brzinu, dok metalni inicijatori i katalizatori mogu djelovati kao mikrocidi i usporiti razgradnju.
5. Oksidacija i fotooksidacija kao sredstva za poticanje razgradljivosti. [10]

### 2.3. Biokompoziti

Biokompoziti su materijali koji se sastoje od biorazgradivih polimera (matrica) i biorazgradivih dodataka. Punila koja se koriste u biokompozitima obično su biovlakna (poput celuloznih vlakana). Biokompoziti sadrže prirodna vlakna (biovlakna) te su obnovljivi, lagani, energetski učinkoviti, biorazgradivi i ekološki prihvatljivi. Danas se može reći da je znanost i tehnologija polimera usmjerena na kompozite izrađene iz obnovljivih izvora. Stoga su biokompoziti proizvedeni iz obnovljivih izvora stekli opću važnost zbog svoje biorazgradive prirode. Budući da se radi o ekološki prihvatljivim materijalima, predmet su opsežnih istraživanja na različitim područjima.

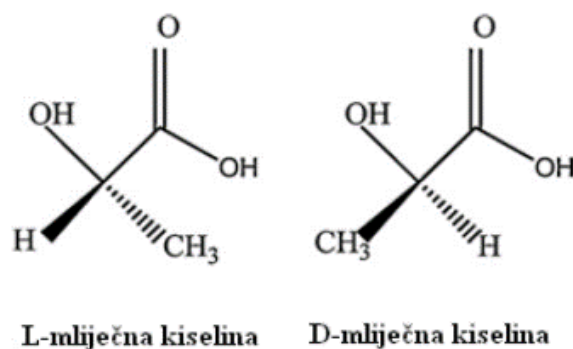
Primjenjuju se u medicini, poljoprivredi, pakiranju i drugim srodnim područjima inženjerstva. Čimbenici koji ograničavaju upotrebu prirodnih polimera i biovlakana uključuju nekompatibilnost s hidrofobnom polimernom matricom ili nekompatibilnost te toplinsku osjetljivost. [11] Na slici 4. dan je prikaz kružnog procesa dobivanja biokompozitnog materijala.



**Slika 4.** Kružni proces proizvodnje i obnavljanje biokompozitnog materijala [11]

## 2.4. Polilaktid (PLA)

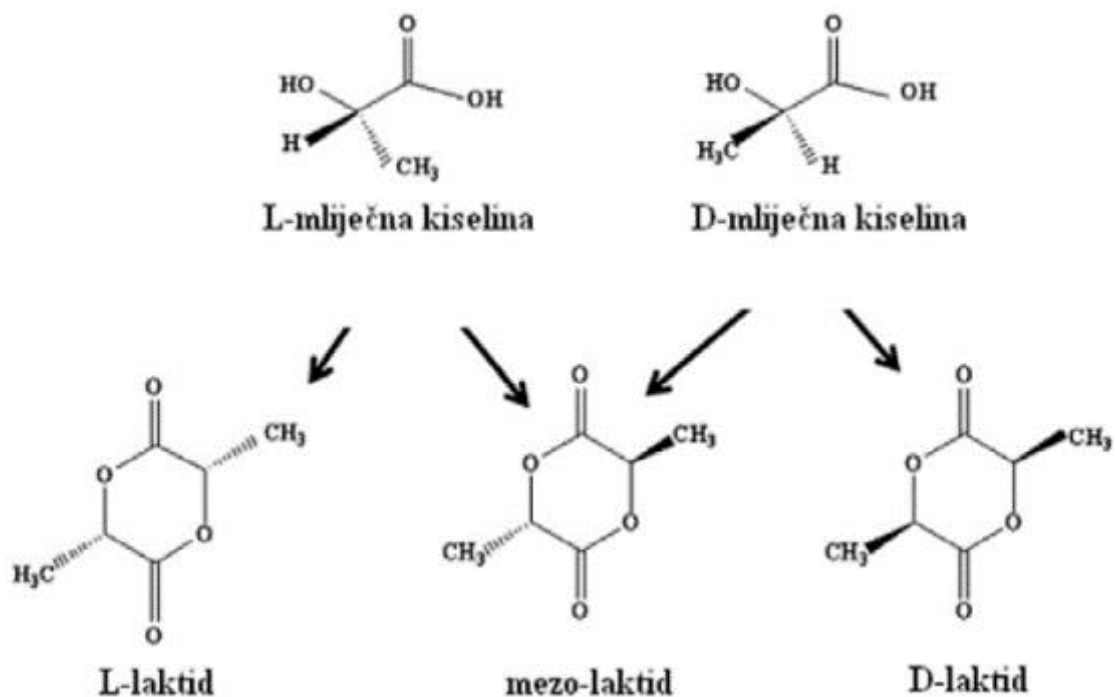
Polilaktid, poli (laktidna) kiselina ili polimliječna kiselina (PLA) je termoplastični, alifatski poliester dobiven polimerizacijom monomera. Monomer za dobivanje polilaktidne kiseline je mliječna kiselina,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ . U svojoj molekuli sadrži jedan asimetrični ugljikov atom pa se pojavljuje u dvjema optički aktivnim modifikacijama: D – mliječna i L – mliječna kiselina, slika 5. L – mliječna kiselina stvara se raspadanjem glikogena u mišićima koji su pod opterećenjem, a D – mliječna kiselina nastaje vrenjem iz šećera i drugih ugljikohidrata djelovanjem anaerobnih bakterija. [12]



**Slika 5.** Stereoizomeri mliječne kiseline [12]

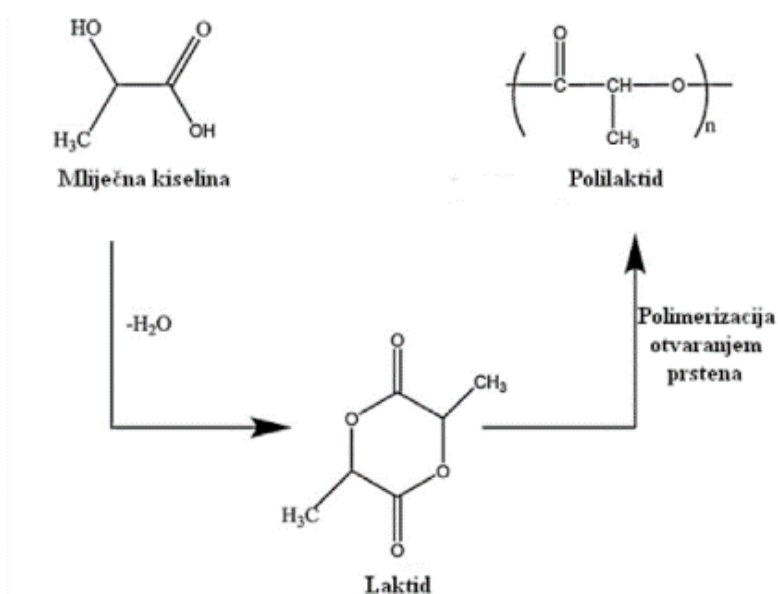
Zahvaljujući kiralnoj molekuli monomera iz kojeg je dobivena, PLA je jedna od rijetkih polimera sa stereokemijskom strukturom koja se jednostavno modificira polimerizacijom kontrolirane mješavine L i D izomera radi postizanja željenog stupnja kristalnosti i velike molekulske mase.

Dva su načina dobivanja PLA, izravnom kondenzacijom mliječne kiseline ili polimerizacijom otvaranja prstena. L izomer je glavni produkt L – mliječne kiseline iz bioloških izvora, kao što su gljivične i bakterijske fermentacije. Veliku primjenu u dobivanju polilaktidne kiseline ima polimerizacija laktida otvaranjem prstena. U prvoj fazi tijekom oligomerizacije isparavanjem se uklanja kondenzacijska voda. Ovisno o udjelu L i D stereoizomera, dolazi do stvaranja PLA oligomera niske molekulske mase koji se katalitički depolimeriziraju transesterifikacijom pri čemu mogu nastati tri stereooblika: L – laktid, D – laktid i mezo – laktid (smjesa L i D izomera). Komercijalni PLA kopolimeri su L- i D- laktida. [12] Na slici 6 dan je prikaz stereooblika laktida.



Slika 6. Stereooblici laktida [12]

U drugoj fazi iz nastalog laktida monomera polimerizacijom otvaranja prstena nastaje polimer visoke molekulske mase. Polimerizacija otvaranjem prstena se provodi kataliziranjem s kositrom. [12] Na slici 7 dan je prikaz polimerizacije.



Slika 7. Polimerizacija otvaranjem prstena [12]



## 2.4.1. Svojstva polilaktida

### 2.4.1.1. Fizikalna svojstva

Polilaktid je proziran, bezbojan, termoplastičan materijal sličan polistirenu. Neovisno o stupnju kristalnosti pri sobnoj temperaturi je lomljiv. Netopljiv je u vodi, ali se otapa u organskim otapalima kao što je kloroform i diklormetan. Oko 99 % mliječne kiseline pripremljene fermentacijom je oblik L – mliječne kiseline. Dok su D i L – PLA oblici mliječne kiseline polu-kristalni polimeri s visokim talištem od 180 °C i tranzicijskim temperaturama između 55 – 60 °C, D, L – PLA je amorfan. [13]

### 2.4.1.2. Toplinska svojstva

Čisti PLA je djelomično kristalast polimer s temperaturom staklastog prijelaza ( $T_g$ ) između 50 – 60 °C i talištem ( $T_m$ ) oko 180 °C. Iznad staklišta PLA je u viskoelastičnom, a ispod  $T_g$  u staklastom stanju. PLA ima sposobnost puzanja u staklastom stanju sve do hlađenja na temperaturi od -45 °C kada dolazi do prijelaza u  $\beta$  – oblik i nakon čega se ponaša kao lomljiv polimer. Može kristalizirati polaganim hlađenjem pri čemu stupanj kristalnosti i tališta lako mogu varirati ovisno o uvjetima procesa polimerizacije i udjelu mezo, D – i L- laktida. PLA kristalizira u tri oblika:  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ .  $\alpha$  – oblik je stabilniji s temperaturom taljenja pri 185 °C, dok  $\beta$  – oblik ima talište na 175 °C. Za PLA je karakterističan pojam hladne kristalizacije. Pri temperaturi staklastog prijelaza PLA prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje, pri čemu se potpuno rastali. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do hladne kristalizacije, to je proces kristalizacije iz kapljevito kristalnog stanja u kojem polimer ima nizak stupanj kristalizacije. [13]

### 2.4.1.3. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva PLA ovise o molekulskoj masi, strukturi kristala i morfologiji. Molekulska masa PLA ima utjecaj na mehanička svojstva naime vrijednosti rasteznog modula raste porastom molekulske mase polimera. Kristalizirani PLA se lomi prije granice popuštanja dok amorfni PLA pokazuje granicu popuštanja na oko 5 % istezanja i kod naprezanja od 47 MPa uz izvjesnu sposobnost plastičnog tečenja; kod loma prosječno istezanje je oko 18 % i čvrstoća kod loma je 41 MPa. Iako PLA ne zadovoljava svojstva žilavosti, danas je velik interes usmjeren na mješavine PLA kojima bi se također zadržala i biorazgradivost materijala uz odgovarajuća mehanička i barijerna svojstva. Za širu primjenu PLA treba poboljšati svojstva

kao što su udarna žilavost, svojstva nepropusnosti za plinove i vodenu paru, toplinsku stabilnost te smanjiti troškove proizvodnje. [9,13]

#### 2.4.2. Biorazgradljivost polilaktida

PLA je biorazgradivi termoplastični linearni poliestar, po svojim svojstvima sličan polistirenu. U aerobnim uvjetima potpuno se razgrađuje preko mliječne kiseline u vodu i ugljični dioksid, a biorazgradnja u povoljnim uvjetima traje 3 – 4 tjedna. PLA se može razgraditi enzimskom razgradnjom. Enzimi su biološki katalizatori, oni ubrzavaju reakcije u živim organizmima, bez da prolaze sami svaku trajnu promjenu. U stvari u odsutnosti enzima većina reakcija staničnog metabolizma neće se dogoditi. Enzimska hidroliza polimernih biomaterijala je heterogeni proces koji utječe na način interakcije između enzima i polimernih lanaca kroz četiri koraka: prolazak enzima iz otopine za punjenje na čvrstu površinu, adsorpcija enzima na podlogu; što je rezultiralo u formiranju enzim – supstrat kompleksa, kataliza reakcije hidrolize i širenje topljivih razgradnih produkata iz krutina supstrata u otopini. [14]

*$\alpha$  - amilaze* su enzimi koji kataliziraju reakciju hidrolize  $\alpha$  (1→4) glikozidne veze u molekulama škroba te se svrstavaju u skupinu hidrolaza i podskupinu glikozidaza.  *$\alpha$  - amilaza* je široko rasprostranjen enzim u prirodi s obzirom da je škrob jedan od najrasprostranjenijih ugljohidrata te služi kao izvor energije za životinje, biljke i mikroorganizme. [14]

*Kutinaze* su hidrolitički enzimi koji kataliziraju reakciju hidrolize kutina (kutin - strukturni poliestar koji izgrađuje kutikulu biljaka). Osim kutina, *kutinaze* kataliziraju reakciju hidrolize esterske veze nekih od sintetskih polimera te esterske veze triglicerida. Glavne dijelove prostorne strukture *kutinaze* čini pet paralelnih  $\beta$  - nabranih ploča koje su lagano zakrivljene, a oko njih se nalaze četiri  $\alpha$  - uzvojnice. *Kutinaza* spada u skupinu hidrolaza i podskupinu serinesteraza za koje je karakteristično da se katalitički aktivan serin nalazi na okretu koji spaja C - terminalni kraj  $\beta$  - nabrane ploče i  $\alpha$  - uzvojinicu. [14]

*Hidroksipropil celuloza* je neionski u vodi topljivi celulozni eter sa značajnom kombinacijom svojstava. Povezuje organsku topljivost otapala, termoplastičnost i površinsku aktivnost s nataloženim zadebljanjima i stabilizacijskim svojstvima karakterističnim za druge u vodi topljive polimere. Proizvodi se reakcijom lužnate celuloze s propilenoksidom, na povišenoj temperaturi i tlaku. Propilen oksid može supstituiran na celulozi preko esterske veze na tri reaktivne hidroksilne skupine prisutne u svakoj anhidroglukuznoj monomernoj jedinici u celuloznom lancu. Sekundarni hidroksil prisutan u bočnom lancu je dostupan za daljnju

reakciju s oksidom i učlanjivanje se može odvijati, to rezultira formiranjem bočnih lanaca koji sadrže više od jednog mola kombinacija propilen oksida. [14]

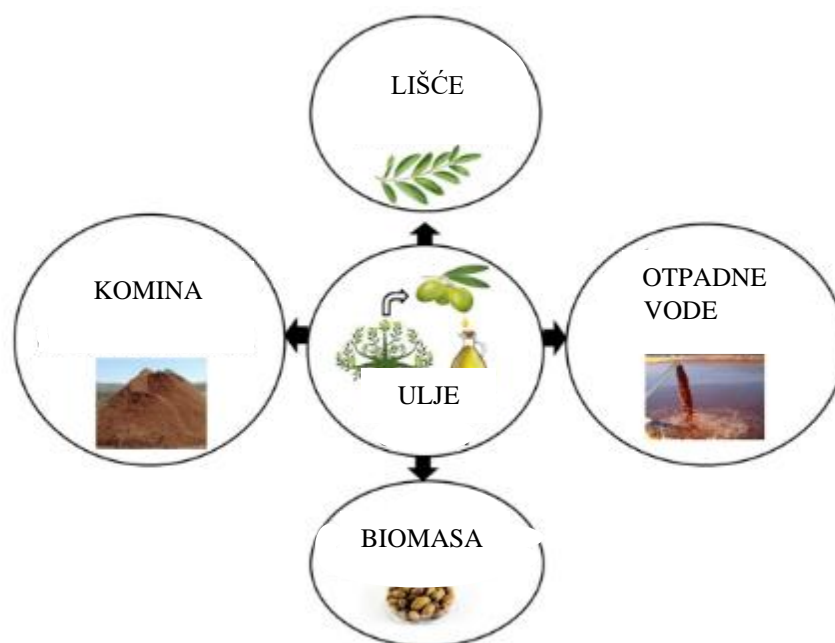
## 2.5. Maslina

Latinski naziv za drvo masline je *Olea europaea*, raste u obliku zimzelenog grma ili stabla, a pripada porodici Oleaceae. Drvo masline doseže visinu od 8 do 10 m. Debljina debla doseže do 1m u promjeru, a može biti i više. Uzgaja se zbog plodova koji služe u prehrani i za proizvodnju ulja. Zreo plod je bobica težine 1 do 14 g, kojoj je mesnati dio (mezokarp) bogat uljem od 7 % do 35 %. Danas je proširena diljem svijeta u umjerenom pojasu od 45°N do 35°S, a može uspijevati i do 700 m nadmorske visine. Može doživjeti starost od više stoljeća, no u intenzivnom maslinarstvu vijek joj je oko 50 godina. U svijetu se uzgaja oko 800 mil. stabala na 9,5 mil. ha.

Najcjenjeniji proizvod masline je njezino ulje, no u davninama je prepoznata zbog neprerađenog ploda i drva, a tek onda ulja. U zadnje vrijeme naglasak je i na donedavno zanemarenom dijelu masline, koji se svrstavao kao otpad u proizvodnji, njezinom listu. U narodnoj medicini upotrebljavao se kod sniženja temperature i liječenja nekih bolesti, poput malarije. Istraživanjima je dokazano kako list masline sadrži znatne količine potencijalno korisnih fitokemikalija i može imati veliku ulogu u održavanju zdravlja čovjeka. Najčešće se identificiraju i kvantificiraju bioaktivni fenoli, odnosno njihova genotoksična, citotoksična i apoptotička svojstva. [15] Drvo masline je vrlo cijenjena i kvalitetna sirovina za izradu korisnih predmeta za uporabu u kućanstvu. Predmeti od maslinovog drva estetski su vrlo privlačni zbog tople medenožute boje, a budući da drvo polako raste i stari do više od dva tisućljeća, struktura mu je posebno tvrda, čvrsta i gusta, a tekstura vrlo upečatljiva i dekorativna, što ga čini idealnim materijalom za izradu visokokvalitetnih predmeta. Zbog tvrdoće otporno je na rezove, negativni učinak kiselina ili topline te se na njemu ne zadržavaju mirisi ili sokovi agresivnijih namirnica. Znanstveno je dokazano da prirodni sadržaj ulja u maslinovom drvu djeluje antibakterijski, za razliku od nametnutih polimernih površina za rezanje koje na sebi akumuliraju puno više bakterija i ne daju se nikad dobro očistiti, stoga su daske za rezanje od maslinovog drva daleko kvalitetnije. Koliko su takve daske za rezanje praktične kod uporabe, isto su toliko i jednostavne za održavanje. Kako se maslinovo drvo pokazalo izuzetno kvalitetnim i lijepim, sve je više uporabnih kuhinjskih predmeta dobilo formu upravo od ovog plemenitog drva, tako da se izrađuju zdjele za voće, kruh ili salatu i druga kućanska pomagala. [15]

### 2.5.1. Nusproizvodi masline kao aktivne tvari

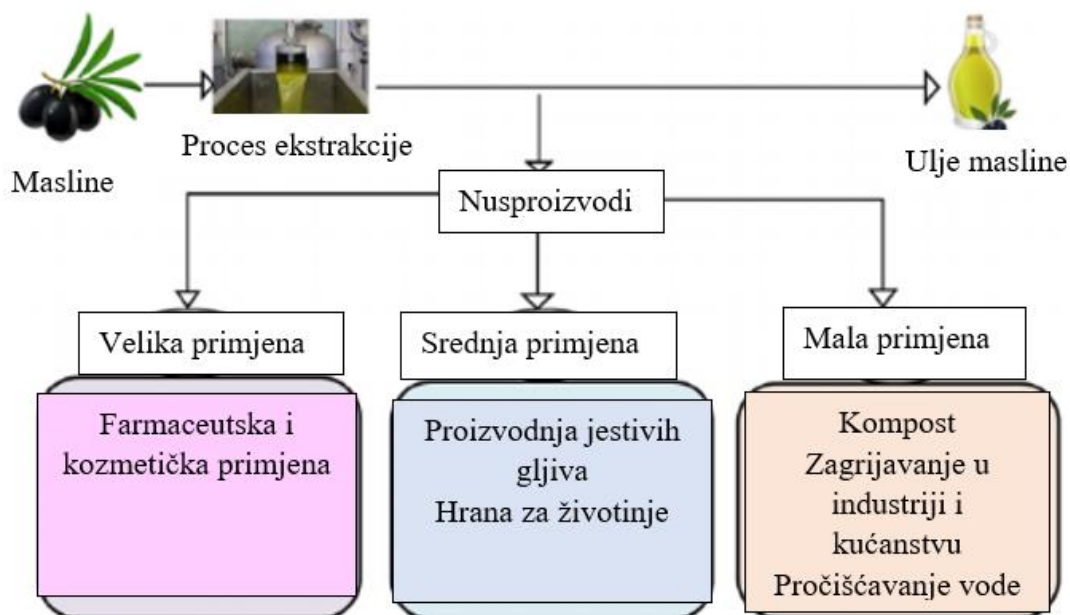
Preradom maslina pri proizvodnji maslinovog ulja proizvode se velike količine nusproizvoda, koji zbog svog kemijskog sastava mogu predstavljati problem za vodu i tlo, dok s druge strane predstavljaju vrijedan izvor korisnih nutrijenata. Nusproizvodi koji nastaju tijekom ekstrakcije maslinovog ulja su vegetabilna ili biljna voda i komina, koja uključuje samljevenu i usitnjenu kožicu i košticu ploda masline. Komina se može ponovno obraditi u svrhu boljeg iskorištenja procesa proizvodnje. Ekstrakcijom otapalima dobivamo sirovo ulje komine masline. Također, kao nusproizvod u proizvodnji maslinovog ulja nailazimo na list masline. Na slici 8 dan je prikaz svih nusproizvoda u postupku prerade maslina. [16]



**Slika 8.** Glavni nusproizvodi pri postupku prerade masline [16]

Nusproizvodi dobiveni u postupku prerade masline smatraju se jeftinim materijali koji sadrže bioaktivne molekule s visokom varijabilnošću fenolnog sastava. Na slici 9 dan je prikaz primjene nusproizvoda. Vođeni primjerima dobre prakse u inozemstvu, nusproizvode možemo smatrati potencijalnim izvorom funkcionalnih sastojaka u svrhu obogaćivanja postojećih i razvijanja novih proizvoda. Glavni utjecaji na okoliš u prehrambenom sektoru su otpadne vode i kruti otpad. U Hrvatskoj nusproizvodi u industriji maslina još uvijek predstavljaju tehnološke i ekološke probleme. Industrija prehrambenih proizvoda mora se usredotočiti na iskorištavanje nusproizvoda kao potencijalnih sirovina. Primjenom novih tehnologija uvelike se povećava

sigurnost i kvaliteta proizvoda, kao i smanjenje energetskehtjeva i utjecaja na okoliš prehrambene industrije. [16]



**Slika 9.** Primjena nusproizvoda dobivenih iz postupka prerade maslinova ulja [16]

#### 2.5.1.1. Listovi masline

Pojam list masline odnosi se na mješavinu lišća i grančica sakupljenih prilikom obrezivanja i čišćenja maslina. Može se naći u velikim količinama u industriji proizvodnje maslinovog ulja jer se odvaja od ploda neposredno prije daljnje prerade. Listovi masline smatraju se jednim od glavnih nusproizvoda maslinarstva. U listovima masline dokazana je visoka koncentracija polifenola i drugih antioksidativnih spojevi kao i u ostalim nusproizvodima maslina. Antioksidativni potencijal ekstrakata lista masline ne pripisuje se samo oleuropeinu i hidroksitirosolu kao glavnim spojevima već i drugim fenolnim komponentama koje su odgovorne za brojne farmakološke učinke. [16] Na slici 10 dan je prikaz otpada masline.



**Slika 10.** Otpad masline (drvo i list)

#### 2.5.1.2. Biomasa od rezidbe masline

Rezidba je važna radnja koju se provodi u masliniku, njome se pomlađuju stara stabla, formiraju uzgojni oblici kod mladih stabala i održava se ravnoteža rasta i rodnosti kod stabala u punoj rodnosti. Općenita praksa u Republici Hrvatskoj je da se ostaci rezidbe maslina usitne i zaoravaju u tlo, ili ostavljaju na zemljištu pa spaljuju, što ne uzrokuje samo onečišćenje zraka nego i povećava rizik od širenja štetočina i požara. U slučaju korištenja rezidbenih ostataka masline za proizvodnju ambalaže, istovremeno se rješava problem onečišćenja okoliša i zbrinjavanja nusproizvoda.

Najjeftiniji ligno celulozni ostaci proizvedeni u mediteranskim zemljama dobivaju se rezidbom maslina. Otpad dobiven rezidbom sadrži 25 % drvenaste frakcije, 25 % lišća i 50 % tankih grana. Listovi celuloze i papira, mikrofibril-latirana celuloza i celulozna nanovlakna proizvede se od otpada dobivenog rezidbom stabla masline. Ekstrahirana celuloza iz ostataka dobivenih nakon rezidbe maslina ima malu duljinu vlakana. Nanoceluloza izolirana iz rezidbe stabla masline ima veći stupanj kristalnosti od nanoceluloze eukaliptusa, što je čini dobrim izborom za ojačanje celuloze, papira, i folija za pakiranje te u premazima. Proizvodnja nanoceluloze kao nusproizvoda u maslinarstvu može biti od velike važnosti za industriju pakiranja hrane.

[16]

### 2.5.1.3. Komina masline

Procjena količine komine koja nastaje u proizvodnji maslinova ulja u EU iznosi oko 6,8 milijuna tona godišnje. U Hrvatskoj se proizvodi oko 30.000 tona maslina godišnje, pri čemu nastaje oko 12.000 tona komine. Komina masline je kruta faza koja ostaje nakon ekstrakcije maslinovog ulja, a sastoji se od kožice ploda, pulpe i dijelova koštice, a glavni kemijski sastojci su celuloza, bjelančevine, voda, polifenoli i ulje. Udio vode u komini varira ovisno o procesu prerade maslina. U komini dobivenoj prešanjem je niži nego kod one dobivene procesom centrifugiranja. Udio bjelančevina je uglavnom nizak, a aminokiselinski sastav je sličan onome kod zrna ječma. U tablici 1. je prikazan kemijski sastav komine masline. Od ukupne mase prerađene u mlinu udio komine je od 35 do 40 %. [16]

**Tablica 1.** Kemijski sastav komine masline [16]

<b>Parametar</b>	<b>Udio, %</b>
<b>voda</b>	20 -25
<b>bjelančevine</b>	4,5 – 9
<b>vlakna</b>	40 – 55
<b>ulje</b>	2 – 10
<b>pepeo</b>	3 – 6

Kao nusproizvod prehrambene industrije ne ubraja se u opasni otpad ili otpad općenito. Komina predstavlja potencijalni problem zbog određenih komponenata koje mogu negativno utjecati na ekosustav. Uslijed neadekvatnog odlaganja, spojevi komine bivaju isprani i procjeđivanjem dospijevaju u tla i podzemne vode gdje mogu uzrokovati onečišćenja. Stoga iskorištavanje komine ima dodatan interes u mnogim istraživanjima koja istražuju razne potencijale komine. S obzirom na prisutnost visokog sadržaj fenola, lipida i ostalih organskih spojeva, komina nastala procesom obrade maslina pokazala je fitotoksično djelovanje, odnosno negativni učinak na tlo. Međutim komina masline vrijedna je sirovina, ima mnogo potencijala za iskorištenje u proizvodnji energije, kompostiranju, proizvodnji kozmetičkih proizvoda, punila za polimere, itd. [16]

### 2.5.1.4. Otpadne vode nakon prerade maslina

Prilikom prerade maslina bilo kojim tehnološkim procesom, na kraju procesa nastaju značajne količine nusproizvoda u obliku vegetativne (otpadne) vode koju je potrebno adekvatno

zbrinuti. Budući da vegetativna voda nastaju u velikim količinama i u relativno kratkom vremenskom razdoblju, može predstavljati značajno opterećenje i imati negativan utjecaj na okoliš. Vodeni otpad sastoji se od 90 % vode s malom količinom organskih spojeva funti i mineralnih soli. Godišnja svjetska proizvodnja otpadnih voda nakon prerade maslina procjenjuje se od 10 od 30 milijuna kubnih metara. Otpadna voda je bogata fenolnim spojevima (npr. jednostavni fenoli, sekoiridoidi, flavonoidi i lignani) poznati po svom snažnom antioksidativnom potencijalu i antimikrobnim svojstvima. Fenolna frakcija je vrlo atraktivna za primjenu u ambalaži za pakiranje. [16]

#### 2.5.1.5. Koštice masline

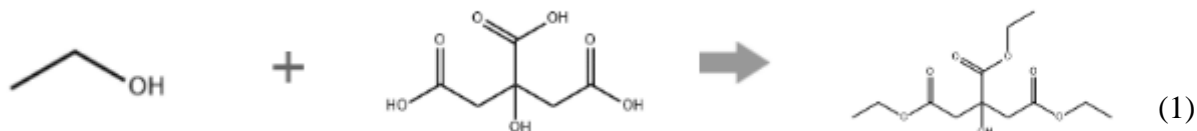
Koštice maslina čine oko 10% težine maslina i uglavnom se sastoje od 20,9 % celuloze, 26 % hemicelaluloza, 26,6 % ksiloze, 1,4 % galaktoze, 1,3 % arabinoze i 35,6 % lignina. Prah od koštica masline uspješno se može koristiti kao punilo za ojačanje polimernih materijala pri čemu se postiže veća čvrstoća na savijanje te svojstvo vodonepropustnosti. Nadalje, koštice masline predstavljaju obećavajući izvor za proizvodnju furfurala (furan formaldehid) koji se može koristiti kao sredstvo za umrežavanje i ojačavanje materijala za pakiranje. [16]

#### 2.6. Plastifikator – trietil citrate (TEC)

Plastifikatori su važna skupina nehlapljivih organskih spojeva niske molekularne mase koji se homogeno ugrađuju u materijal (plastiku ili elastomer) a široko se koriste u industriji polimera kao aditivi. Primarna uloga plastifikatora je snižavanje temperature staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperature taljenja ( $T_m$ ) te poboljšanje fleksibilnosti, rastezljivosti i obradivosti biopolimera. Plastifikatori smanjuju napetost deformacije, tvrdoću, gustoću, viskoznost i elektrostatski naboj polimera, a istodobno povećavaju fleksibilnost polimernog lanca, otpornost na lom i dielektričnu konstantu. Mogu se podijeliti u dvije skupine primarni i sekundarni plastifikatori. Primarni plastifikatori snižavaju temperaturu staklastog prijelaza  $T_g$  i povećavaju istežanje i mekoću polimera. Sekundarni plastifikatori kada se dodaju polimeru u prisutnosti primarnog plastifikatora, poboljšavaju učinak plastificiranja primarnog plastifikatora. [17]



Trietil citrate je triester limuske kiseline i etilnog alkohola a dobiva se postupkom esterifikacije prema reakciji.



Trietil citrat je bistra, viskozna, higroskopna tekućina bez mirisa, netoksična i ekološki prihvatljiva, a primjenjuje se kao sredstvo za poboljšanje okusa u hrani, kao otapalo visokog vrelišta te kao plastifikator za vinilne smole i celulozne acetate. Također se koristi i u farmaceutskoj industriji za premazivanje kao i dodatak hrani za stabilizaciju pjene. [18]

## 2.7. Tehnike karakterizacije

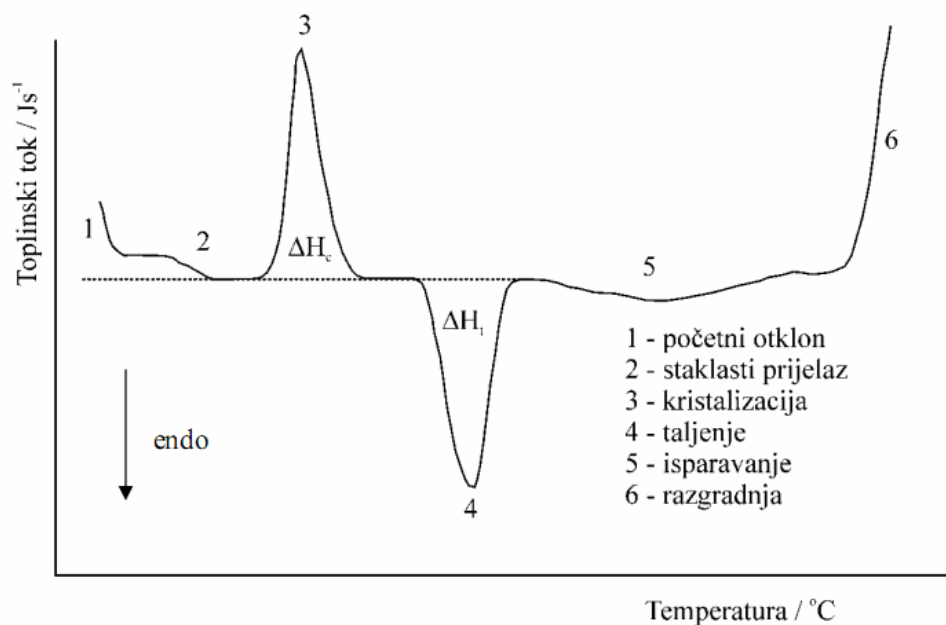
### 2.7.1. FTIR – ATR spektroskopija

FTIR-ATR Infracrvena spektroskopija: Prigušena totalna refleksija (*eng. Infraredspectroscopy: Attenuated total reflection – ATR*). ATR tehnika u kombinaciji s infracrvenom spektroskopijom omogućava ispitivanje uzoraka u krutom ili tekućem stanju bez daljnje pripreme. Refleksijska infracrvena spektroskopija može se provesti primjenom prigušene unutarnje refleksije (ATR) kada je uzorak relativno mekan materijal s niskim indeksom loma. Iskorištava fizička svojstva svjetlosti u susretu dva materijala s razlikama u indeksu loma; kada dolaze u kontakt s uzorkom različitog indeksa loma infracrveno svjetlo stvara prolazan val koji pruža vrlo malu i specifičnu dubinu prodora. Dubina prodora je reda veličine oko mikrometra. [13]

### 2.7.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) instrumentalna tehnika koja omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala. Toplinska analiza DSC – om zasniva

se na zagrijavanju ili hlađenju uzorka i inertnog referentnog materijala programiranom brzinom. Zagrijavanje ili hlađenje uzorka javljaju se toplinski prijelazi kao npr. taljenje i kristalizacija što rezultira s endotermnom ili egzotermnom promjenom. Količina topline (energije) koju je potrebno dovesti uzorku ili odvesti da bi se održala konstantna razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka registrira se kao pik na DSC krivulji, gdje je ta vrijednost u svakom trenutku ekvivalentna brzini adsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku. Tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije mogu se odrediti specifični toplinski kapacitet ( $C_p$ ), promjena specifičnog toplinskog kapaciteta ( $\Delta C_p$ ), temperature faznih prijelaza; talište ( $T_m$ ), staklište ( $T_g$ ), kristalište ( $T_c$ ), topline faznih prijelaza; toplina kristalizacije ( $\Delta H_c$ ), toplina taljenja ( $\Delta H_t$ ) i podatci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji i razgradnji). Na slici 11 prikazan je primjer DSC krivulje. [13]



**Slika 11.** Zbirna DSC krivulja [13]

### 2.7.3. Mehanička ispitivanja

Ponašanje materijala pod utjecajem mehaničkog naprezanja označavaju mehanička svojstva. Naprezanja u polimernim materijalima ovise o raznim faktorima kao što su kemijska priroda, struktura njihovih makromolekula, molekulska masa i njena raspodjela te stupanj kristalnosti, a značajno utječu i dodatci, kao što su plastifikatori ili punila. Mehanička svojstva polimernih

materijala mogu se odrediti statičkim i dinamičkim metodama djelovanjem većih ili manjih sila deformacije. Do pucanja materijala djelovanjem i malih sila dolazi ako djeluju dulje vrijeme pri povišenim temperaturama, ili u cikličkim vremenskim razmacima, posebice u prisutnosti određenih organskih tekućina. Međutim, najkorisnija i najčešće primjenjivana metoda određivanja mehaničkih svojstava polimernih materijala je utvrđivanje ponašanja u uvjetima naprezanje-deformacija. 19]

### 2.7.3.1. Ispitivanje prekidne čvrstoće

Rasteznim ispitivanjem utvrđuju se osnovne značajke mehaničkih svojstava, te je to ujedno i najčešće primijenjeno ispitivanje mehaničkog svojstva. Rasteznim ispitivanjem dobivamo informacije o utjecaju sile naprezanja na deformaciju i sklonost materijala prema lomu. Ova mjerenja daju uvid u cjelovito ponašanje materijala, od elastičnog istežanja, do konačnog pucanja, te se uspješno primjenjuje za gotovo sve vrste polimernih materijala. Istežanje (deformacija) predstavlja mjeru promjene duljine epruvete u odnosu na njenu početnu mjernu duljinu ( $\varepsilon$ ):

$$\varepsilon = (l - l_0) / l_0 \quad (2)$$

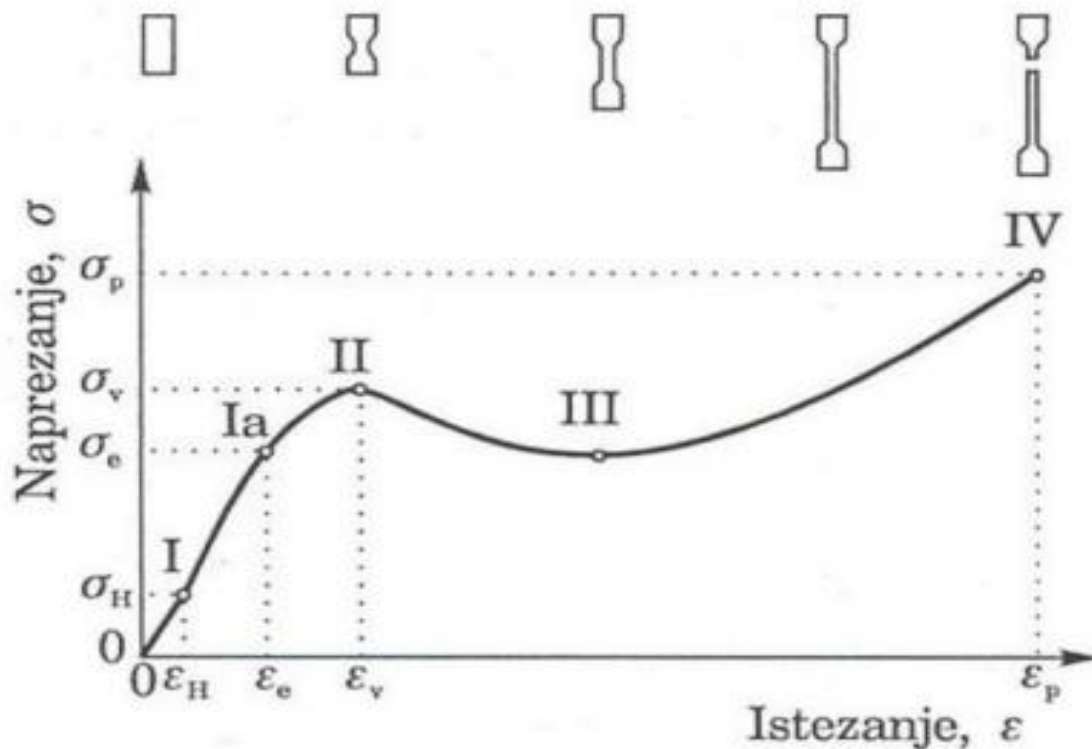
gdje je:  $l$  početna, a  $l_0$  konačna duljina ispitnog tijela, epruvete.

Karakteristična područja na deformacijskoj krivulji vidljiva na slici 12 ovise o vrsti materijala. Područje označeno s 0-I je područje proporcionalnosti naprezanja s deformacijom i odvija se prema Hookovom zakonu:

$$\sigma = E^* \varepsilon \quad (3)$$

gdje je:  $\varepsilon$  produljenje, a  $E$  konstanta proporcionalnosti poznata kao Youngov modul ili modul elastičnosti. Točka II je maksimum krivulje, odnosno granica popuštanja nakon čega opada naprezanje ispitnog tijela, a primjenom manje sile dolazi do velikog istežanja. Područje (II-III) naziva se područje „hladnog razvlačenja“. U tom području dolazi do orijentacije segmenata i lanaca makromolekula u smjeru djelovanja sile uz povećanje čvrstoće okomito na to

djelovanje. U području III-IV, zbog promjena konformacija makromolekula i njihove orijentacije, povećava se naprežanje do točke pucanja (IV). [19]

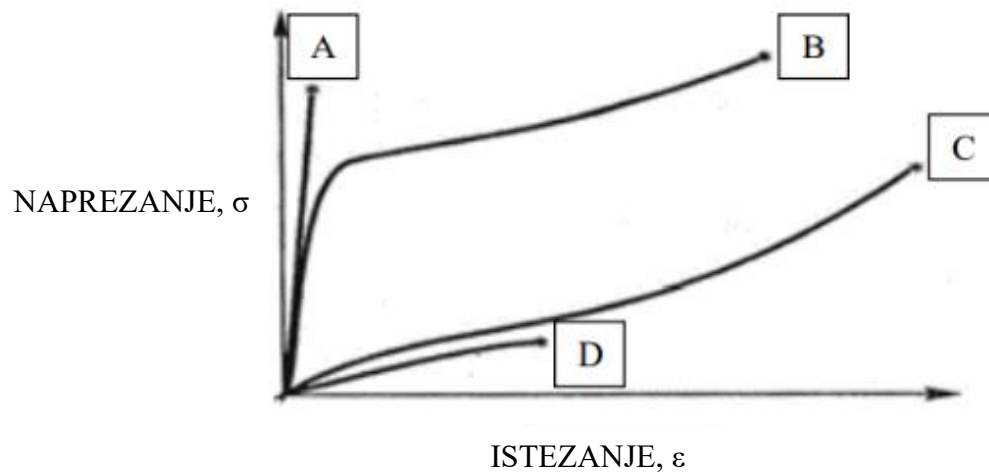


**Slika 12.** Krivulja naprežanje istezanje s karakterističnim područjima [19]

Ispitivanje se provodi na uređajima koji se nazivaju kidalice ili univerzalne ispitivalice, na kojima se epruvete kontinuirano vlačno opterećuju do loma. Pri ispitivanju se kontinuirano mjere sila i produljenje epruvete, te se pisacem registrira deformacijska krivulja. Opterećenje se kod kidalice ostvaruje hidraulički ili mehanički. Epruvete se na mjestima zadebljanja („glava“ epruvete) učvršćuju u čeljusti kidalice, od kojih je jedna pomična, a druga nepomična. Prirast naprežanja u jedinici vremena pri rasteznom ispitivanju propisan je normom, a ovisi o modulu elastičnosti materijala koji se ispituje. [20]

Polimerni materijali mogu biti kruti i krhki (krivulja A). Takvi polimerni materijali odlikuju se velikim vrijednostima modula elastičnosti i velikim vrijednostima prekidne čvrstoće te vrlo malim prekidnim istezanjem. Također, materijali mogu biti tvrdi i žilavi (krivulja B) koji imaju srednji modul elastičnosti, veliku granicu razvlačenja i veliku prekidnu čvrstoću. Mekani i žilavi (krivulja C) materijali imaju mali modul elastičnosti, veliko prekidno istezanje i veliku

prekidnu čvrstoću, dok mekani i lomljivi (krivulja D) materijali imaju mali modul elastičnosti, nisku prekidnu čvrstoću i umjereno prekidno istezanje, slika 13. [21]



**Slika 13.** Dijagram naprezanje-istezanje za polimerne materijale [21]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada provedena je priprema biokompozita sastava PLA/maslina s različitim udjelom otpada masline bez i s i dodatkom TEC-a (trietil citrat) kao plastifikatora, te su određene promjene u strukturi, toplinska i mehanička svojstva biokompozita. Karakterizacija biokompozita provedena je DSC i FTIR analizom, a mehanička svojstva ispitana su na kidalici.

#### 3.1. Materijali

Pripremljene su dvije grupe PLA/maslina biokompozita oznake A i B. Za pripravu biokompozita grupe A korišten je komercijalni polilaktid (PLA) i ostaci masline (drvo i lišće), dok su biokompoziti grupe B pripremljeni uz dodatak plastifikatora TEC-a (trietil citrat). U ovom radu korišten je polilaktid (PLA) pod nazivom Luminy® L175 proizvođača Total Energies Corbion. Prema dokumentaciji proizvođača o proizvodu talište PLA iznosi 175 °C, indeks tečenja taline iznosi 8 g 10 min<sup>-1</sup>, staklište 60 °C i gustoća 1,24 g cm<sup>-3</sup>. Kao plastifikator u ispitivanim biokompozitima dodan je trietil citrat (TEC) u udjelu od 20 mas. % Mw =276,29 g mol<sup>-1</sup> firme Acros Organics BVBA.

##### 3.1.1. Priprema masline prije umješavanja u PLA

Na Fakultetu šumarstva i drvne tehnologije otpad masline (drvo i lišće) prvotno je usitnjen u Retsch SM 400 mlinu za rezanje (slika 14) na dimenzije otprilike nekoliko centimetara.



**Slika 14.** Retsch SM 400 mlin

Usitnjeni otpad masline je potom sušen tjedan dana u Memmert UF 110 peći za sušenje pri temperaturi 28 °C. Na slici 15 prikazana je peć za sušenje Memmert UF 110.



**Slika 15.** Memmert UF 110 peći za sušenje

Osušeni otpad masline je potom dodatno usitnjen na dimenzije do 1mm u Retsch ZM 200 mlinu za rezanje (slika 16).



**Slika 16.** Retsch ZM 200 mlinu

Na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije usitnjeni otpad masline umiješan je u Brabender gnjetilici ( $T_{\text{umiješavanja}} = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pri  $60\text{ }^{\circ}/\text{min}$  u vremenskom periodu od 5 minuta) u granule PLA, slika 17.



**Slika 17.** Brabender gnjetilica

Priprema biokompozita PLA i masline grupe B provedena je u Brabender gnjetilici na Zavodu za tehnologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Brabender gnjetilica je uređaj koji se sastoji od dvije povezane komore u kojima se nalaze valjci koji rotiraju u suprotnim smjerovima, a između njih uz stijenku nalazi se uski međuprostor. Stijenke i valjci se zagrijavaju pomoću grijača. Nakon umješavanja u gnjetilici, smjesa se uklanja iz komore i dalje prerađuje po potrebi. Optimiziranjem parametara pripreme smjese koji ovise o sastavu materijala koji se umješava - temperature, vremena i brzine umješavanja, može se postići visoka homogenost mješavine. Prilikom odabira temperature mora se paziti da ona ne bude



znatno viša od temperature taljenja materijala zbog moguće toplinske razgradnje. Na slici 18 dan je prikaz Brabender gnjetilice na FSB-u.



**Slika 18.** Brabender gnjetilica (FSB)

Proces umješavanja u Brabender gnjetilici počinje nakon što je dostignuta temperatura u komori od 190 °C. Odvagani i pripremljeni uzorci polimera i punila dodaju se u obrocima. Pritom je broj okretaja iznosio 10 °/min. Nakon što se dodala ukupna količina polimera i punila, komora se zatvara na 5 min. Jednu minutu nakon zatvaranja komore broj okretaja se povećava na 60 °/min. Nakon isteka 5 min, gnjetilica se isključuje i smjesa se uklanja iz komore uz razvlačenje na manje i tanje komade kako bi se kasnije lakše obrađivala. U tablici 2. dani su sastavi kompozita koji su se umješavali u Brabender gnjetilici na FKIT-u i FSB-u.

**Tablica 2.** Sastavi kompozita umješani u Brabender gnjetilici

<b>UZORAK</b>	<b>PLA, %</b>	<b>MASLINA, %</b>	<b>TEC, %</b>
<b>A</b>	100	-	-
	97,5	2,5	-
	95	5	-
	92,5	7,5	-
	90	10	-
	80	20	-
	70	30	-
	60	40	-
	50	50	-
<b>B</b>	100	-	20
	97,5	2,5	20
	95	5	20
	92,5	7,5	20
	90	10	20

Nakon umješavanja provedeno je prešanje na hidrauličkoj preši Fontune, Holland (slika 19) pri temperaturi 190 °C te hlađenje na 30 °C nakon čega je dobiven uzorak za karakterizaciju.



**Slika 19.** Hidraulička preša Fontune, Holland

Ispitivanja su provedena na 15 pripremljenih PLA/ maslina biokompozita koji su sadržavali različite masene udjele otpada masline. Na slici 20 dana je fotografija pripremljenog uzorka PLA/maslina biokompozita.



**Slika 20.** Pripremljeni uzorak PLA/maslina biokompozita

### 3.2. Karakterizacija biokompozita

Informacije o kemijskom sastavu i strukturi PLA/maslina biokompozita dobivene su FTIR-ATR spektroskopijom na spektrofotometru FT-IR Spectrum One, Perkin Elmer, uz ATR komoru.

Za određivanje staklišta ( $T_g$ ), tališta ( $T_m$ ), kristališta ( $T_c$ ) i stupanja kristalnosti ( $X_c$ ) pripremljenih PLA/maslina biokompozita korišten je diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup>. Prekidna čvrstoća određena je na univerzalnoj kicalici ZWICK 1442.

### 3.2.1. FTIR analiza

Informacije o kemijskom sastavu i strukturi PLA/maslina biokompozita dobivene su FTIR-ATR spektroskopijom na spektrofotometru FT-IR Spectrum One, Perkin Elmer, uz ATR komoru prikazanom na slici 21. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi u području valnih brojeva od 4000 do 650  $\text{cm}^{-1}$  uz vrijednosti spektralne rezolucije 4  $\text{cm}^{-1}$ . Uzorci su snimljeni u svojem osnovnom obliku, bez prethodne pripreme. Kao rezultat su dobiveni spektrogrami s karakterističnim vrpčama.



**Slika 21.** Spektrofotometar FT-IR Spectrum One, Perkin Elmer

### 3.2.2. DSC analiza

Za određivanje staklišta ( $T_g$ ), tališta ( $T_m$ ), kristališta ( $T_c$ ) i stupanja kristalnosti ( $X_c$ ) pripremljenih PLA/maslina biokompozita korišten je diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup> prikazan slikom 22. Uzorci mase od 9,8 mg do 10,2 mg mjereni su u struji dušika uz brzinu zagrijavanja/hlađenja od 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Provedena je metoda dvostrukog ciklusa zagrijavanja i hlađenja kako slijedi:

- hlađenje od 25  $^{\circ}\text{C}$  do 0  $^{\circ}\text{C}$
- 5 minuta na 0  $^{\circ}\text{C}$
- zagrijavanje od 0  $^{\circ}\text{C}$  do 190  $^{\circ}\text{C}$
- 5 minuta na 190  $^{\circ}\text{C}$
- hlađenja od 190  $^{\circ}\text{C}$  do 0  $^{\circ}\text{C}$
- zagrijavanje od 0  $^{\circ}\text{C}$  do 190  $^{\circ}\text{C}$
- hlađenja od 190  $^{\circ}\text{C}$  do 25  $^{\circ}\text{C}$  .

Stupanj kristalnosti je izračunat preko jednadžbe (4) gdje je  $\chi_c$  stupanj kristalnosti,  $\Delta H_m^{100}$  standardna vrijednost entalpije taljenja za 100% kristalan polimer,  $\Delta H_m^0$  entalpija taljenja

očitana iz termograma i  $w(\text{masline})$  maseni udio masline u kompozitu. Entalpija taljenja potpuno kristalnog PLA iznosi  $93,7 \text{ J g}^{-1}$ . [22] Prvim ciklusom zagrijavanja se nastojala izbrisati toplinska povijest pripreme materijala.

$$\chi_c = \left( \frac{\Delta H_m^0}{\Delta H_m^{100} * \left(1 - \frac{\text{mas.\% masline}}{100}\right)} \right) * 100 \quad (4)$$



**Slika 22.** Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup>

### 3.2.3. Određivanje prekidne čvrstoće biokompozita

Prekidna čvrstoća biokompozita PLA/maslina bez i s i plastifikatorom ispitana je na univerzalnoj mehaničkoj kidalici ZWICK 1445. Prikazanoj na slici 23. U program računala unijeti su osnovni parametri: temperatura koja je iznosila  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , relativna vlažnost zraka od 70 %, brzina istezanja od  $50 \text{ mm/min}$ , udaljenost između čeljusti kidalice iznosi  $50 \text{ mm}$ , dimenzije

eprovete bile su 100mm x 10mm x 1mm. Ispitivanja su provedena na 5 epruveta za svaki pojedini PLA/maslina biokompozit.

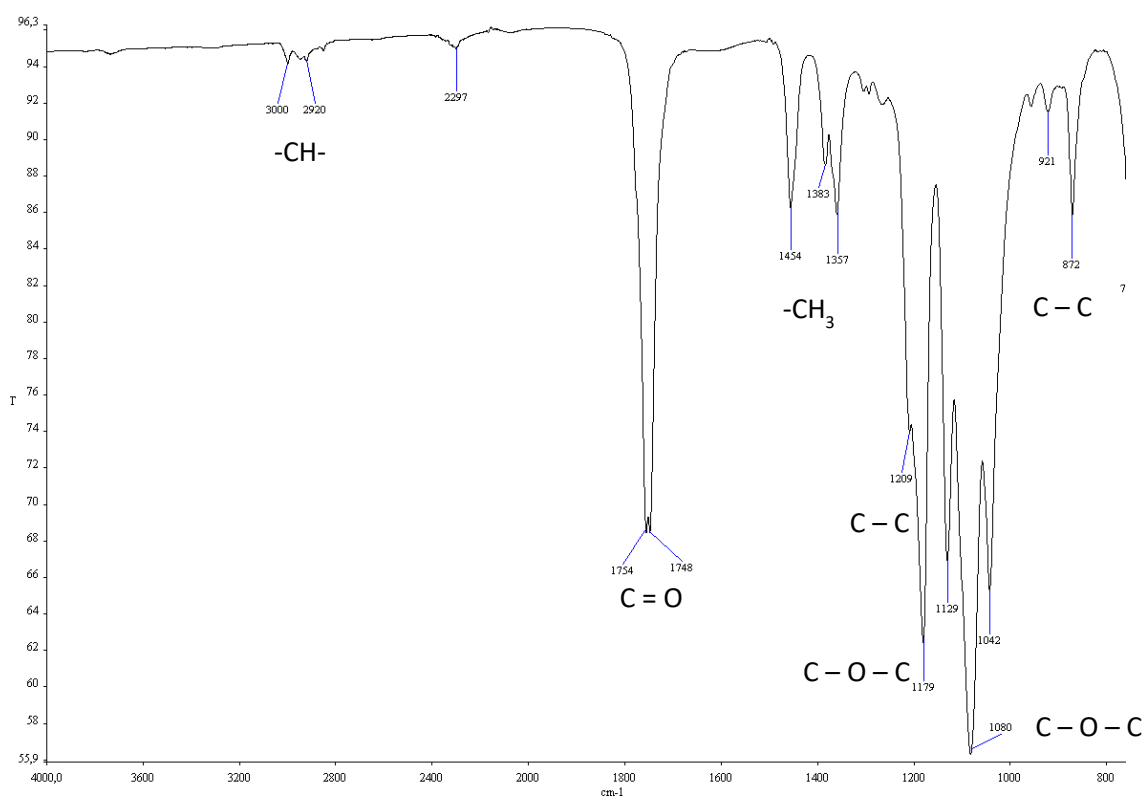


**Slika 23.** Univerzalna kidalica ZWICK 1445

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati FTIR analize

FTIR-ATR spektroskopijom praćene su promjene u kemijskom sastavu i strukturi PLA polimera, biokompozitima PLA/maslina, otpadu masline, čistom TEC-u i biokompozitu PLA/20%TEC/maslina. Dobiveni rezultati ispitivanja prikazani su na slikama od 24 do 30.

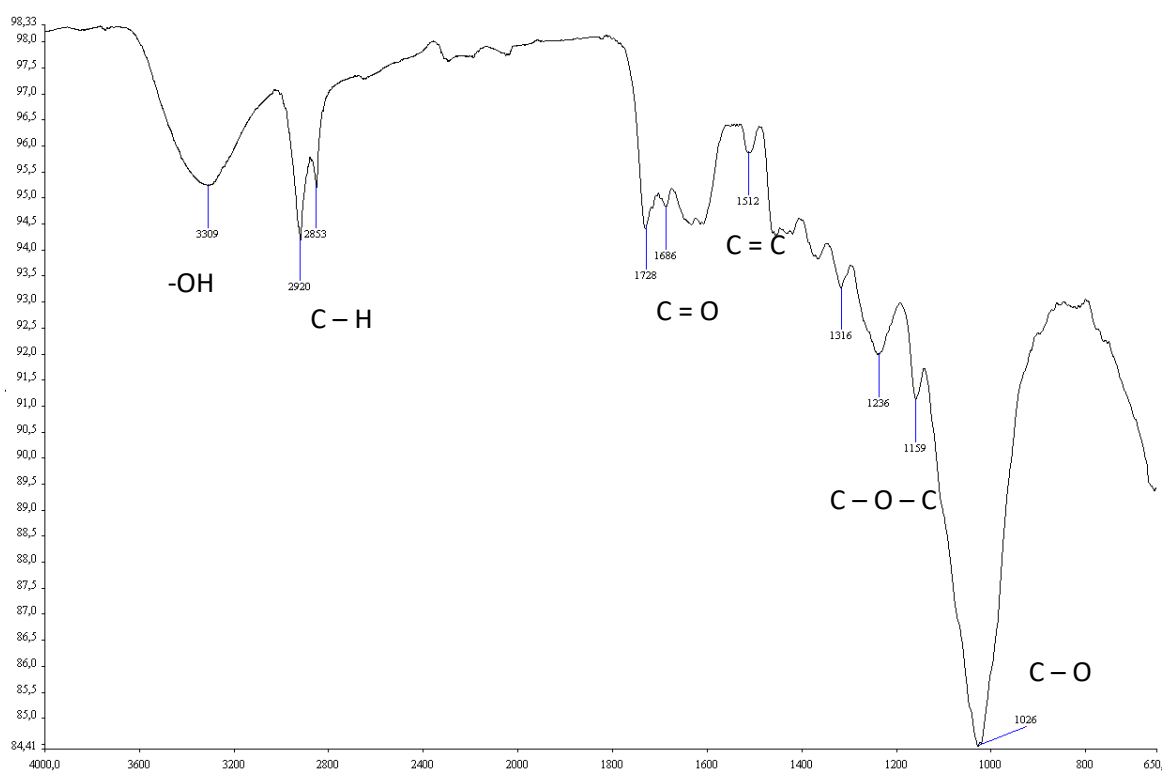


Slika 24. FTIR spektar čistog PLA

FTIR-ATR spektar za čisti PLA prikazan je na slici 24. na FTIR spektru javljaju se karakteristične vrpce na 3000–2920 cm<sup>-1</sup> koje odgovaraju istezanju -CH- veza. Vrpca na 1754 cm<sup>-1</sup> odnosno 1748 cm<sup>-1</sup> pripisuju se simetričnom istezanju karbonilne skupine (C=O). [23,24] Na valnim brojevima 1454 cm<sup>-1</sup> i 1357 cm<sup>-1</sup> vidljiva je vrpca koja odgovara asimetričnom i simetričnom savijanju -CH<sub>3</sub> skupine. Apsorpcijska vrpca s valnim brojem na 1179 cm<sup>-1</sup> vezana je za asimetrično istezanje C-O-C skupine dok su vrpce vidljive na 1080 i 1042 cm<sup>-1</sup> vezane za

simetrično istežanje C-O-C skupine. [25,26] Vibracije na nižim valnim brojevima ( $872\text{ cm}^{-1}$ ) odgovaraju istežanju C-C jednostruke veze. [26]

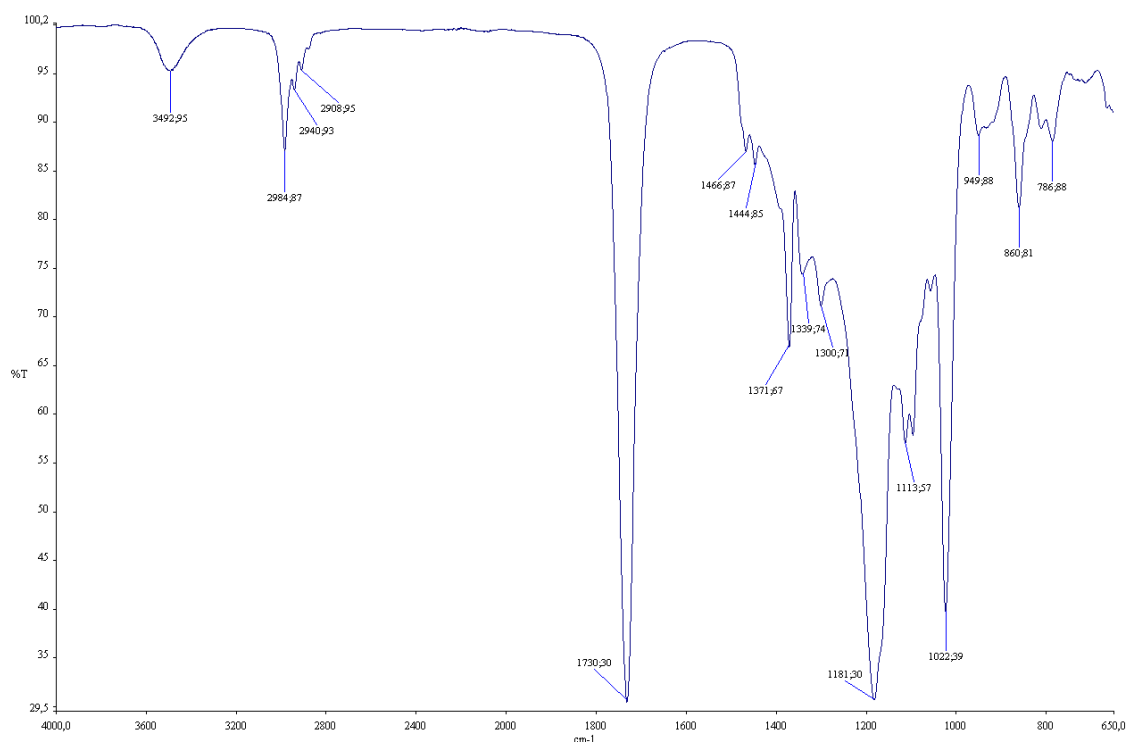
FTIR-ATR spektar za otpad masline prikazan je na slici 25. Asorpcijska vrpca na  $3309\text{ cm}^{-1}$  vezana je za hidroksilne skupine, apsorpcijska vrpca na  $2920\text{ cm}^{-1}$  odgovara istežanju C-H veze u celulozi i hemicelulozi prisutnim u drvu. Apсорpcijska vrpca koja se javlja na  $1686\text{ cm}^{-1}$  odgovara C=O vezi u hemicelulozi ili ligninu. Dodatne apсорpcijske vrpce povezane s ligninom javljaju se na  $1512\text{ cm}^{-1}$  koja je vezana za C=C vezu i na  $1236\text{ cm}^{-1}$  za G-prsten i C=O istežanje. Apсорpcijska vrpca koja se pojavljuje na oba spektra na  $1728\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibracijama istežanja C=O veze karbonilnih skupina lignina.



Slika 25. FTIR spektar uzorka otpada masline

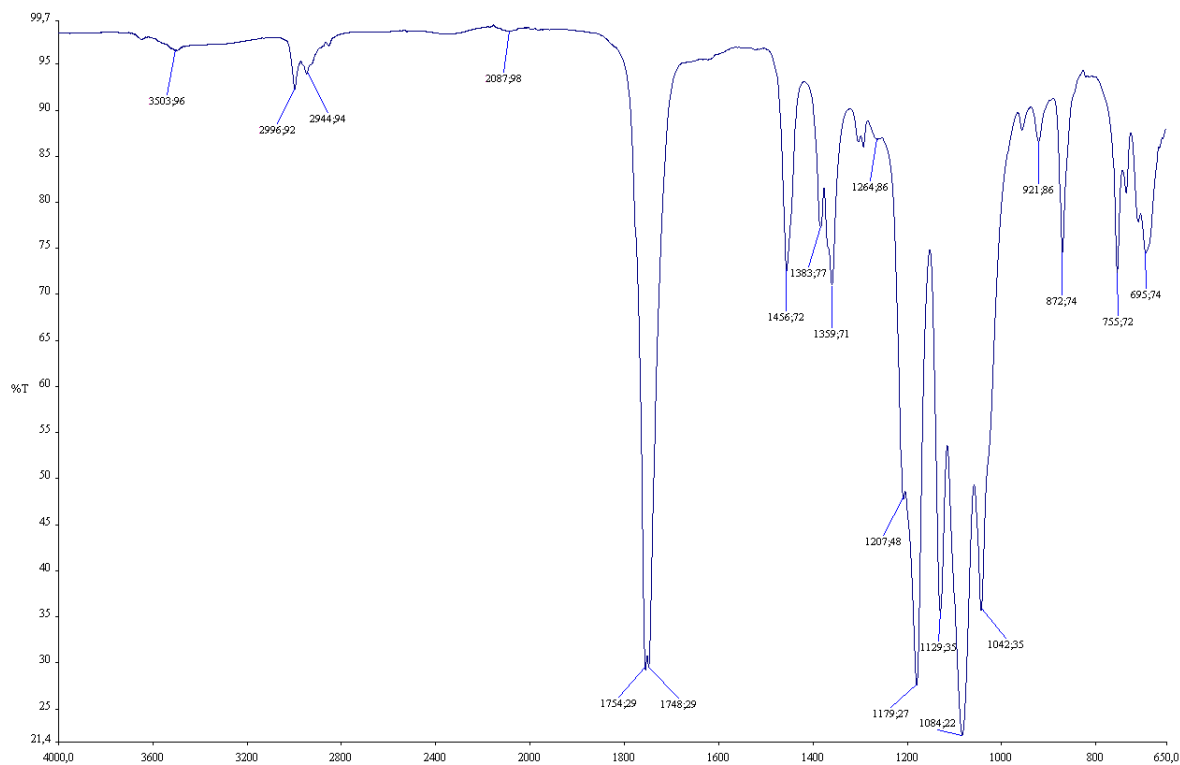
Na slici 26 dan je prikaz FTIR – ATR spektra za čisti trietil citrat (TEC). Apсорpcijske vrpce na  $3492\text{ cm}^{-1}$  i  $2958\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju C – H alifatskom rastežanju (dubleu), odnosno vibracijama istežanju O – H veze prisutne u citratu. Preostale dvije bitne apсорpcijske vrpce nalaze se na  $1730\text{ cm}^{-1}$  i  $1181\text{ cm}^{-1}$  i one su povezane sa istežanjem karbonilne skupine C = O i istežanje veze ugljik kisik C – O u molekuli TEC-a.





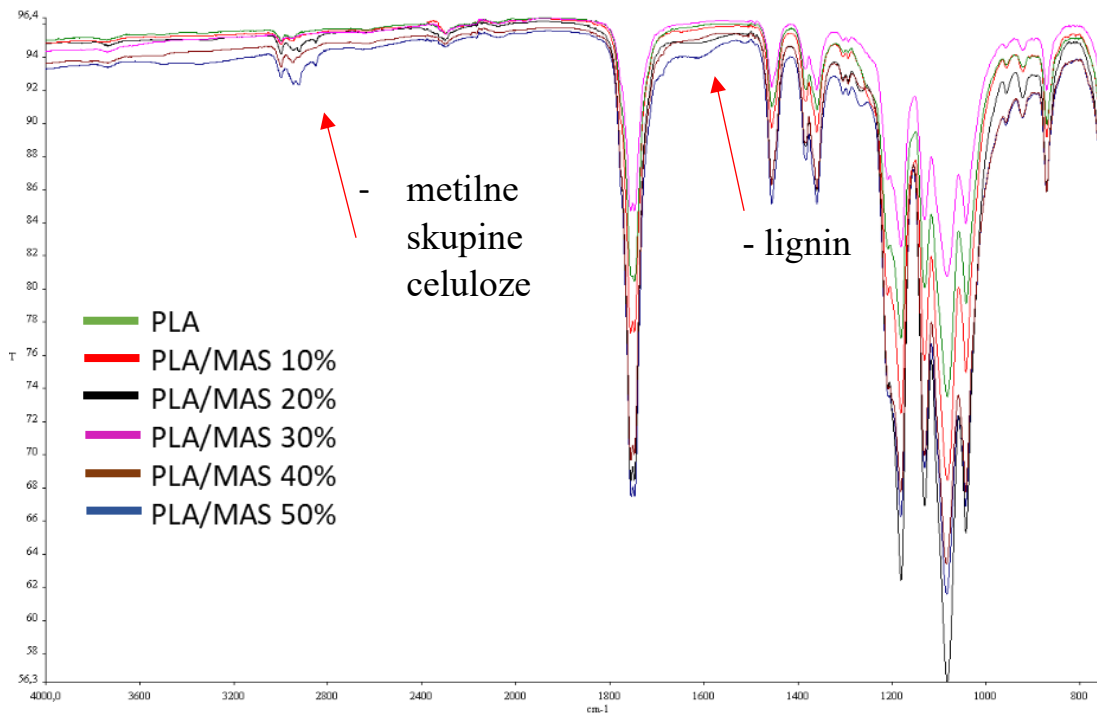
**Slika 26.** FTIR spektar TEC-a

FTIR – ATR spektar za PLA/20% TEC dan je na slici 27. Vidljive su sve karakteristične vrpce za PLA, ali isto tako je vidljiv i vrh na otprilike  $3500\text{ cm}^{-1}$  koji odgovara TEC-u. Karakteristična vrpca na  $3500\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibracijama istezanju O-H veze prisutne u citratu, čime je potvrđeno prisustvo TEC-a u biokompozitu.

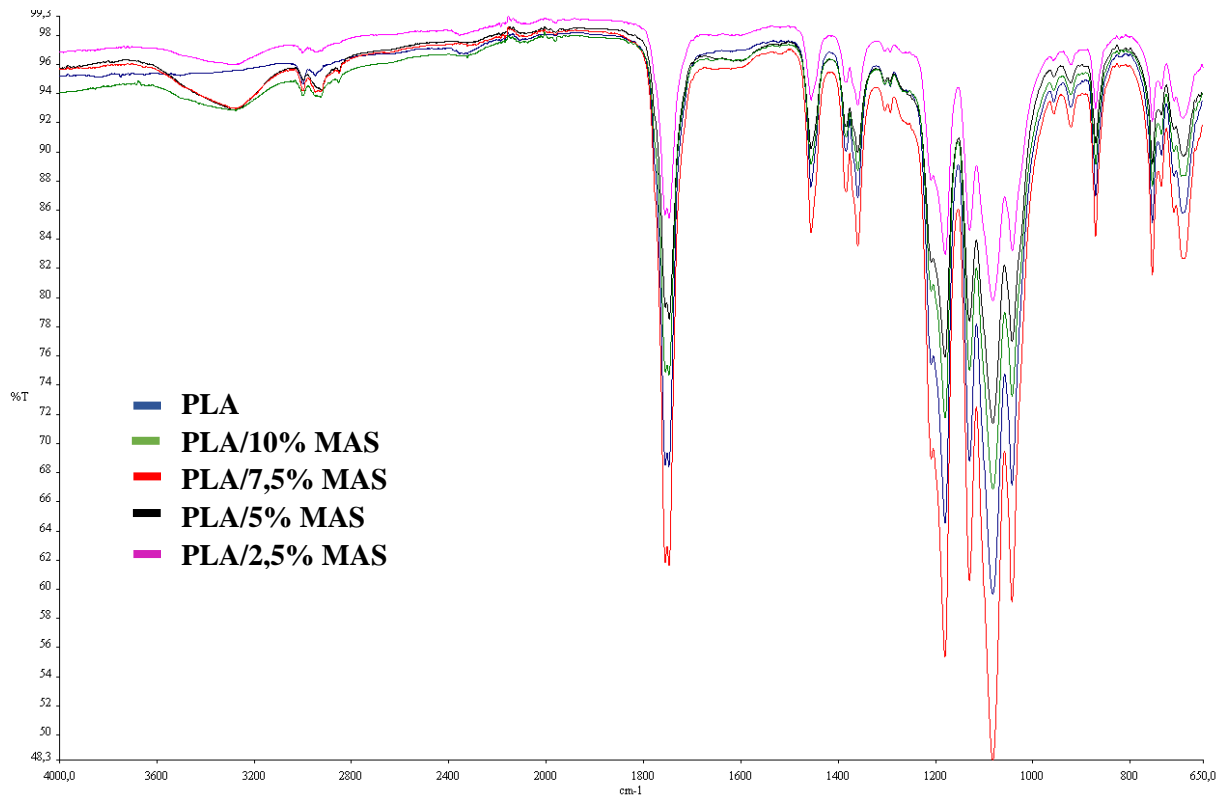


**Slika 27.** FTIR spektar za biokompozit PLA/20% TEC

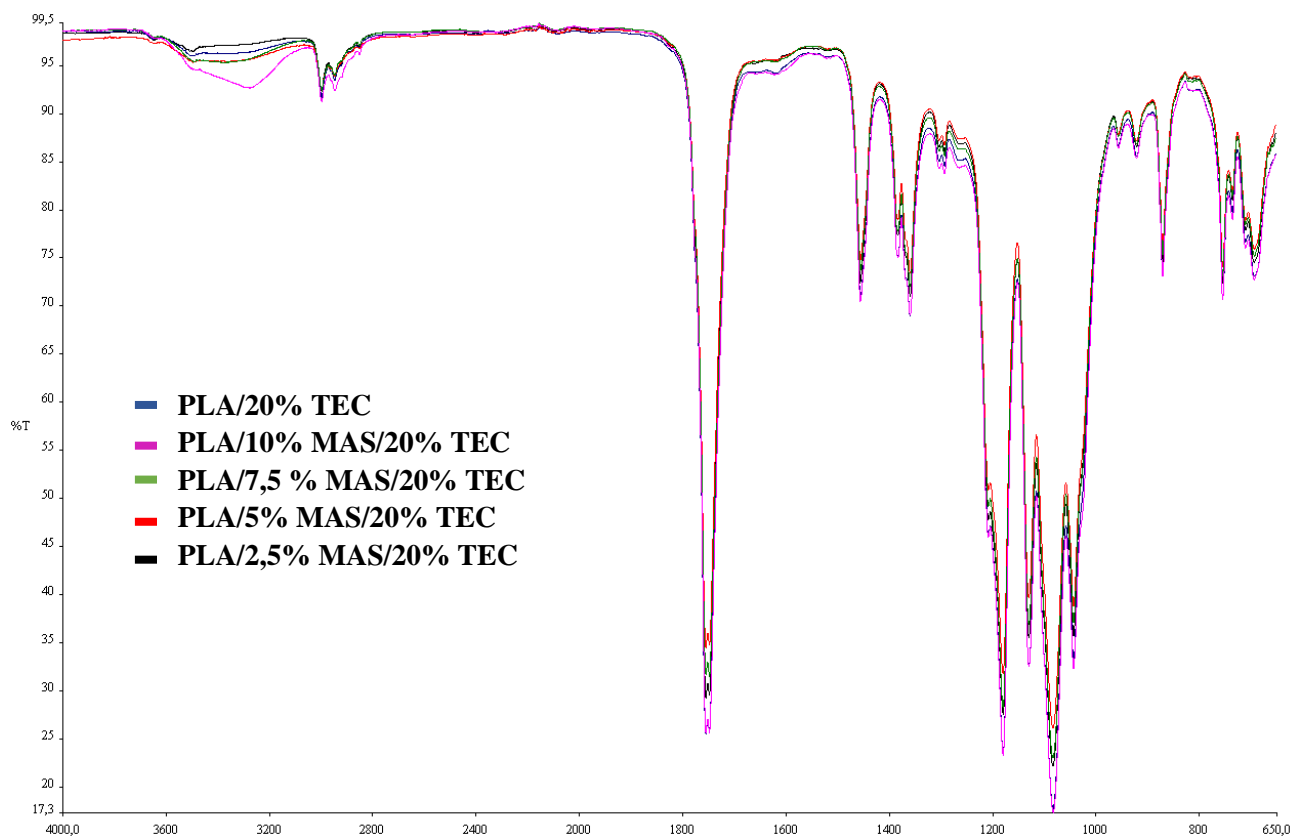
Usporedni FTIR-ATR spektari PLA i biokompozita PLA/maslina s udjelom masline od 10-50 mas.% i 2,5-10 mas.% dani su na slikama 28 i 29. Promatrajući usporedne spektre vidljivo je kako povećanjem mas.% udjela masline u kompozitu dolazi do promjena na dijelovima spektra koji odgovaraju karakterističnim vrpčama na otprilike  $3000\text{ cm}^{-1}$  i  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Upravo te apsorpcijske vrpce odgovaraju istezanju C – H veze u celulozi i hemicelulozi te C = C ili C = O vezi u ligninu. Povećanjem udjela masline ti dijelovi spektra postaju sve izraženiji.



**Slika 28.** Usporedni FTIR spektri PLA i biokompozita PLA/maslina s udjelom masline od 10 do 50 mas. %

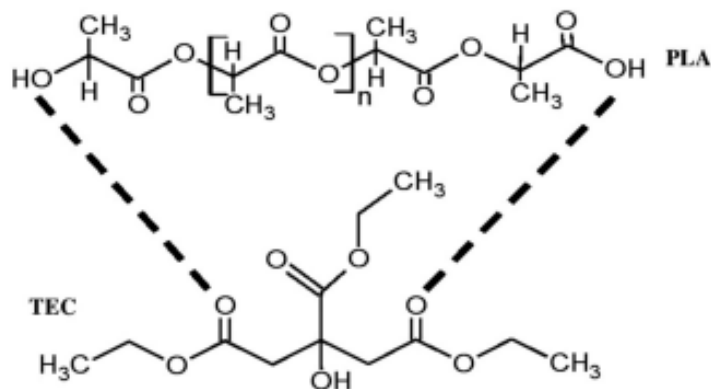


**Slika 29.** Usporedni FTIR spektri PLA i biokompozita PLA/maslina s udjelima od 2,5; 5; 7,5 i 10 mas. % otpada masline bez dodatka TEC-a



**Slika 30.** Usporedni FTIR spektri PLA/20% TEC i PLA/20% TEC/maslina biokompozita s udjelom masline od 2,5; 5; 7,5 i 10 mas. % otpada masline s dodatkom TEC-a

Usporedni FTIR-ATR spektar PLA, biokompozita PLA/maslina i PLA/maslina/20% TEC dan je na slici 30. Najizraženije promjene događaju se upravo na apsorpcijskim vrpama karakterističnim za otpad masline i TEC. Naime povećanjem udjela masline dolazi do porasta intenziteta u području između  $3000\text{ cm}^{-1}$  i  $2800\text{ cm}^{-1}$ , a isto tako vidljiva je i karakteristična vrpca na  $3500\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara TEC-u. Na FTIR spektrima biokompozita s dodatkom TEC-a dolazi do preklapanja apsorpcijskih vrpca na  $1754\text{ cm}^{-1}$  i  $1730\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju istežanju karbonilne skupine  $\text{C}=\text{O}$  u PLA i TEC-u. Ova preklapanja i promjene u intenzitetima vrpca ukazuju na molekulske interakcije između PLA i citratnih estera. Interakcija između PLA i citratni estera mogu se pripisati mogućoj vodikovoj vezi koja se javlja između  $\text{C}=\text{O}$  skupine u TEC-u i hidroksilnih skupina u PLA (slika 31).



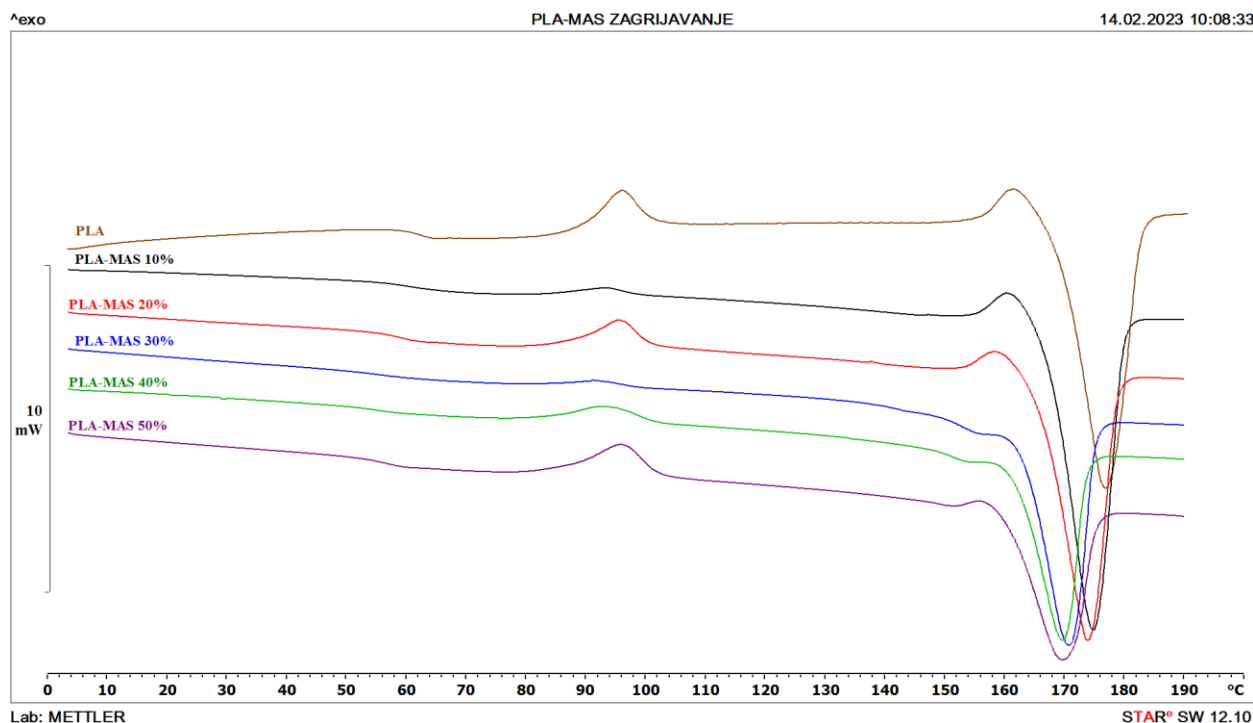
**Slika 31.** Interakcije između PLA i TEC-a

#### 4.2. Rezultati DSC analize

DSC analizom ispitana su toplinska svojstva PLA i PLA/maslina biokompozita. Na slikama 32 i 33 prikazani su DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistog PLA i biokompozita PLA /maslina s udjelima masline od 10 do 50 mas. %. Rezultati su pokazali da je optimalna količina otpada masline do 10 mas.% jer kod većeg udjela otpada masline biokompoziti postaju kruti i lomljivi. Dalje su ispitivanja provedena na biokompozitima s udjelima otpada masline od 2,5 do 10 mas % (tablica 2) bez i s dodatkom TEC-a kao plastifikatorom. Plastifikator ima ulogu poboljšati elastičnost biokompozita. U tablicama od 3 do 5 dani su rezultati DSC analize za 2. ciklus zagrijavanja i hlađenja PLA, PLA/maslina i PLA/maslina/TEC biokompozita. Na DSC krivuljama za čisti PLA i PLA/maslina biokompozite (slika 32) dobivenim nakon 2. ciklusa zagrijavanja moguće je jasno vidjeti temperaturu staklastog prijelaza,  $T_g$ , koja za čisti PLA iznosi 61,7 °C. Dodatkom otpada masline u PLA i povećanjem njegovog udjela,  $T_g$  (vidljivo u tablici 3) se pomiče prema nižim temperaturama. Ovo sniženje  $T_g$ -a može se pripisati smještanju lignina iz drva masline koji ima amorfnu strukturu u amorfnu fazu PLA uslijed čega se povećava pokretljivosti lanca PLA. [27] Prisustvo lignina potvrđeno je i FTIR mjerenjem (slika 28).

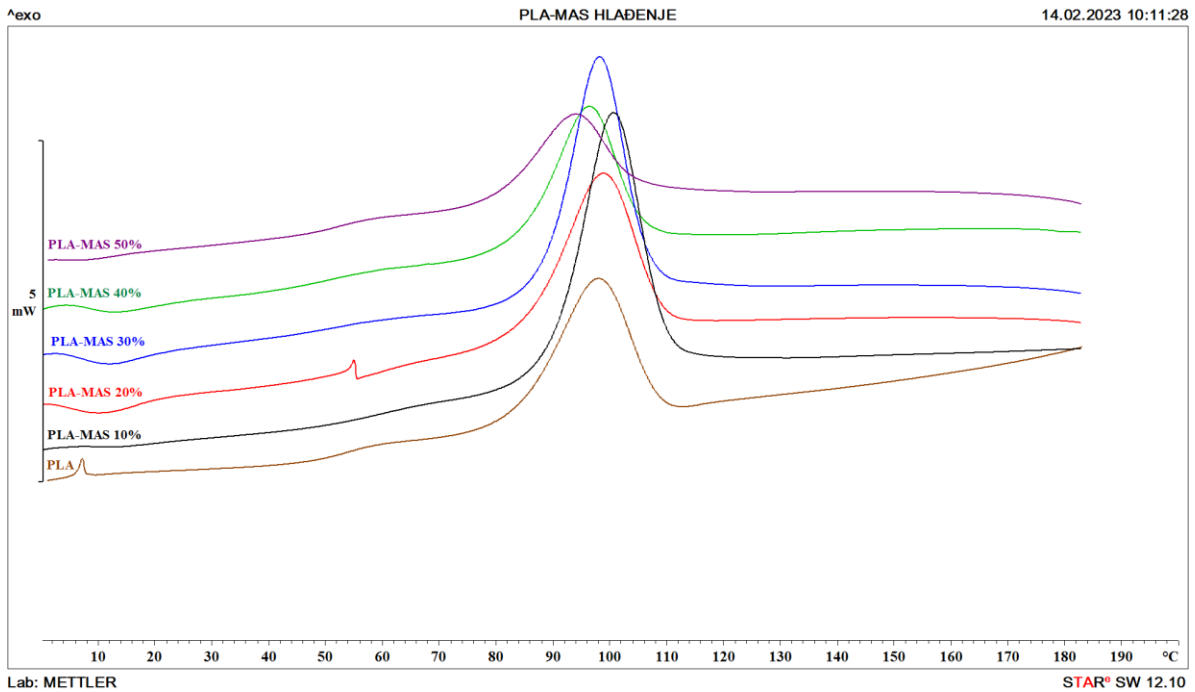
Na DSC krivuljama zagrijavanja (slika 32) kod čistog PLA vidljiv je i prijelaz karakterističan za hladnu kristalizaciju s temperaturom hladne kristalizacije od 96,0 °C. Zagrijavanjem kompozita raste gibljivost molekula međutim one nakon  $T_g$ -a imaju dovoljno vremena za prestrukturiranje kristalne strukture i njihovu kristalizaciju uz oslobađanje energije. [28] U ovom slučaju se oslobađanje energije manifestira kao egzotermna promjena koja predstavlja hladnu kristalizaciju.

Na krivuljama zagrijavanja (slike 32) vidljiv je i endotermni prijelaz vezan za taljenje kristalne faze PLA. Iz tablice 3 vidljivo je da s porastom udjela masline dolazi do snižavanja temperature taljenja,  $T_m$  odnosno taljenje započinje pri nižim temperaturama s povećanjem udjela masline.



**Slika 32.** DSC krivulje za čisti PLA i PLA/maslina biokompozite s udjelom otpada masline od 10 do 50 mas. % nakon 2. ciklusa zagrijavanja

Na DSC krivuljama dobivenim nakon 2. ciklusa hlađenja za čisti PLA i PLA/maslina biokompozite s udjelom otpada masline od 10-50 mas.% vidljiv je egzotermni prijelaz vezan za kristalizaciju. Temperatura kristalizacije  $T_c$  snižava se povećanjem udjela masline (tablica 3 i 4). Stupanj kristalnosti kod svih PLA/MAS biokompozita osim za biokompozit s 10 mas.% masline je manji u odnosu na čisti PLA, i opada porastom udjela masline u biokompozitu (tablica 3).

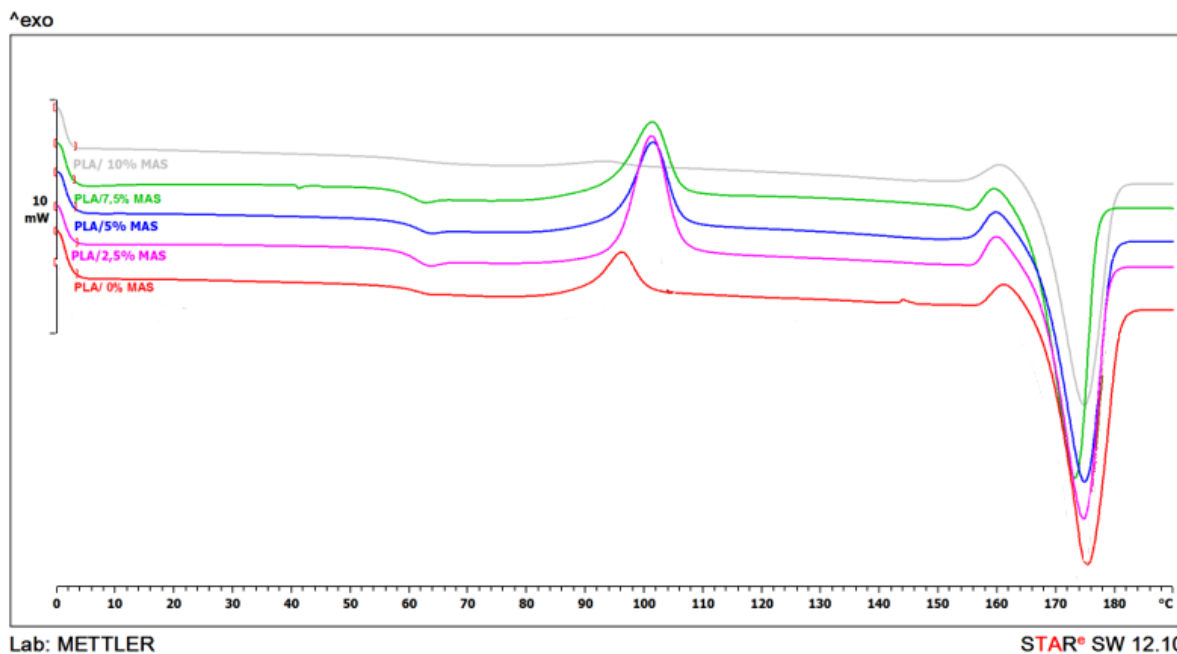


**Slika 33.** DSC krivulje za čisti PLA i PLA/maslina biokompozite s udjelom otpada masline od 10 do 50 mas. % nakon 2. ciklusa hlađenja

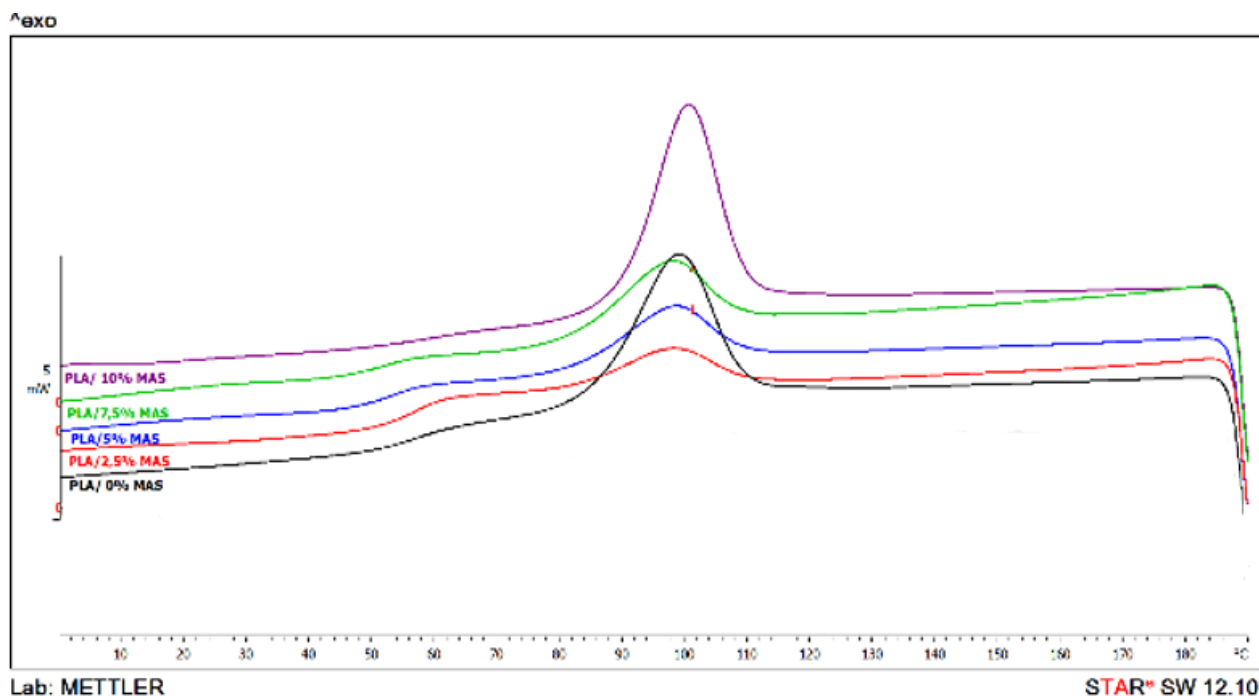
**Tablica 3.** Rezultati DSC analize za biokompozite s udjelom otpada masline od 10 do 50 mas. %

UZORAK	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{cc} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\chi_c / \%$
PLA	61,7	96,0	176,4	39,1	98,9	41,7
PLA/MAS 10%	61,7	93,4	174,1	41,9	100,7	49,7
PLA/MAS 20%	58,0	95,4	173,3	35,8	99,0	47,7
PLA/MAS 30%	56,6	91,0	170,1	32,1	98,3	48,9
PLA/MAS 40%	55,2	93,1	169,2	25,8	96,4	45,9
PLA/MAS 50%	56,4	95,9	169,2	21,1	94,0	45,0

Na slikama 34 i 35 prikazani su DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistog PLA i biokompozita PLA/maslina s udjelima masline od 2,5 do 10 mas. % bez dodatka plastifikatora, TEC-a. Vrijednosti očitane iz krivulja za  $T_g$ ,  $T_{cc}$ ,  $T_m$  i  $T_c$  unesene su u tablicu 4.



Lab: METTLER STAR® SW 12.10  
**Slika 34.** DSC krivulje za čisti PLA i PLA/maslina biokompozite s udjelom otpada masline od 2,5% do 10% mas.% bez dodatka TEC-a nakon 2. ciklusa zagrijavanja



Lab: METTLER STAR® SW 12.10  
**Slika 35.** DSC krivulje za čisti PLA i PLA/maslina biokompozite s udjelom otpada masline od 2,5% do 10 mas.% bez dodatka TEC-a nakon 2. ciklusa hlađenja

Iz tablice 4 vidljivo je da se  $T_g$  pomiče prema neznatno nižim temperaturama u svim biokompozitima osim u biokompozitu s udjelom otpada masline od 10 mas.%. Temperatura  $T_m$  snižava se za 2 °Cu biokompozitima u odnosu na čisti PLA i ne mijenja se porastom udjela



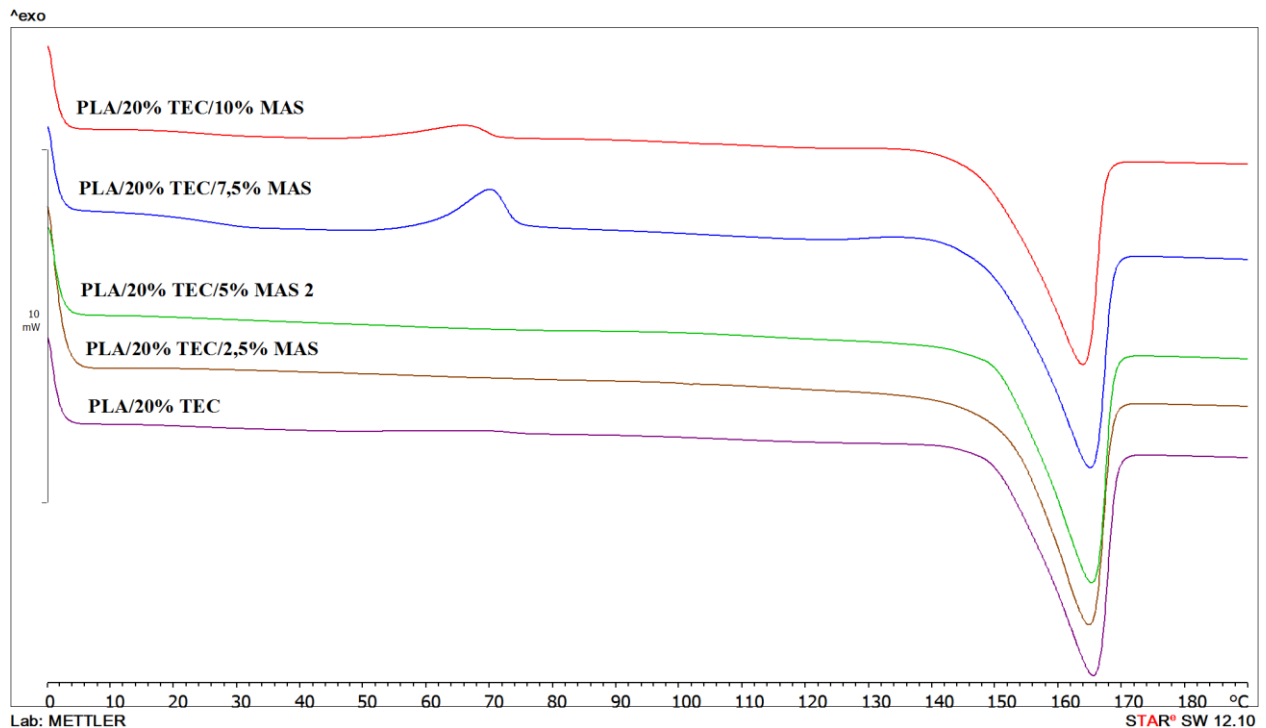
otpada masline. Ovaj rezultat ukazuje na raniji početak taljenja dodatkom otpada masline. Za razliku od temperature taljenja temperatura hladne kristalizacije raste dodatkom otpada masline, ali ostaje ista porastom udjela otpada masline. Temperatura  $T_c$  se ne mijenja dodatkom i porastom udjela otpada masline u odnosu na čisti PLA, dakle kristalizacija kreće u isto vrijeme za čisti PLA i biokompozite. Prema tablici 4 vidljivo je da stupanj kristalnosti raste povećanjem udjela otpada masline što se može dovesti u vezu sa smještanjem celuloze koja ima kristalnu strukturu u kristalnu fazu PLA. Kod udjela otpada masline od 10 mas.% stupanj kristalnosti pada. Ovo ponašanje može se pripisati nehomogenosti ovog biokompozita, biokompozit gubi elastičnost i postaje krt i lomljiv.

**Tablica 4.** Rezultati DSC analize za biokompozite s udjelom otpada masline od 2,5 do 10 mas. % bez dodatka TEC-a kao plastifikatora

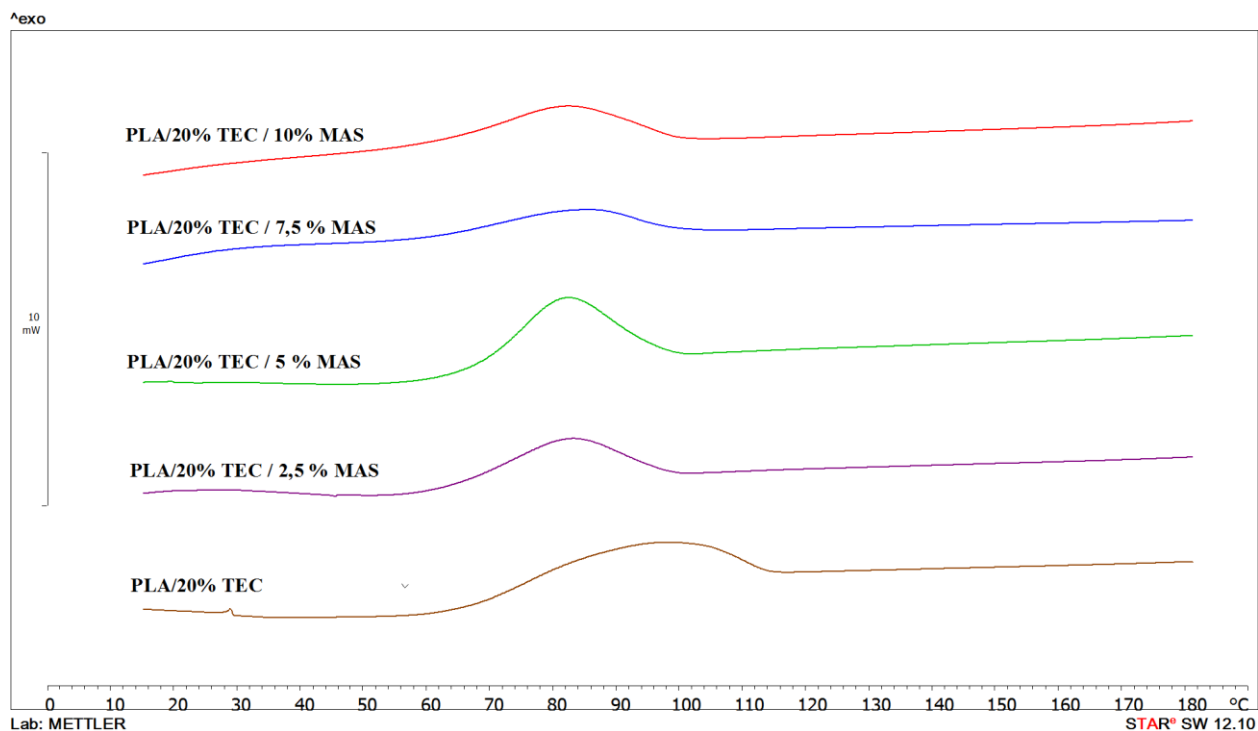
KOMPONENTA	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{cc} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\chi_c / \%$
<b>PLA</b>	61,7	96,0	176,4	39,1	98,9	41,7
<b>PLA/MAS 2,5%</b>	60,4	101,3	174,0	44,2	98,3	48,4
<b>PLA/MAS 5%</b>	60,7	101,5	174,1	45,4	98,5	51,0
<b>PLA/MAS 7,5%</b>	59,2	101,1	172,5	45,5	98,0	52,5
<b>PLA/MAS 10%</b>	61,7	93,4	174,1	41,9	100,7	49,7

Na slikama 36 i 37 prikazane su DSC krivulje zagrijavanja i hlađenja nakon 2. ciklusa za bikompozite PLA/20% TEC/maslina s udjelom otpada masline od 2,5 % do 10 mas. % s dodatkom TEC-a kao plastifikatora, a rezultati DSC analize prikazani su u tablici 5. Prema dobivenim rezultatima za  $T_g$  vidljivo je kako je dodatkom TEC-a  $T_g$  smanjena za PLA/TEC biokompozit za 20 °C u odnosu na čisti PLA. Također je vidljivo da se  $T_g$  dodatno smanjuje za 13 °C za PLA/TEC/MAS biokompozite s udjelom otpada masline od 2,5 mas. % . Daljnjim porastom udjela otpada masline  $T_g$  se neznatno mijenja. Dobivene promjene u  $T_g$ -u mogu se objasniti povećanjem pokretljivosti molekula PLA kao rezultat dodatka plastifikatora TEC-a koji povećava fleksibilnost PLA i smanjuje njegovu krtost i lom, a što je dobro za njegovu primjenu kao ambalažnog materijala. Može se zaključiti da dolazi do interakcija između PLA i TEC-a što poboljšava njihovu mješljivost, a što je potvrđeno i FTIR-om. Temperatura hladne kristalizacije dobivena je kod biokompozita s većim udjelom otpada masline ( 7,5 i 10 mas. %). Temperatura taljenja se gotovo ne mijenja u biokompozitima dodatkom TEC-a dok se  $T_c$

smanjuje povećanjem udjela otpada masline u biokompozitima u koje je dodan TEC u odnosu na čisti PLA i biokompozite bez dodatka PLA. Ovaj rezultat ukazuje na kasniji početak kristalizacije dodatkom TEC-a. Stupanj kristalnosti veći je kod biokompozita u koje je dodan TEC što nismo očekivali, ali se ne mijenja porastom udjela otpada masline. Povećanje stupnja kristalnosti može se objasniti lamelarnim preuređenjem tijekom kristalizacije PLA ili dolazi do nastanka različitih kristalnih struktura uslijed dodatka plastifikatora.



**Slika 36.** DSC krivulje za PLA/20% TEC-a i PLA/20 % TEC/maslina biokompozite s udjelom otpada masline od 2,5% do 10 mas. % s dodatkom TEC-a nakon 2. ciklusa zagrijavanja



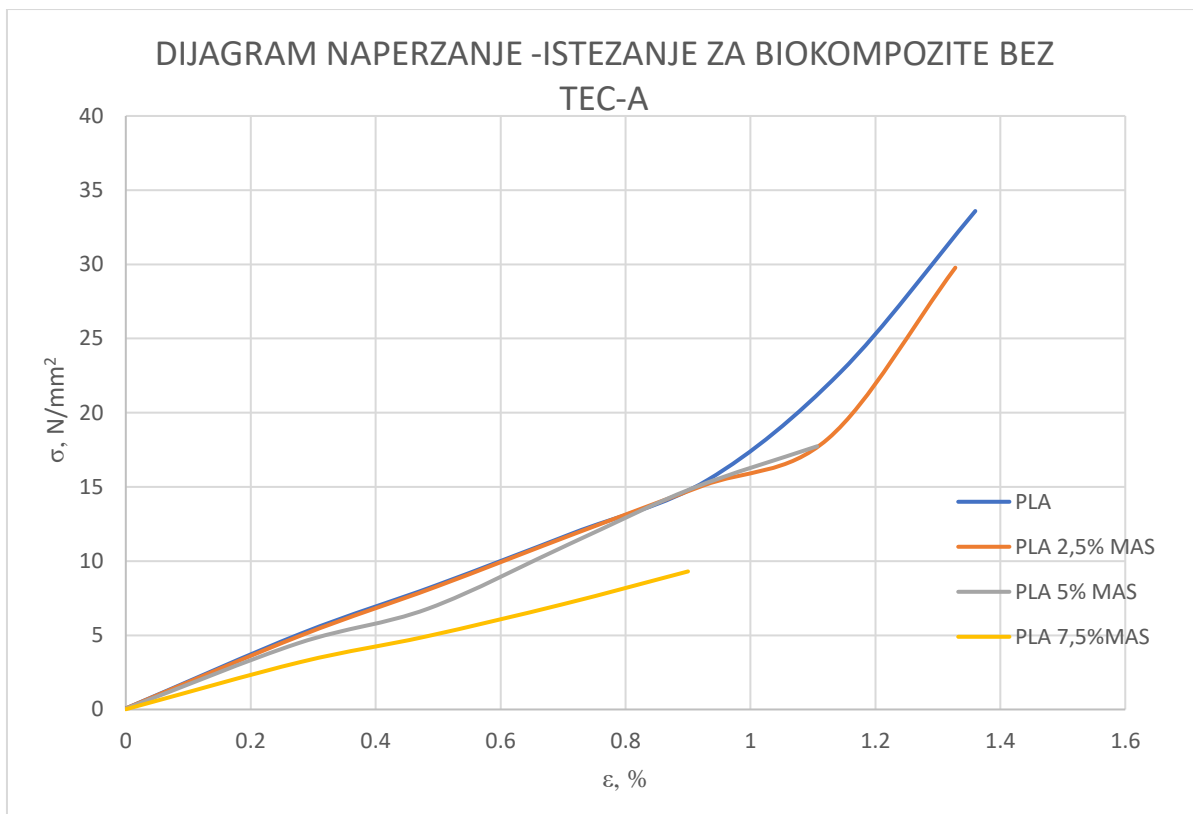
**Slika 37.** DSC krivulje za PLA/20 %TEC-a i PLA/20 % TEC/maslina biokompozite s udjelom otpada masline od 2,5 % do 10 mas.% s dodatkom TEC-a nakon 2. ciklusa hlađenja

**Tablica 5.** Rezultati DSC analize za biokompozite s udjelom otpada masline od 2,5 do 10 mas.% s dodatkom TEC-a kao plastifikatora

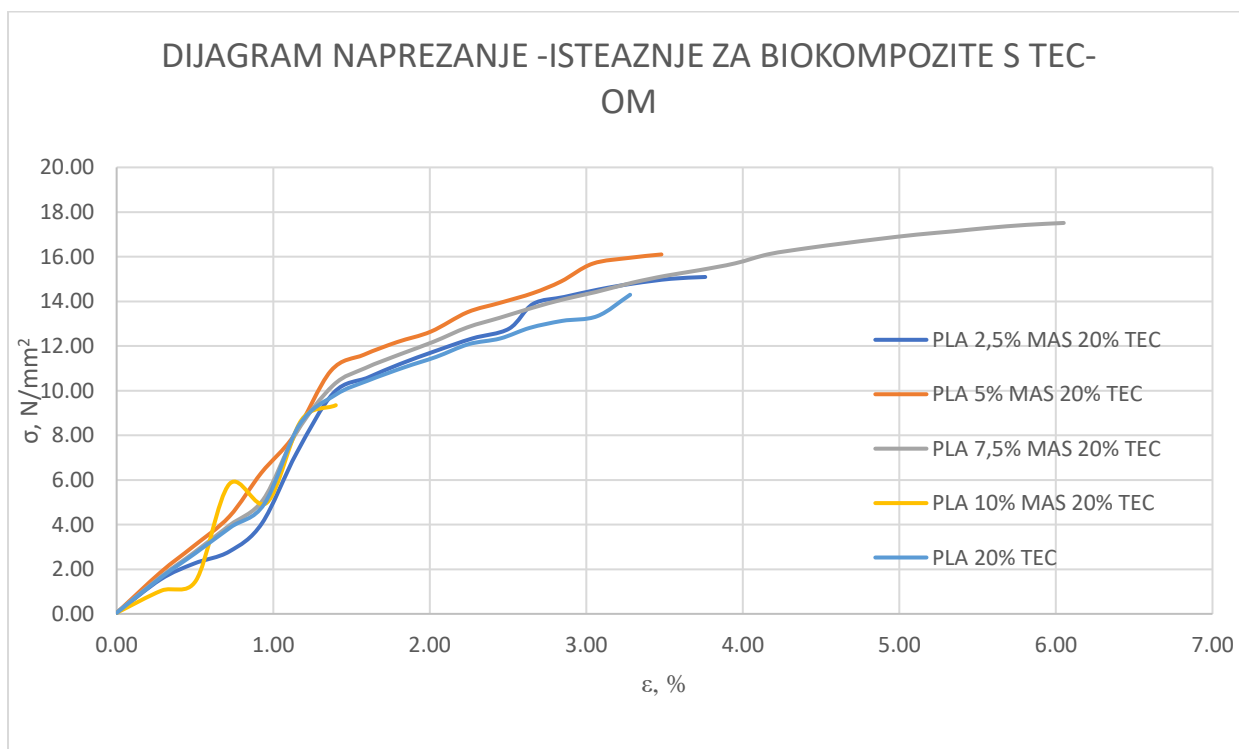
KOMPONENTA	$T_g /$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{cc} /$ $^{\circ}\text{C}$	$T_m /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$	$T_c / ^{\circ}\text{C}$	$\chi_c / \%$
<b>PLA/20% TEC</b>	40,3	-	164,4	41,2	94,9	55,0
<b>PLA/MAS 2,5%/20% TEC</b>	27,2	-	165,0	38,9	82,7	53,2
<b>PLA/MAS 5%/20% TEC</b>	25,2	-	164,7	39,8	82,2	55,9
<b>PLA/MAS 7,5%/20% TEC</b>	24,1	69,9	164,4	38,3	80,8	55,2
<b>PLA/MAS 10%/20% TEC</b>	23,7	65,8	163,4	37,6	82,0	55,7

### 4.3. Rezultati mehaničkog ispitivanja

Univerzalnom mehaničkom kidalicom ispitana su mehanička svojstva PLA i PLA/maslina biokompozita bez i s dodatkom plastifikatora TEC-a. Dobivene su krivulje naprezanje – istezanje iz kojih su očitane vrijednosti prekidne čvrstoće ( $\sigma$ ) i prekidnog istezanja ( $\epsilon$ ) (tablicama 6 i 7). Na slici 38 prikazane su krivulje istezanje - naprezanje za biokompozite s udjelom masline od 2,5 % do 7,5 mas. %, a u tablici 6 prikazani su rezultati ispitivanja. Prema dobivenim vrijednostima vidljivo je kako u točki pucanja najveću prekidnu čvrstoću i istezanje ima čisti PLA, a povećanjem udjela otpada masline prekidna čvrstoća i istezanje opadaju. Mehanička svojstva za udio otpada masline od 10 mas. % nisu prikazani jer je prilikom pripreme, odnosno tijekom vađenja iz kalupa, biokompozit puknuo na nekoliko dijelova te nije bilo moguće prirediti epruvetu za ispitivanje zbog njegove krutosti. Razlozi smanjenja mehaničkih svojstava mogu biti posljedica smanjenog međusobnog povezivanja između čestica masline i PLA, kao i loša dispergiranoost masline u biokompozitu. Na slici 39 prikazane su krivulje istezanje - naprezanje za biokompozite koji su sadržavali plastifikator (TEC), a u tablici 7 prikazani su rezultati ispitivanja. Uspoređujući tablicu 6 i 7 vidljivo je kako dodatak trietil citrata poboljšava mehanička svojstva biokompozita u vidu njegova prekidnog istezanja, no pogoršava njegovu prekidnu čvrstoću. Dobiveni rezultati mogu se objasniti djelovanjem plastifikatora kao omekšivala između polimernih molekula te na taj način smanjuje njegovu krutost, a povećava njegovu fleksibilnost i istezljivost. Nadalje dodatkom plastifikatora smanjuje se jakost međumolekulnih sila unutar polimernog lanca i povećava se njegova pokretljivost uslijed čega dolazi do snižavanja  $T_g$ -a (potvrđeno DSC ispitivanjem, tablica 5).



**Slika 38.** Krivulje naprežanje- istezanje za PLA/maslina biokompozite bez dodatka TEC-a



**Slika 39.** Krivulje naprežanje- istezanje za PLA/20% TEC/maslina biokompozite

**Tablica 6.** Mehanička svojstva biokompozita bez dodanog plastifikatora

<b>UZORAK</b>	<b>PREKIDNO ISTEZANJE, <math>\epsilon</math>, %</b>	<b>PREKIDNA ČVRTOĆA, <math>\sigma</math>, N/mm<sup>2</sup></b>
<b>PLA</b>	1,36	33,59
<b>PLA/2,5% MAS</b>	1,33	29,77
<b>PLA/5% MAS</b>	1,11	17,73
<b>PLA/7,5% MAS</b>	0,90	9,30
<b>PLA/10% MAS</b>	-	-

**Tablica 7.** Mehanička svojstva biokompozita s dodanim plastifikatorom

<b>UZORAK</b>	<b>PREKIDNO ISTEZANJE, <math>\epsilon</math>, %</b>	<b>PREKIDNA ČVRTOĆA, <math>\sigma</math>, N/mm<sup>2</sup></b>
<b>PLA/20% TEC</b>	3,28	14,29
<b>PLA/2,5% MAS/20% TEC</b>	3,76	15,09
<b>PLA/5% MAS/20% TEC</b>	3,48	16,10
<b>PLA/7,5% MAS/20% TEC</b>	6,05	17,51
<b>PLA/10% MAS/20% TEC</b>	1,40	9,35

## 5. ZAKLJUČAK

Temeljem provedenih FTIR, DSC i mehaničkih ispitivanja PLA, PLA/maslina i PLA/20% TEC/maslina biokompozita može se zaključiti da:

- Povećanjem udjela masline  $T_g$  i  $T_m$  se pomiču prema nižim temperaturama – lignin se smješta u amorfnu fazu PLA (povećava se pokretljivost lanaca).
- Stupanj kristalnosti  $\chi_c$  opada porastom udjela otpada masline, a najveći je kod udjela masline od 7,5 mas. % u biokompozitu.
- Porast stupnja kristalnosti za udio 7,5 mas. % otpada masline može se pripisati celulozi koja ima kristalnu strukturu.
- Porastom udjela masline u biokompozitima opadaju mehanička svojstva kao posljedica slabe dispergiranosti masline u biokompozitima.
- Dodatkom plastifikatora u biokompozite povećava će se stupanj kristalnosti, te smanjuje temperatura staklastog prijelaza kao rezultat povećane fleksibilnosti polimernih molekula i nastanka lamelarnih kristalnih struktura.
- Dodatkom plastifikatora u biokompozite smanjuje se prekidna čvrstoća, ali povećava prekidno istezanje uslijed veće pokretljivosti polimernih molekula.

## 6. LITERATURA

- [1] Valery V. Vasiliev, Evgeny V. Morozov, in *Advanced Mechanics of Composite Materials and Structures (Fourth Edition)*, Elsevier, 2018
- [2] Hrnjak Murgić, Z., Rešček, A., Ptiček Siročić, A., Kratofil Krehula, Lj., Katančić, Z., *Nanoparticles in active polimer food packaging*, Smithers Pira Technology Ltd., 2015, 44-54
- [3] F. L. Matthews, R. D. Rawlings, *Composite Materials, Overview*, 1 (1999) 1-28
- [4] J. Macan, *Interna skripta, FKIT, Zagreb*, 2020.
- [5] Krajinović, M., et. al., *Design of Natural Fiber Reinforced Polymer Composite*, *Strojarstvo* 53 (4) (2011) 265-270
- [6] Daniela Fico, Daniela Rizzo, Valentina De Carolis, Francesco Montagna, Elisabetta Palumbo, Carola Esposito Corcione, *Development and characterization of sustainable PLA/Olive wood waste composites for rehabilitation applications using Fused Filament Fabrication (FFF)*, *Journal of Building Engineering*, 56 (2022) 104673
- [7] Krajinović, M., et. al., *Design of Natural Fiber Reinforced Polymer Composite*, *Strojarstvo* 53 (4) (2011) 265-270
- [8] Emi Govorčin Bajsić, *Autorzirana predavanja, FKIT*, 2023
- [9] L. Avérous, E. Pollet, *Biodegradable Polymers, Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, Springer – Verlag London 2 (2012) 25 – 26.
- [10] <https://www.sciencedirect.com/book/9781855737396/green-composites>, preuzeto 26.2.2023
- [11] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666682021000335>, preuzeto 26.2.2023.
- [12] Rahul M. Rasal , Amol V. Janorkar , Douglas E. Hirt, *Poly(lactic acid) modifications*, *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 338–356
- [13] T. Kovačić, *Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split*, 2010.
- [14] R. Aranjo, *Molecular biotechnology approaches towards the optimization of enzymes for advanced textile applications*, *Disertacija, Universidade do Minho, Minho*, 2008
- [15] Abaza, L., Taamalli, A., Nsir, H., Zarrouk, M. *Olive tree (Olea europaea L.) leaves: importance and advances in the analysis of phenolic compounds. Antioxidants* 4 (2015) 682-698.
- [16] Khwaldia, K., Attour, N., Matthes, J., Beck, L., Schmid, M. *Olive byproducts and their bioactive compounds as a valuable source for food packaging applications*, *Comprehensive reviews in food science and food safety* (2022), 1-36, DOI 10.1111/1541-4337.12882
- [17] Teixeira, S. C., Silva, R.R.A. et al, *Glycerol and triethyl citrate plasticizer effects on molecular, thermal, mechanical, and barrier properties of cellulose acetate films*, *Food Bioscience*, 42 (2021)
- [18] Maiza, M., Massardier-Nageotte, V., Benaniba, M.T., *Plasticizing effects of citrat esters on properties of poly(lactic acid)*, *Journal of Polymer Engineering*, 36 (4) (2015) 1-9.
- [19] Ćorić, D., Alar, Ž., *Odabrana poglavlja iz mehaničkih svojstava materijala, Autorizirana predavanja FSB*, 2016.



- [20] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
- [21] Jovam, M., Ipitivanje mehaničkih svojstava gume, Završni rad, Sveučilište Sjever, 2019
- [22] Kalb, B.; Pennings, A. J. General crystallization behavior of poly(L-lactic acid). *Polymer*, 21 (1980) 607-612.
- [23] Kister, G., Cassanas, G., Vert, M., Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s, *Polymer*, 39(2) (1998) 267-273.
- [24] Kister, G., Cassanas, G., Vert, M., Pauvert, B., Térol, A., Vibrational analysis of poly(L-lactic acid), *Journal of Raman Spectroscopy*, 26(4) (1995) 307–311.
- [25] Carrasco, F., Pagès, P., Gámez-Pérez, J., Santana, O. O., Maspoch, M. L., Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties, *Polymer Degradation and Stability*, 95(2) (2010) 116–125.
- [26] Qu, P., Gao, Y., Wu, G., Zhang, L., Nanocomposites of poly(lactic acid) reinforced with cellulose nanofibrils, *BioResources*, 5(3) (2010) 1811-1823.
- [27] Petchwattana N., Naknaen P., Narupai B.: A circular economy use of waste wood sawdust for wood plastic composite production: Effect of bio-plasticiser on the toughness. *International Journal of Sustainable Engineering*, 13, (2020) 398–410.
- [28] Jiang L., Wolcott M.P., Zhang J., Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends, *Biomacromolecules*, 7 (2006) 199–207.

## 7. ŽIVOTOPIS

Toni Alar ██████████ Osnovnu školu završio je 2013. godine u Zagrebu. Iste godine upisao se u I. gimnaziju u Zagrebu. Maturirao je 2017. godine te se iste godine upisao na studij Kemija i inženjerstvo materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Preddiplomski studij završio je 2021. godine obranivši završni rad na temu „Zaštita čelika inhibitorima korozije“ i iste godine upisao diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Govori i piše na engleskom i njemačkom jeziku.