

Utjecaj TiO₂ na svojstva polimerne mješavine na osnovi PLA

Hajdinjak, Ivana

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:149:306979>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Hajdinjak

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Hajdinjak

Utjecaj TiO_2 na svojstva polimerne mješavine na
osnovi PLA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

dr. sc. Zana Hajdari Gretić

dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Zagreb, srpanj 2016.

Zahvala

Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na predloženoj temi, brojnim novim znanjima, na iskazanom povjerenju te na izuzetnoj suradnji i susretljivosti.

Također želim zahvaliti asistentici dr. sc. Zani Hajdari Gretić na velikoj pomoći prilikom izrade ovog rada, uloženom vremenu i trudu i na svim korisnim savjetima.

Hvala svim djelatnicima Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu koji su mi omogućili stjecanje brojnih znanja i vještina o kemijsko inženjerskoj struci.

I na kraju posebno želim zahvaliti svojoj divnoj obitelji i svojim dragim prijateljima na pruženoj ljubavi i bezuvjetnoj podršci, razumijevanju i neizmjernej vjeri u moj uspjeh.

Ivana Hajdinjak

SAŽETAK

Cilj ovog istraživanja bio je ispitati utjecaj titanijevog dioksida kao nanopunila na svojstva polimernih mješavina PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10, kao i na svojstva čistih komponenata, tj. čistog polilaktida (PLA), polietilena niske gustoće (PE-LD) i polietilena visoke gustoće (PE-HD). Korištena su tri nanopunila komercijalnih naziva P25 (praškasti TiO₂), P25/20 (granulirani TiO₂) i PC500 (praškasti TiO₂).

Uzorci su pripremljeni ekstruzijom te su određena njihova mehanička i toplinska svojstva, ispitana je morfologija uzoraka te su snimljeni FTIR spektri čistih komponenata. Na temelju dobivenih rezultata zaključeno je da punila povoljno utječu na sva mehanička svojstva jedino u slučaju polimerne mješavine PLA/PE-LD 90/10. Punila su poboljšala neka mehanička svojstva čiste komponente PE-LD, dok kod ostalih sustava dodatak nanopunila uzrokuje lošije mehaničko ponašanje u odnosu na nepunjene sustave.

Od pripremljenih nanokompozita, najbolja svojstva je u većini slučajeva pokazao onaj koji je pripremljen dodatkom nanopunila P25.

KLJUČNE RIJEČI: polimerne mješavine, nanokompoziti, nanopunila, PLA, PE-LD, PE-HD, mehanička svojstva, toplinska svojstva, morfologija

The effect of TiO₂ on properties of polymer blends based on PLA

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the influence of titanium dioxide as a nanofiller on the properties of PLA/PE-LD 90/10 and PLA/PE-HD 90/10 polymer blends, as well as on the properties of pure polylactide (PLA), polyethylene low density (PE-LD) and polyethylene high density (PE-HD) components. Three different nanofillers were used – P25 (TiO₂ powder), P25/20 (granulated TiO₂) and PC500 (TiO₂ powder).

Samples were prepared by extrusion and their mechanical and thermal properties were investigated, as well as the morphology of the samples. Also, FTIR spectrum of PLA, PE-LD and PE-HD was recorded.

Based on the results, it was concluded that fillers can improve mechanical properties of the PLA/PE-LD 90/10 blend. Fillers can also have beneficial effect on some mechanical properties of the pure PE-LD component. As for the rest of the composites, it was observed that the addition of nanofillers causes poorer mechanical behavior compared to unfilled blends and pure components.

In most cases, the best properties showed nanocomposites prepared by addition of the P25 filler.

KEYWORDS: polymer blends, PLA, PE-LD, PE-HD, nanocomposites, nanofillers, mechanical properties, thermal properties, morphology

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Polimeri | 2 |
| 2.1.1. Nadmolekulna struktura polimera | 2 |
| 2.1.2. Podjela polimera..... | 4 |
| 2.1.3. Fizičko stanje polimera | 5 |
| 2.2. Biorazgradljivi polimeri | 8 |
| 2.2.1. Polilaktid (PLA) | 10 |
| 2.2.1.1. Svojstva PLA | 11 |
| 2.2.1.2. Proizvodnja PLA..... | 12 |
| 2.2.1.3. Primjena PLA..... | 13 |
| 2.3. Polietilen (PE)..... | 14 |
| 2.3.1. Svojstva polietilena | 15 |
| 2.3.2. Proizvodnja polietilena..... | 17 |
| 2.3.3. Primjena polietilena..... | 18 |
| 2.4. Mehanička svojstva polimera | 18 |
| 2.5. Polimerne mješavine..... | 22 |
| 2.5.1. Podjela polimernih mješavina | 22 |
| 2.5.2. Priprava polimernih mješavina..... | 24 |
| 2.5.2.1. Ekstruzija | 24 |
| 2.6. Kompatibilizacija polimernih mješavina..... | 26 |
| 2.6.1. Kompatibilizacija polimernih mješavina dodatkom mineralnog punila | 26 |
| 2.6.2. Nanopunila i nanokompoziti | 28 |
| 2.6.2.1. Utjecaj nanočestica na morfologiju nemješljivih polimernih mješavina | 29 |
| 2.6.2.2. Nanopunilo – titanijev dioksid (TiO ₂) | 29 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 30 |
| 3.1. Materijali | 30 |
| 3.1.1. Polilaktid (PLA) | 30 |

| | | |
|----------|---|----|
| 3.1.2. | Polietilen niske gustoće (PE-LD)..... | 31 |
| 3.1.3. | Polietilen visoke gustoće (PE-HD) | 31 |
| 3.1.4. | Nanopunila | 31 |
| 3.1.4.1. | Prašasti titanijev dioksid (TiO ₂) – P25..... | 31 |
| 3.1.4.2. | Granulirani titanijev dioksid (TiO ₂) – P25/20..... | 31 |
| 3.1.4.3. | Prašasti titanijev dioksid (TiO ₂) –PC500..... | 32 |
| 3.2. | Priprava inicijalnih mješavina | 32 |
| 3.3. | Priprava punjenih mješavina | 33 |
| 3.4. | Karakterizacija..... | 35 |
| 3.4.1. | Razlikovna pretražna kalorimetrija | 35 |
| 3.4.2. | Rastezno ispitivanje..... | 36 |
| 3.4.3. | Ispitivanje udarne žilavosti po Izodu | 37 |
| 3.4.4. | Pretražna elektronska mikroskopija | 38 |
| 3.4.5. | Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama..... | 38 |
| 4. | REZULTATI I RASPRAVA | 39 |
| 4.1. | Toplinska svojstva mješavina | 39 |
| 4.2. | Mehanička svojstva mješavina | 45 |
| 4.3. | Morfologija mješavina..... | 58 |
| 4.4. | FTIR spektri čistih komponenata | 68 |
| 5. | ZAKLJUČCI..... | 70 |
| 6. | SIMBOLI | 72 |
| 7. | LITERATURA..... | 73 |
| 8. | ŽIVOTOPIS | 76 |

1. UVOD

Polimerni materijali ubrajaju se u najvažnije tehničke materijale današnjice. Zbog svojih specifičnih svojstava našli su primjenu u raznim područjima ljudske djelatnosti. Koriste se kao ambalažni materijali, u agrikulturi, prehrambenoj i tekstilnoj industriji, kao konstrukcijski materijali, u medicini itd.

Vrlo često korišteni su polimeri koji spadaju u skupinu termoplasta. Termoplasti su polimerni materijali koji zagrijavanjem omekšaju, a prilikom hlađenja očvrstnu ne promijenivši svojstva. Grijanje i hlađenje može se ponavljati više puta iznova, što ovu vrstu materijala čini pogodnima za ponovnu obradu kao i za ponovnu uporabu te za recikliranje.

Neki od najčešće korištenih termoplasta su polipropilen (PP), polietilen niske gustoće (PE-LD), polietilen visoke gustoće (PE-HD), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC), etilen-propilen-dien monomer (EPDM), polikarbonat (PC), poli(etilen-tereftalat) (PET) itd.¹

No, kako su porastom primjene polimernih materijala porasle i količine plastičnog otpada, sve je više izražen problem njegovog zbrinjavanja. Obzirom da su sintetski polimeri vrlo otporni na kemijsku i biološku razgradnju, jedan od načina kako bi se taj problem mogao ublažiti je korištenje polimera koji su biorazgradljivi, biokompatibilni i čiji produkti razgradnje nisu štetni za okoliš.²

Trenutno je jedan od najvažnijih biorazgradljivih polimera PLA, alifatski termoplastični poliester koji se dobiva iz obnovljivih izvora kao što su kukuruz i šećerna trska. Međutim, postoje određeni nedostaci PLA (loša svojstva žilavosti, termička nestabilnost, visoka cijena) koje je potrebno nadvladati.^{3,4}

Svojstva PLA mogu se modificirati, primjerice pripremom polimerne mješavine, tj. miješanjem PLA s komercijalnim polimerom odgovarajućih karakteristika. No, obzirom da je većina polimernih mješavina nemješljiva, kod ove vrste modifikacije često se javlja potreba za korištenjem treće komponente koja će imati ulogu kompatibilizatora.

U ovom radu cilj je ispitati svojstva čistih komponenata PLA, PE-LD i PE-HD kao i mješavina PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10 pripremljenih pri istim uvjetima. Također je potrebno istražiti mogućnost kompatibilizacije pripremljenih polimernih mješavina dodatkom treće komponente (nanopunila na osnovi TiO₂) te ispitati utjecaj nanopunila na čiste komponente PLA, PE-LD i PE-HD. Kao rezultat se očekuje odabir optimalnog nanopunila čijim dodatkom će se dobiti novi materijal koji bi se potencijalno mogao koristiti u izradi ambalaže i za 3D tisak.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimeri

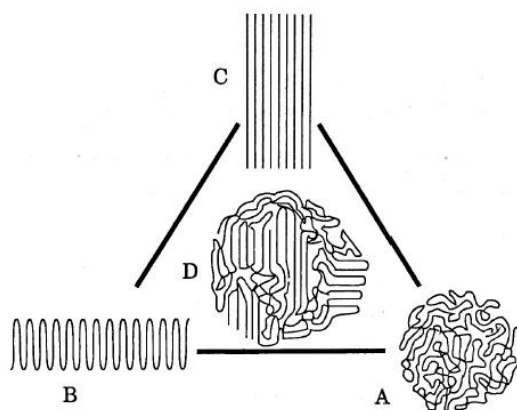
Pod pojmom polimeri podrazumijevaju se sve prirodne i sintetske tvari koje nastaju međusobnim povezivanjem niskomolekulnih spojeva, tzv. monomera. Polimeri se sastoje od dugih savitljivih makromolekula koje stalno mijenjaju svoj oblik i ne sadrže točno određen broj ponavljanih strukturnih jedinica (mera) koji bi bio jednak za svaku polimernu vrstu. Prema definiciji IUPAC-a (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*), vrijedi kriterij da broj tih mera mora biti dovoljno velik da se s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, većina svojstava polimera značajno ne mijenja.

Kemijska reakcija u kojoj monomeri međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama preko funkcionalnih skupina tvore makromolekule, odnosno molekule polimera, naziva se polimerizacija. Prema mehanizmu i kinetici reakcije, polimerizacije se dijele u dvije osnovne skupine: stupnjevite (kondenzacijske) i lančane (radikalske) polimerizacije. Najzastupljenije stupnjevite polimerizacijske reakcije su one kojima nastaju alifatski i aromatski poliesteri i poliamidi te fenol-formaldehidi, epoksidni i alkidni polimeri, dok lančanim polimerizacijama nastaju primjerice polietilen, polistiren, poli(vinil-klorid), poliakrilati, poli(vinil-acetat), poli(tetrafluor-etilen) itd.⁵

2.1.1. Nadmolekulna struktura polimera

Nadmolekulna struktura općenito je struktura sastavljena od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi, a nastaje kao rezultat prostornog uređivanja molekula zbog međumolekulnih privlačnih sila.

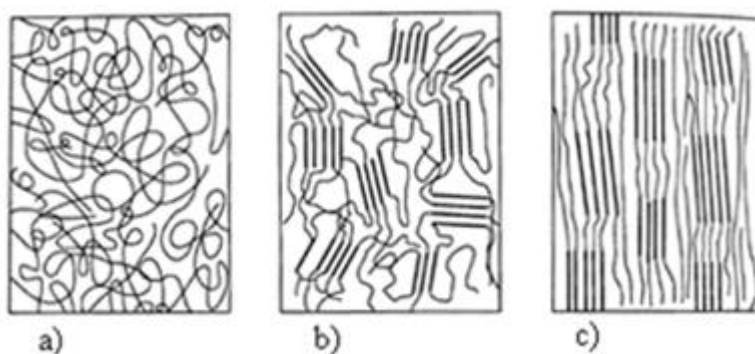
Obzirom na kondenzirani sustav makromolekula, polimeri tvore upravo takve posebne, nadmolekulne strukturne oblike različitih stupnjeva središnosti, od potpuno nesređenih, amorfnih područja do sređenih, kristalnih dijelova. Dok amorfnu polimernu strukturu karakterizira odsutnost bilo kakvog pravilnog poretka molekula, kod kristalnih struktura dolazi do ponavljanja određenog strukturnog trodimenzionalnog motiva.⁵ Shematski prikaz morfološke građe polimernih tvari vidljiv je na slici 1.



Slika 1: Shematski prikaz morfološke građe polimernih tvari; A– amorfno, B – savijeno kristalno, C – izduženo kristalno, D – amorfno kristalno⁵

Kako bi stvaranje kristalnih područja kod polimera uopće bilo moguće, nužno je postojanje konformacija velike geometrijske pravilnosti kako bi se makromolekulni segmenti mogli lako međusobno pravilno poredati. Važna je također i jakost sekundarnih veza u linearnim makromolekulama, tj. što su one jače, veća je i sklonost prema stvaranju uređenih, kristalnih područja.

No, zbog same morfologije makromolekula, polimeri rijetko tvore jedinične kristale koji u pravilu postoje kod niskomolekulnih spojeva. Polimerni su sustavi većinom sastavljeni od kristalnih područja u amorfnoj osnovi, pa se nazivaju kristalastim polimerima. Kristalasta se područja mogu dalje organizirati u orijentiranom, višem stupnju središtenosti kao što je prikazano slikom 2.⁵



Slika 2: Nadmolekulna struktura makromolekula u amorfnom (a), kristalastom (b) i orijentiranom kristalastom polimeru (c)

2.1.2. Podjela polimera







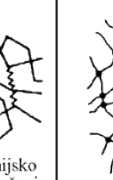
Postoje razni načini kako se mogu podijeliti polimerne tvari, a jedna od podjela je sljedeća:^{5,6}

1. prema podrijetlu
 - a) prirodni polimeri
 - b) sintetski polimeri
 - prema reakcijskom mehanizmu nastajanja
 - stupnjeviti i lančani
 - prema vrsti ponavljanih jedinica
 - homopolimeri i kopolimeri
 - prema oblicima makromolekula
 - linearni, granati, umreženi, trodimenzionalni
2. prema primjenskim svojstvima
 - a) poliplasti: plastomeri (termoplastične mase) i duromeri (termoreaktivne plastične mase)
 - b) elastomeri
 - c) vlakna
 - d) premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimeri (katalizatori, membrane, ionski izmjenjivači, elektrovodljivi senzori, monitori itd.)⁵
3. prema stupnju uređenosti strukture
 - a) amorfni
 - b) kristalasti
 - c) kristalni
4. prema sastavu
 - a) homogeni
 - b) kompozitni (mješavine, smjese, punjeni, ojačavani)⁶

Prirodni polimeri su polimeri koji nastaju biosintezom u prirodi gdje se prikupljaju te potom prerađuju u polimerni materijal ili se sintetiziraju iz monomera prirodnog porijekla. Prirodni polimeri koji se upotrebljavaju kao materijali su primjerice svila, škrob, celuloza i celulozni derivati, koža, hitin te prirodna guma. No, postoje i prirodni polimeri koji se ne koriste kao materijali. Primjeri takvih tvari su polisaharidi, enzimi i proteini. Iako oni ne služe kao materijali, ubrajaju se u makromolekule, pa stoga i u polimere.

Sintetski polimeri mogu biti organskog ili anorganskog porijekla. Polazne sirovine, odnosno monomeri za dobivanje sintetskih polimera organskog porijekla dobivaju se iz nafte, pa se ti polimeri nazivaju još i petrokemijski polimeri. Polimeri anorganskog porijekla u svom osnovnom lancu ne sadrže ugljikove atome, nego metale silicij (Si), germanij (Ge) i kositar (Sn) te polifosfazen (P=N). Anorganski polimeri su silikoni, polisilani, poligermani i polistanani te polifosfazeni.⁷

Plastomeri (termoplasti) su materijali linearnih i granatih makromolekula koji su taljivi i topljivi, za razliku od duromera koji su netaljivi, ne tope se i ne bubre. To je posljedica toga što su duromerni materijali gusto prostorno umrežene makromolekule. Elastomeri su materijali koji su rahlo prostorno umreženi i oni su također, kao i duromeri netaljivi i netopljivi, ali u određenim otapalima bubre. Što se tiče uređenosti strukture ovih materijala, plastomeri mogu biti kristalni, kristalasti i amorfni, dok su duromeri i elastomeri amorfni (slika 3).⁶

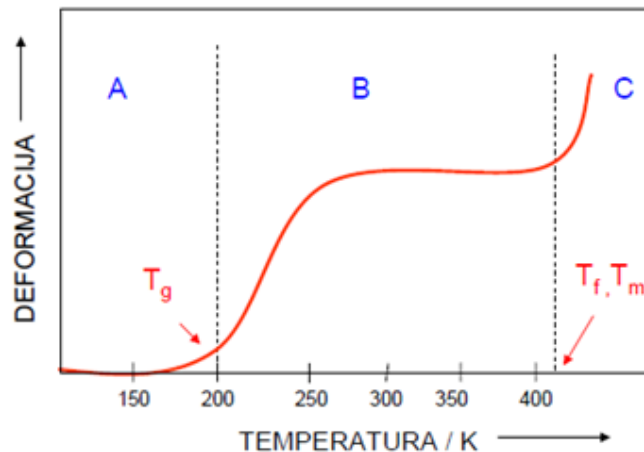
| | PLASTOMERI | | | | ELASTOMERI | | DUROMERI |
|----------------------------|---|---|---|--|---|---|---|
| | amorfni | | kristalasti | | elasto-plastomeri | umreženi | |
| Građa makromolekula | linearna | granata | linearna | | rahlo umrežena | | prostorno umrežena |
| Shematski prikaz strukture |  |  |  |  |  |  |  |
| Strukturalna uređenost | amorfna | | djelomice kristalna, izotropna | djelomice kristalna, anizotropna | amorfna do slabo sredena | | amorfna |

Slika 3: Strukture polimera (Z. Janović, I.Šmit)⁶

2.1.3. Fizičko stanje polimera

Fizička stanja odražavaju pokretljivost, odnosno gibljivost makromolekule u toplinskom gibanju. U ovisnosti o temperaturi, postoje tri različita fizička (deformacijska, relaksacijska) stanja polimera: staklasto, viskoelastično (kaučukasto) i viskofluidno (kapljasto) stanje.

Na slici 4 prikazana je termomehanička krivulja kojom je izražena ovisnost deformacije uzrokovane silom o temperaturi. Putem termomehaničke krivulje moguće je promotriti kakva fizička stanja polimera postoje te kako na njih utječu određeni faktori kao što je primjerice, stupanj sređenosti strukture polimera.⁸



Slika 4: Termomehanička krivulja; T_g - staklište, T_f - tecište (za amorfni polimer), T_m - talište (za kristalasti polimer)⁸

Kod termomehaničke krivulje s obzirom na veličinu i tip deformacije razlikuju se tri, već spomenuta deformacijska stanja: staklasto stanje, na slici označeno slovom A, viskoelastično (B) i viskofluidno (C) stanje.

Za staklasto stanje karakteristična je vrlo mala pokretljivost makromolekula koje su u ovom stanju sklupčane (tzv. statističko klupko). No, kao što se može vidjeti na slici 4, povišenjem temperature, odnosno dovođenjem topline, iznos deformacije se počinje povećavati kako se polimerni lanci počinju rasplitati i pri temperaturi T_g (staklište) dolazi do prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje.

U ovom se području pokretljivost makromolekula povećava, segmenti pružaju međusobno manji otpor i počinju kliziti jedni prema drugima. Dugačke, rahlo isprepletene makromolekule istežu se u smjeru djelovanja vanjske sile, no međutim, istodobno se nastoje vratiti u prvobitno sklupčano stanje.

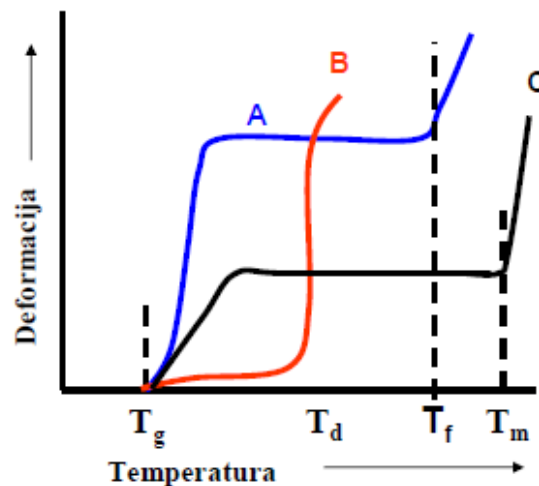
Daljnijem dovođenjem topline, sustav prelazi u viskofluidno stanje. Taj je prijelaz predodređen temperaturom T_f (tecište) za amorfne polimere, odnosno T_m (talište) za kristalaste polimere. U viskofluidnom stanju makromolekule su izrazito pokretljive, a deformacija postaje nepovratna.⁸

Na izgled termomehaničke krivulje utječe, između ostalog i stupanj sredečnosti strukture polimera, pa je tako termomehanička krivulja amorfnih polimera drugačija nego što je za kristalaste polimere ili umrežene polimere, odnosno duromere. Termomehaničke krivulje takvih polimera prikazane su slikom 5.

Polimeri koji imaju oblik krivulje označen slovom A, pripadaju skupini linearnih amorfnih plastomera. To su polimeri koji prolaze kroz sva tri deformacijska stanja, odnosno zagrijavanjem prelaze iz staklastog u viskoelastično te potom u viskofluidno stanje. Prilikom hlađenja, prelazak iz jednog stanja u drugo ide obrnutim redoslijedom te pritom ne dolazi do promjene ili gubitka njihovih primjenskih svojstava.

Slovom B označena je krivulja karakteristična za duromere, polimere koji imaju gusto umreženu strukturu. Upravo zbog te umreženosti, ova skupina polimera prolazi kroz samo dva deformacijska stanja, tj. povišenjem temperature prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do njihove razgradnje (degradacije) i to pri temperaturi T_d (temperatura degradacije).

Krivulja označena slovom C prikazuje ovisnost deformacije uzrokovane silom o temperaturi za kristalaste plastomere. Ovi polimeri, kao i amorfni, prolaze kroz sva tri deformacijska stanja. Razlika u odnosu na amorfne polimere je ta što je iznos deformacije uzrokovane silom puno manji zbog pravilnije strukture kristalastih polimera.⁸



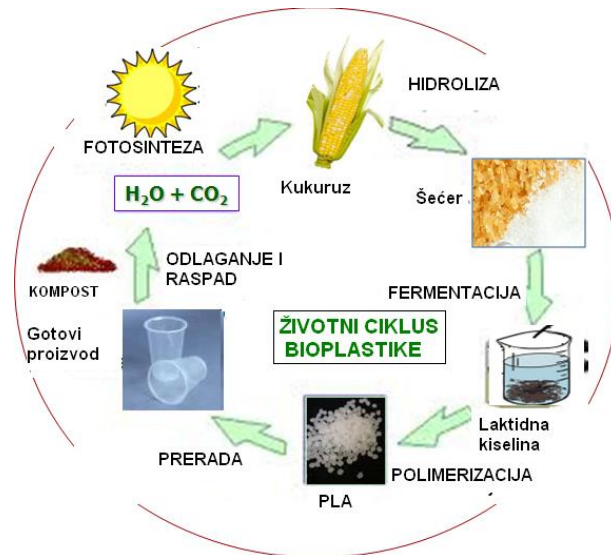
Slika 5: Utjecaj stupnja sredečnosti strukture polimera na termomehaničku krivulju; A-amorfni linearni polimer, plastomer, B-umreženi polimer, duromer, C-kristalasti polimer, plastomer⁸

2.2. Biorazgradljivi polimeri

Polimeri koji podliježu biorazgradnji u prihvatljivom vremenskom intervalu mogu se nazvati, tj. okvalificirati kao biorazgradljivi polimeri. Zahtjevi u standardima za mjerenje biorazgradljivosti variraju ovisno o državi i to od 60 do 90 % razgrađene tvari u vremenu od 60 do 180 dana kompostiranja. Biorazgradljivost se određuje standardom EN 13432, ASTM D6400. Takvi biopolimeri označavaju se još i kao kompostabilni.

U aerobnim uvjetima razlažu se (mineraliziraju) do CO_2 i vode, dok u anaerobnim uvjetima razgradnja ide do CO_2 i CH_4 . Shematski prikaz životnog ciklusa bioplastike nalazi se na slici 6.⁹

Biorazgradljivi polimeri zasnivaju se i na sintetskim i na prirodnim polimerima. Veća pažnja pridaje se prirodnim biorazgradljivim materijalima obzirom da se oni baziraju na obnovljivim izvorima. Mogu se dobiti iz prirodnih izvora ili sintezom monomera prirodnog podrijetla. Primjeri takvih polimera su polisaharidi (škrob, celuloza), proteini (vuna, svila), lipidi (masti, ulja), poliesteri koje proizvode biljke ili mikroorganizmi (PHA), poliesteri koji se dobivaju iz bio-izvedenih monomera (PLA) itd.¹⁰

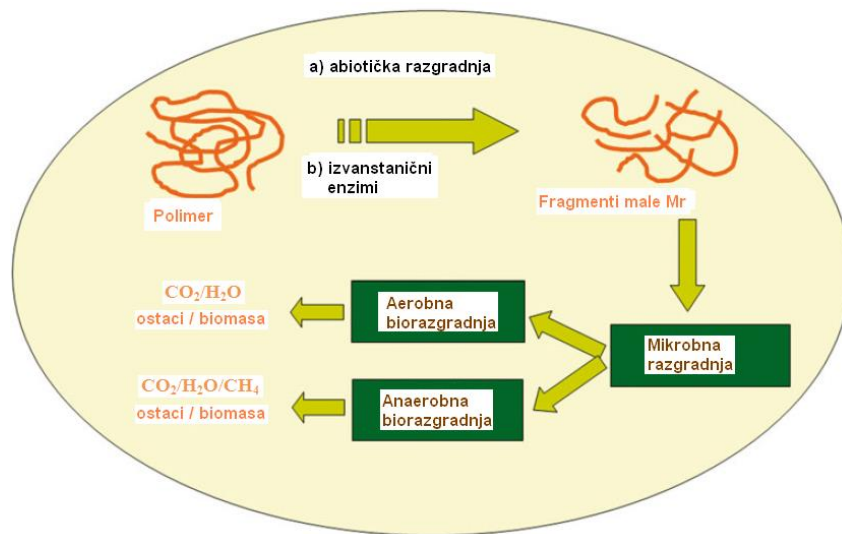


Slika 6: Shematski prikaz životnog ciklusa bioplastike⁹

Obzirom na sve veći problem odlaganja sintetskih polimera koji su otporni na kemijsku i biološku razgradnju, važnost biorazgradljivih polimera, odnosno biorazgradljive plastike značajno je porasla u posljednje vrijeme. Najveća prednost korištenja bioplastike je

smanjenje količine nastalog otpada obzirom da ona podliježe raspadu djelovanjem bioloških čimbenika.

Biorazgradnja se općenito odvija u dva koraka koji su shematski prikazani slikom 7. U prvom koraku dolazi do depolimerizacije i pritom nastaju molekule manje molekulske mase, odnosno oligomeri. Ovaj se korak odvija izvan mikroorganizama zbog veličine polimera. U drugom koraku dolazi do bioakumulacije nastalih oligomera i njihove mineralizacije unutar mikroorganizama. Na samom kraju procesa, ovisno o uvjetima, odvija se aerobna ili anaerobna razgradnja i dobivaju se spomenuti produkti razgradnje, odnosno voda i CO₂ i/ili CH₄.



Slika 7: Shematski prikaz biorazgradnje¹¹

No, osim spomenute prednosti biorazgradljive plastike, postoje razni nedostaci koje je potrebno prevladati. Bioplastika u pravilu ima dosta lošija svojstva od tradicionalne plastike. Uglavnom ima manju čvrstoću i toplinsku stabilnost, a veliki problem je i visoka cijena te zahtjevnost procesa pripreme. Kako bi se nadvladali ovi nedostaci, sve se više pažnje pridaje pokušajima modifikacije strukture biorazgradljivih polimera u svrhu dobivanja zadovoljavajućih svojstava.¹¹

Već usvojena praksa pripreme biorazgradljivih polimernih mješavina obično podrazumijeva miješanje biorazgradljivog polimera s nekim termoplastičnim polimerom koji nije biorazgradljiv. Takva polimerna mješavina trebala bi posjedovati željena svojstva što se tiče primjene samog materijala. S ekološkog stajališta važno je da umješavanje rezultira

dovoljno finom disperzijom čestica unutar mješavine tako da, nakon raspada biorazgradljivog dijela, termoplastični dio ne onečišćuje okoliš.

Najsvestranijim materijalom među biorazgradljivim polimerima smatra se polilaktid (PLA) zbog dobrih mehaničkih svojstava kao što je primjerice visoka čvrstoća, zatim zbog biokompatibilnosti te radi relativno dobre dostupnosti obzirom da se dobiva iz obnovljivih izvora kao što su kukuruz i šećerna trska.¹¹

2.2.1. Polilaktid (PLA)

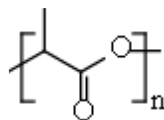


Slika 8: Granule PLA¹²

PLA (slika 8) je linearni alifatski biorazgradljiv poliester koji spada u skupinu termoplasta. To je proziran, bezbojan materijal koji je na sobnoj temperaturi krt neovisno o stupnju kristalnosti.

U literaturi susrećemo pojmove polilaktid, poli(laktonska) i poli(mliječna kiselina), no svi se odnose na isti polimer.

Monomer polilaktida je mliječna kiselina prikazana slikom 9 koja u strukturi ima asimetričan ugljikov atom te zbog toga postoji u dvije optički aktivne konfiguracije.¹³



Slika 9: Monomer PLA¹⁴

2.2.1.1. Svojstva PLA

Zbog kiralnosti molekule, ciklički dimeri mliječne kiseline postoje u tri stereokemijske forme: L – laktid, D – laktid i *mezo* – laktid prikazane slikom 10. Ekvimolarna smjesa L– i D – laktida naziva se racemična smjesa i ona je optički neaktivna. Toplinska i mehanička svojstva kao i sama biorazgradljivost polilaktida ponajviše ovise o vrsti prisutnih stereoizomera u polimernom lancu kao i o njihovoj raspodjeli duž lanca.

L– i D– laktidi visoke čistoće formiraju izotaktički poli(L-laktid) (PLLA) i poli(D-laktid) (PDLA). To su semikristalni polimeri kristalnosti oko 37 % s visokom vrijednošću temperature taljenja ($T_m \sim 180$ °C) i staklištem između 50 i 80 °C. Ovi materijali imaju visoke vrijednosti prekidne čvrstoće i Youngovog modula te male vrijednosti prekidnog istezanja.

S druge strane, *mezo*- i DL – laktid formiraju ataktički poli(DL – laktid) (PDLLA) koji je amorfni prozirni materijal sa staklištem 50 – 60 °C. Ovaj materijal ima puno manju vrijednost prekidne čvrstoće, no veće prekidno istezanje te se raspada u kraćem vremenskom periodu nego PLLA i PDLA.¹¹

Kristalnost PLA najčešće se određuje tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC). Mjeri se toplina taljenja, ΔH_m i toplina kristalizacije, ΔH_c te se stupanj kristalnosti izračunava iz sljedeće jednačbe:

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

Konstanta 93,1 J/g je vrijednost ΔH_m za 100 % kristalni PLLA ili PDLA.¹⁵

Stupanj kristalnosti mješavina ili kompozita PLA računa se iz izraza:

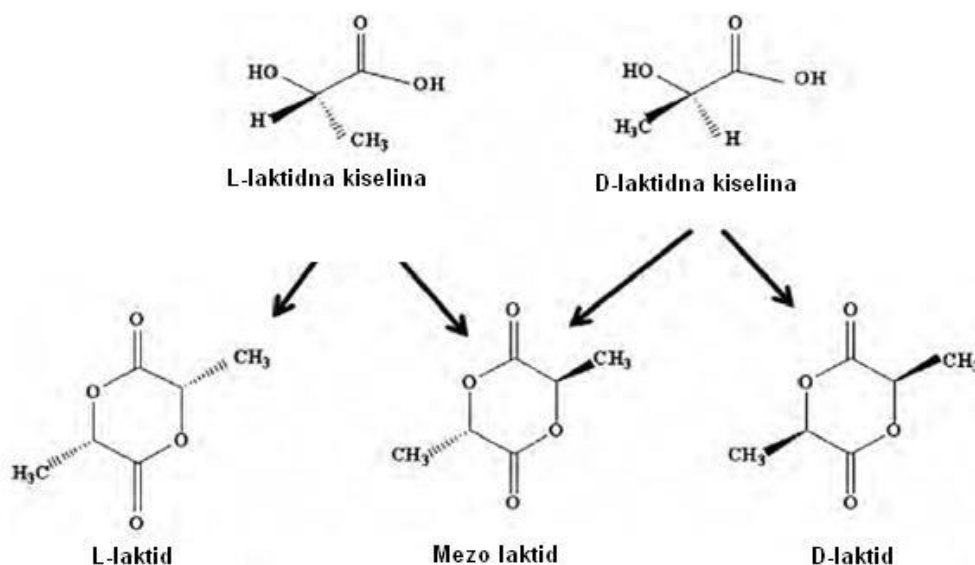
$$\chi_c = \frac{1}{(1 - m_f)} \left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m0}} \right] \quad (2)$$

gdje je $(1 - m_f)$ udio frakcije PLA u uzorku, ΔH_m entalpija taljenja, ΔH_{m0} entalpija taljenja 100 % kristalnog PLA (93,1 J/g)¹⁵, a ΔH_{cc} entalpija hladne kristalizacije.

Jedan od izraza koji se također koristi za izračunavanje stupnja kristalnosti PLA, mješavina ili kompozita je sljedeći:¹⁶

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_{f,s}}{\Delta H_{f,PLA}(1 - W_{silica})} \cdot 100 \quad (3)$$

gdje je $\Delta H_{f,s}$ entalpija taljenja uzorka, $\Delta H_{f,PLA}$ entalpija 100 % kristalnog uzorka PLA (93,1 J/g)¹⁵, a W_{silica} je maseni udio punila silike.¹⁷



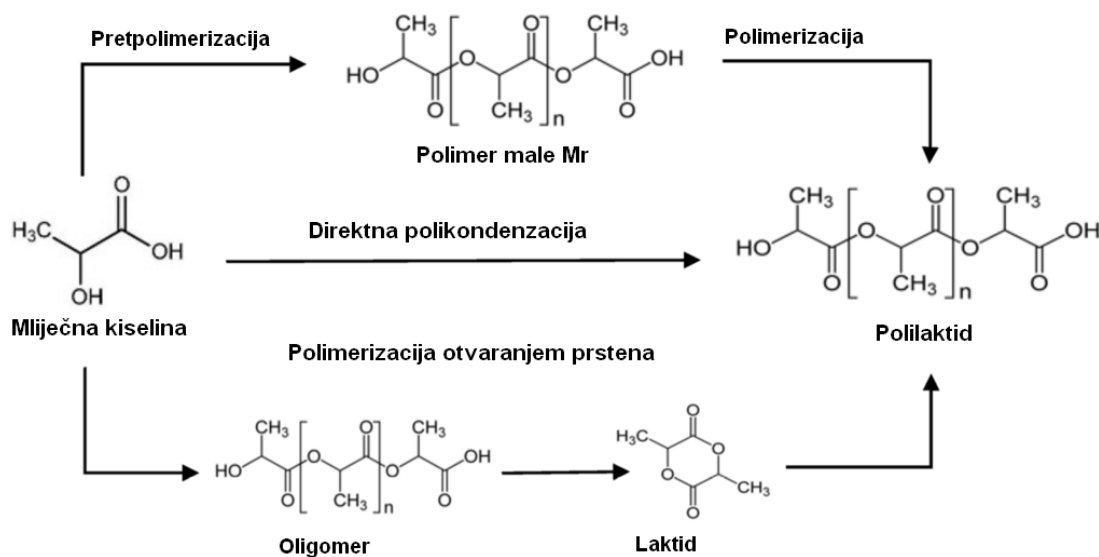
Slika 10: Stereo – oblici laktida¹⁸

2.2.1.2. Proizvodnja PLA

Polimeri mliječne kiseline mogu se proizvesti na dva načina, polikondenzacijom (kondenzacijskom polimerizacijom) mliječne kiseline i polimerizacijom laktida (ciklički dimer mliječne kiseline) reakcijom otvaranja prstena.

Polikondenzacija je relativno jednostavan i jeftin način dobivanja polilaktida, ali ima nekoliko nedostataka. Prvi je taj što se ovom metodom u pravilu mogu dobiti samo polimeri malih molekularnih masa, no to se može riješiti dodatkom organskog otapala koje s vodom tvori azeotropnu smjesu i olakšava destilaciju. Nadalje, vrlo je teško kontrolirati proces da bi se dobile željene molekularne mase kao i željena raspodjela molekularnih masa, a kontrolirana kopolimerizacija je nemoguća.

Najčešći komercijalni način proizvodnje polilaktida visokih molekularnih masa zato je polimerizacija laktida reakcijom otvaranja prstena (engl. *ring-opening polymerization*, ROP). Ovisno o inicijatorima i mehanizmu reakcije, ROP može biti anionska, kationska, enzimska, polimerizacija u čvrstom stanju te polimerizacija mehanizmom koordinacijskog umetanja.¹¹ Oba načina proizvodnje PLA prikazana su na slici 11.



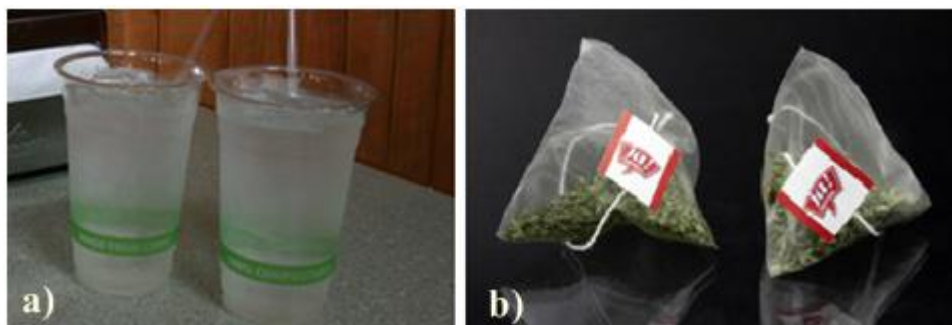
Slika 11: Proizvodnja PLA¹⁹

2.2.1.3. Primjena PLA

Svojstva zbog kojih PLA pronalazi široku primjenu u raznim područjima su njegova velika čvrstoća i krutost. Materijali od polilaktida koriste se primjerice u medicini za implantate. Zbog svoje strukture, ti se materijali nakon određenog vremena mogu razgraditi u ljudskom tijelu nakon što se ozlijeđeni dio tijela oporavi i zacijeli. Nadalje, PLA se često koristi za izradu ambalaže u prehrambenoj industriji, zatim u poljoprivredi za dobivanje folija za prekrivanje zemlje, u tekstilnoj industriji, a njegova vrlo važna primjena je i za 3D tisak. Na slikama 12 i 13 prikazani su neki od spomenutih načina korištenja materijala od polilaktida.¹⁴

No, također postoje i nedostaci ovog materijala koje je potrebno prevladati na određene načine. Primjerice, PLA ne zadovoljava svojstva žilavosti, HDT (temperatura postojanosti oblika, engl. *heat distortion temperature*) kao ni propusnosti plinova. Kako bi se

uklonili nedostaci, PLA se često miješa s drugim polimerima koji bi potencijalno mogli poboljšati spomenuta loša svojstva ovog materijala.¹⁵



Slika 12: Primjena PLA: čaše od PLA (a), vrećice za čaj od PLA (b)¹⁴



Slika 13: Upotreba materijala od PLA za 3D tisak¹⁴

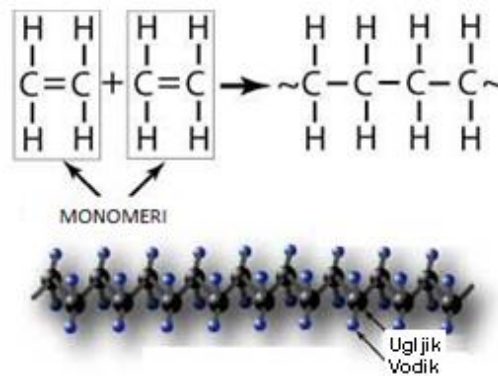
2.3. Polietilen (PE)



Slika 14: Granule polietilena²⁰

Polietilen (PE) je najjednostavniji poliugljikovodik te jedan od najpoznatijih polimera današnjice. Spada u skupinu termoplasta, voskastog je izgleda te nepotpune prozirnosti (slika 14). PE je žilav materijal koji je na sobnoj temperaturi netopljiv u svim otapalima, a bubri jedino duljim izlaganjem.⁵

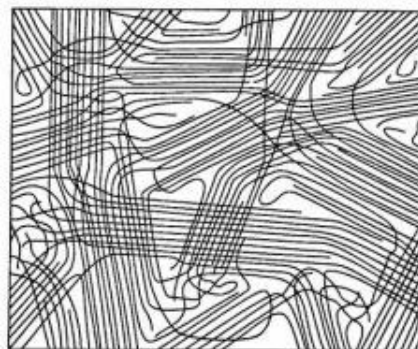
Monomer polietilena je etilen, a struktura etilena i polietilena prikazana je slikom 15.



Slika 15. Kemijska struktura PE²⁰

2.3.1. Svojstva polietilena

Temeljna svojstva PE ovise o stupnju kristalne, odnosno amorfne faze prisutne u ovom materijalu. Zbog svoje jednostavne strukture koja se sastoji od ponavljanih jedinica $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, polietilen lagano kristalizira iz otopine ili taljevine u uobičajenim uvjetima. Talište monokristalnog PE dobivenog iz otopine pritom iznosi 143 °C, a gustoća mu je 1,002 g/cm³, dok je staklište amorfne faze -85 °C, a gustoća 0,847 g/cm³. Kao što je prikazano na slici 16, izmjena amorfne i kristalne faze u komercijalnom polietilenu dovodi do stvaranja različitih morfoloških tvorevina.


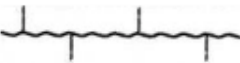
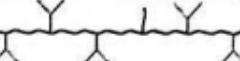
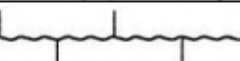
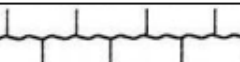


Slika 16: Shematski prikaz rasporeda makromolekula u PE⁵

Zbog navedenih razloga, gustoća komercijalnih polietilena kreće se u rasponu 0,910 – 0,980 g/cm³, dok je stupanj kristalnosti između 40 i 90 %. Stupanj kristalnosti ovisi prvenstveno o građi makromolekula obzirom da linearne polietilenske makromolekule sadrže i određeni broj bočnih skupina koje mogu biti kratkolančane i dugolančane. Te bočne skupine onemogućuju gusto slaganje polimernih lanaca i na taj način smanjuju stupanj kristalnosti polietilena.

Na temelju molekulne strukture kao i svojstava samog materijala, polietilen se dijeli na polietilen visoke gustoće (engl. *high density polyethylene*, PE-HD), polietilen srednje gustoće (engl. *medium density polyethylene*, PE-MD), polietilen niske gustoće (engl. *low density polyethylene*, PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (engl. *linear low density polyethylene*, PE-LLD) i polietilen vrlo niske gustoće (engl. *very low density polyethylene*, PE-VLD).⁵ Shematski prikaz strukture i gustoće temeljnih vrsta polietilena prikazan je u tablici 1.

Tablica 1: Shematski prikaz strukture i gustoće temeljnih vrsta PE⁵

| Naziv | Kratica | Struktura | 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 |

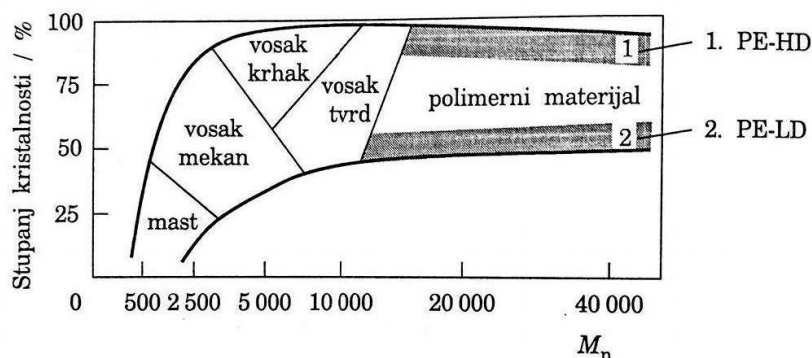
Polietilen niske gustoće nastaje lančanom polimerizacijom etilena radikalskim mehanizmom što rezultira velikom granatošću makromolekule posljedica čega je nemogućnost gustog slaganja lančanih segmenata i mala gustoća samog materijala.

Linearni polietilen niske gustoće, kao i polietilen srednje gustoće nastaju kopolimerizacijom etilena i viših α -olefina.

Polietilen visoke gustoće ima linearnu strukturu makromolekula koje su gusto pakirane. Iz tog je razloga udio kristalne faze veći što znači i veću gustoću i više talište.

Na slici 17 je prikazan odnos između molekulne mase, kristalnosti i vrste polietilena. Vidi se da s porastom M_n raste i stupanj kristalnosti, kao i to da je stupanj kristalnosti PE-HD veći u odnosu na PE-LD.

Talište PE-HD je između 132 i 135 °C, dok je ta temperatura za PE-LD oko 112 °C.⁵



Slika 17: Utjecaj molekularne mase i stupnja kristalnosti na konzistenciju polietilena⁵

2.3.2. Proizvodnja polietilena

Procesi proizvodnje polietilena mogu se podijeliti na postupke polimerizacije etilena uz niski tlak i postupke uz visoki tlak. Reakcija polimerizacije odvija se mehanizmom slobodnih radikala te je vrlo egzotermna (3320 kJ/kg), a u sustavu se uz polimer i monomer uvijek nalazi i homogeno raspoređen inicijator. U većini slučajeva u smjesi su prisutni i regulatori veličine molekularnih masa, a to mogu biti niži ugljikovodici, propilen, klorirani ugljikovodici ili vodik.

PE-LD se dobiva postupcima uz visoki tlak, odnosno 100 – 300 MPa i temperature između 150 i 300 °C. Temeljni stupnjevi tog procesa su sljedeći: stlačivanje vrlo čistog etilena do radnog tlaka, doziranje inicijatora, zagrijavanje smjese na oko 200 °C u pogodnom reaktoru (kotlasti ili cijevni), odvajanje polimera od neproreagirano monomera, granuliranje i homogeniziranje.

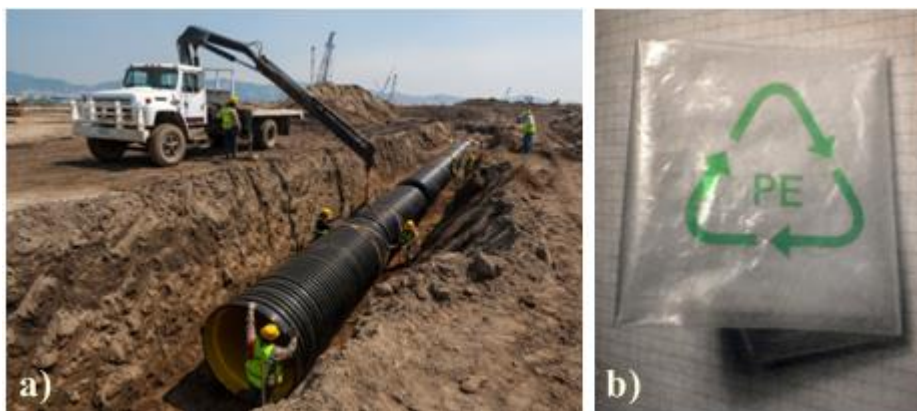
Procesi proizvodnje PE-HD temelje se na polimerizaciji etilena uz metal-organske koordinativne katalizatore pri relativno niskim tlakovima, do 20 MPa. Dva najzastupljenija postupka su Zieglerov i Phillipsov postupak, a razlikuju se ponajprije po katalitičkim sustavima.⁵

2.3.3. Primjena polietilena

Polietilen se koristi prvenstveno za izradu ambalažnih proizvoda (plastične vrećice, plastični filmovi, plastične boce).

PE-HD se, osim navedenog koristi također i za izradu cijevi za vodu kao što je prikazano na slici 18 a te za izradu igračaka. Jedna trećina svih igračaka na svijetu napravljena je od polietilena visoke gustoće.

PE-LD se najčešće koristi za izradu plastičnih vrećica poput one prikazane slikom 18 b i za izradu folija.²⁰



Slika 18: Primjena PE: cijev od PE-HD (a); vrećica od PE-LD (b)²⁰

U ovom radu PE-LD i PE-HD korišteni su kao komponente za pripremu mješavina s PLA uz dodatak titanijevog dioksida kao nanopunila, a cilj je bio uz pomoć ovih komponenata prevladati nedostatke polilaktida.

2.4. Mehanička svojstva polimera

Mehanička svojstva nekog materijala predstavljaju njegovo ponašanje pod utjecajem nekog oblika mehaničkog naprezanja, a određuju se raznim statičkim i dinamičkim ispitivanjima.^{5,6}

Kao rezultat ispitivanja mehaničkih svojstava najčešće se dobivaju dijagrami na kojima je prikazana ovisnost deformacije (istezanja), ϵ o naprezanju, σ kao što je to prikazano slikom 19.⁸

Deformacija se može opisati kao mjera promjene geometrijskog oblika i dimenzija tijela pod djelovanjem vanjskih sila, a naprezanje je definirano kao unutrašnja sila kojom se tijelo odupire vanjskim silama, razdijeljena po površini presjeka. Općenito vrijedi da veličina naprezanja u nekoj točki ovisi o veličini (dimenzijama) i obliku tijela, veličini i raspodjeli vanjskog opterećenja te orijentaciji presjeka kojem pripada točka tijela.²¹ Za naprezanja u polimerima postoji još nekoliko utjecajnih čimbenika od kojih su najvažniji kemijska svojstva, struktura makromolekula, stupanj kristalnosti ili umreženosti i dodaci za polimerne materijale i proizvode.⁵



Slika 19: Dijagram naprezanje-istezanje⁸

Karakteristične točke i područja prikazani na dijagramu su sljedeći:

- 0 - I – linearno područje;
- I - II – područje elastičnosti;
- II - IV – područje hladnog tečenja;
- II – točka popuštanja materijala;
- IV – točka prekida;
- ϵ_b – prekidno istežanje;
- σ_b – prekidna čvrstoća;
- površina ispod krivulje – žilavost materijala⁸

Kao što se može vidjeti na slici 19, kada na neki materijal djelujemo vanjskom silom, mijenja se njegova unutrašnja struktura. U slučaju polimernih materijala, dolazi do promjene konformacije makromolekula, odnosno one se nastoje ispružiti u smjeru djelovanja vanjske sile. Kako se iznos primijenjene sile povećava, mijenja se i sama deformacija u materijalu, pa tako razlikujemo nekoliko područja na dijagramu ovisnosti deformacije o naprezanju.

Područje koje se na slici 19 nalazi između 0 i I naziva se linearnim područjem i u njemu vrijedi Hooke-ov zakon, odnosno naprezanje je linearno proporcionalno deformaciji.⁸ Vrijedi:

$$E = \sigma/\varepsilon \quad (4)$$

Nagib pravca, E naziva se Youngov modul i mjera je krutosti materijala.⁵

Područje između I i II je područje elastičnosti i ovdje prestaje vrijediti Hooke-ov zakon. Povećanjem naprezanja deformacija se više ne povećava linearno, no ona i dalje raste sve do tzv. točke popuštanja (II). Ovdje deformacija počinje naglo opadati obzirom da materijal počinje popuštati zbog promjene njegove unutarnje strukture, tj. konformacije i orijentacije makromolekula.⁸

Između točaka II i III nalazi se tzv. područje „hladnog tečenja“ gdje primjenom nepromijenjenog iznosa sile dolazi do velikog istežanja. Makromolekule se u ovom području orijentiraju u smjeru djelovanja sile uz povećanje čvrstoće okomito na to djelovanje.

U području između III i IV dolazi do potpune promjene konformacije makromolekula i njihove orijentacije te one dobivaju uređenu strukturu (III). Zbog toga počinju pružati veći otpor, pa je potrebno primijeniti i veću silu kako bi se materijal mogao deformirati. Zato se ovdje počinje povećavati naprezanje koje raste sve do točke pucanja (IV), definirane prekidnom čvrstoćom (σ_b) i prekidnim istežanjem (ε_b).⁸

Površina ispod krivulje σ - ε predstavlja žilavost materijala koja se definira kao otpornost materijala na udarna opterećenja, odnosno kao količina energije koju materijal može apsorbirati prije nego što dođe do loma.

Što se tiče mehaničkih svojstava nekog materijala, osim žilavosti, važno je spomenuti i njegovu čvrstoću, krutost te tvrdoću.

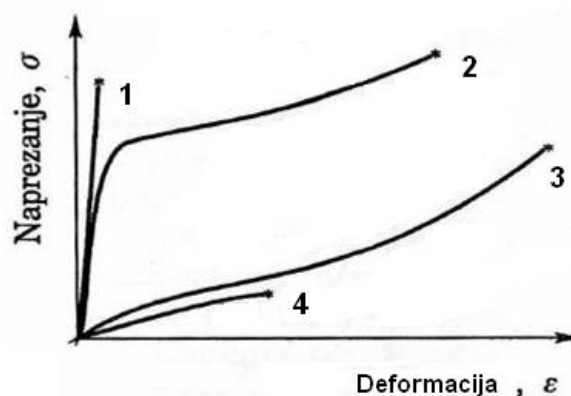
Čvrstoća materijala je zapravo njegova otpornost prema pojavi loma, trajnih plastičnih deformacija i/ili oštećenja. Krutost je otpornost prema deformiranju, odnosno promjeni oblika i dimenzija pod djelovanjem nekog opterećenja. Suprotan pojam od krutosti bila bi istezljivost koja se može definirati kao sposobnost materijala za deformiranje. Tvrdoća predstavlja otpornost materijala prema zadiranju stranog tijela u njegovu površinu, odnosno strukturu.²¹

Izgled krivulje σ - ε ovisi o vrsti materijala koji se ispituje. Materijali različitih svojstava i strukture pokazuju drugačije ponašanje u uvjetima kada se na njih djeluje silom određenog

iznosa. Polimerni materijali se na temelju tog ponašanja, odnosno na temelju izgleda krivulje σ - ϵ mogu podijeliti u nekoliko skupina:

1. kruti i kruti plastomeri
2. tvrdi i žilavi materijali
3. savitljivi i žilavi elastomerni materijali
4. savitljivi i lomljivi materijali

Mehaničko ponašanje polimernih materijala koji spadaju u navedene skupine prikazano je slikom 20.



Slika 20: Karakteristični polimerni materijali obzirom na mehaničko ponašanje⁵

Materijali čije mehaničko ponašanje opisuje krivulja označena brojem 1 spadaju u skupinu krutih i krutih materijala te oni imaju velike vrijednosti Youngovog modula i prekidne čvrstoće, ali mala prekidna istezanja. Polimeri koji spadaju u ovu skupinu su primjerice poli(vinil-klorid), polistiren i polilaktid.

Druga skupina (2) su tvrdi i žilavi materijali koji imaju srednje vrijednosti Youngovog modula te relativno veliku prekidnu čvrstoću. Takvi polimeri su PE-LD, polistiren povećane žilavosti, omekšani poli(vinil-klorid), poliamidi itd.

Krivulja označena brojem 3 opisuje ponašanje savitljivih i žilavih elastomernih materijala. Ovi materijali imaju male vrijednosti Youngovog modula, no visoke vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja. Neki primjeri takvih polimera su poliizopren, poliizobuten i sintetski kaučuk poli(stiren-co-butadien).

Zadnja skupina (4) obuhvaća savitljive i lomljive materijale. To su polimeri koji imaju mali Youngov modul, nisku prekidnu čvrstoću i umjereno prekidno istezanje.⁵

2.5. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine su mješavine dvaju ili više polimera ili kopolimera čijim miješanjem nastaju sustavi s izmijenjenim kemijskim i fizikalnim svojstvima u odnosu na svojstva polaznih komponenata.

Miješanje, kompaundiranje ili ojačavanje može dovesti do poboljšanja fizikalnih i mehaničkih svojstava mješavina čineći ih boljima u odnosu na pojedine polimere u mješavini i to je najčešće glavni razlog pripreme ovih sustava.

Nadalje, spomenutim se postupcima mogu dobiti visoko kvalitetne mješavine sa sinergističkim međudjelovanjem kao i mješavine sa svojstvima prilagođenim potrebama kupaca. Važno je također spomenuti i mogućnost poboljšanja svojstava dodatkom jeftinijeg polimera, razvoj novih materijala željenih svojstava te industrijsko recikliranje kao neke od dodatnih razloga za razvoj novih polimernih mješavina.²²

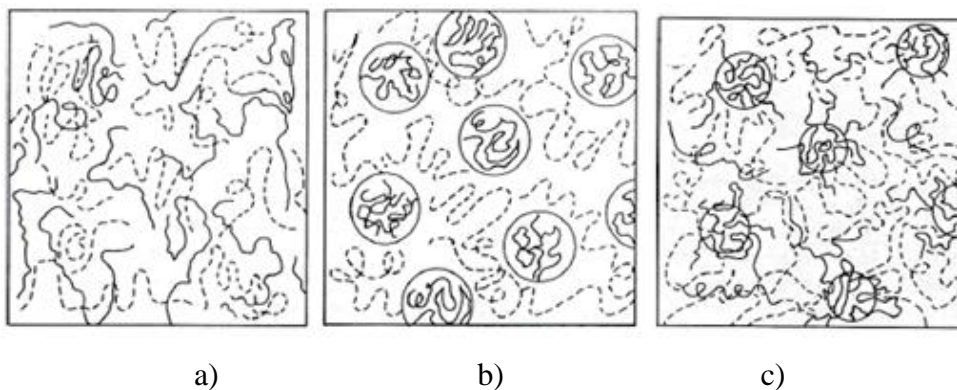
2.5.1. Podjela polimernih mješavina

Svojstva polimernih mješavina općenito su kontrolirana svojstvima komponenata, odnosno njihovim međudjelovanjima te morfologijom mješavina. Mješljivost tih komponenata određuje strukturu polimerne mješavine koja može biti mješljiva, nemješljiva ili djelomično mješljiva kao što je shematski prikazano slikom 21.

Mješljive polimerne mješavine su homogene na molekularnoj razini. Kod takvih mješavina između polimera postoje interakcije za svladavanje međumolekulne kohezijske sile pojedinog polimera. Zbog tih specifičnih interakcija između funkcionalnih skupina na jednom polimeru s funkcionalnim skupinama drugog polimera, nastaju privlačenja polimer-polimer.

No, kako je potpuna mješljivost prilično rijedak slučaj, u praksi najčešće susrećemo nemješljive polimerne mješavine. Kod njih dolazi do izdvajanja dviju zasebnih faza i nastajanja heterogene strukture što vrlo često rezultira pogoršanjem svojstava, naročito mehaničkih, u odnosu na polazne polimere.

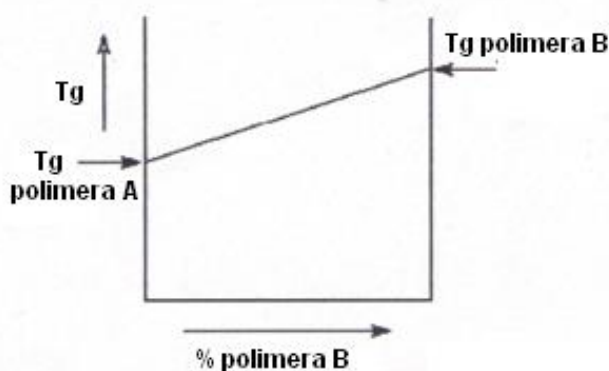
Djelomično mješljive polimerne mješavine također podrazumijevaju formiranje dvofaznih sustava, no u ovom slučaju molekule jednog polimera „ulaze“ u fazu drugog polimera.²²



Slika 21: Polimerne mješavine; a) mješljiva mješavina polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija), b) nemješljiva mješavina polimera A i B, c) djelomično mješljiva mješavina polimera A i B²²

Mješljivost polimernih mješavina najlakše se može odrediti mjerenjem staklišta, T_g . Naime, polimerne mješavine koje su mješljive pokazuju samo jednu vrijednost staklišta koja se nalazi između vrijednosti staklišta pojedinih komponenata i mijenja se sa sastavom kako je prikazano slikom 22.

Djelomično mješljive, kao i nemješljive polimerne mješavine imaju dva staklišta. Kod djelomično mješljivih mješavina vrijednosti T_g nalaze se između onih od pojedinačnih polimera, a staklišta komponente s višim T_g se pritom snižava, dok se staklišta komponente s nižim T_g povisuje. Nemješljivi sustavi imaju dva staklišta koja imaju približne vrijednosti staklišta pojedinih polimera u mješavini.²²



Slika 22: Ovisnost staklišta o udjelu pojedinog polimera u sustavu²²

2.5.2. Priprava polimernih mješavina

Polimerne mješavine mogu se pripremiti na sljedeće načine: otapanjem u pogodnom otapalu, reaktivnim miješanjem, polimerizacijom te mehaničkim miješanjem.

Mehaničko miješanje je najjednostavniji i najjeftiniji od nabrojanih postupaka. Upravo iz tog razloga to je najčešće primjenjivan način pripreme, iako se u pravilu dobivaju loše dispergirane mješavine, a homogenost se može postići tek nakon faze taljenja u procesu.²²

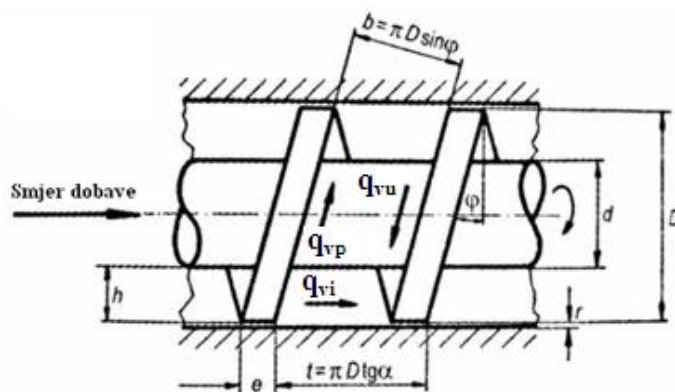
2.5.2.1. Ekstruzija

Jedan od načina pripreme polimernih mješavina je ekstruzija, kontinuirani proces kod kojeg se rastaljeni polimer protiskuje kroz mlaznicu, a istisnuti polimer zatim očvršćuje u ekstrudat geliranjem i/ili hlađenjem.

Ekstruzija je zbog svoje sveobuhvatnosti ujedno i najrašireniji proizvodni postupak u polimerstvu. Osim dobivanja proizvoda izravno od monomera, ovim se postupkom mogu također oplemenjivati polimerne tvari tijekom njihova pretvaranja u polimerne materijale željenog oblika.

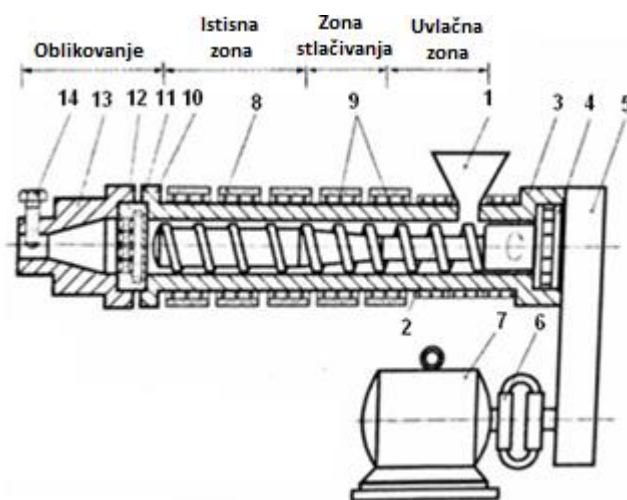
Strojevi koji služe protiskivanju rastaljenog polimera dobivenog omekšavanjem ili taljenjem su ekstruderi. Protiskuje se uz pomoć pužnog vijka, što je ujedno i osnovni dio ekstrudera (slika 23).

Osim što služi protiskivanju rastaljenog polimera, pužni vijak ima još nekoliko uloga. On uvlači, dobavlja, stlačuje, predgrijava, plastificira, miješa i homogenizira prerađivanu tvar kako bi se dobila taljevina potrebne smične viskoznosti i željene kvalitete.⁶ Smješten je unutar cilindra opremljenog grijačima i kanalima za hlađenje koji služe za održavanje željene temperature preradbe. Na jednom kraju ekstrudera nalazi se hranilica koja služi za doziranje materijala koji je potrebno preraditi, dok se na drugom kraju nalazi mlaznica kroz koju se istiskuje rastaljena masa.²²



Slika 23: Geometrija pužnog vijka; D – promjer pužnog vijka, d – promjer jezgre pužnog vijka, φ – kut uspona, e – širina zavojnice, t – uspon navoja, h – dubina navoja, b – širina navoja, r - raspor između cilindra za taljenje i pužnog vijka, q_{vp} – povlačno tečenje, q_{vu} – usporno tečenje, q_{vi} – istjecanje (*G.Menges*)⁶

Najčešće korišteni ekstruderi su jednupužni čiji presjek je prikazan slikom 24, ali koriste se i ekstruderi s dva ili više pužnih vijaka. Kod dvopužnih ekstrudera dva paralelna pužna vijka rotiraju u istom ili u suprotnom smjeru. Osim broja pužnih vijaka, razlika između jednupužnih i dvopužnih ekstrudera je i ta što je kod dvopužnih mehanizam transporta kompliciraniji, no miješanje i kapacitet homogenizacije su puno bolji nego kod jednupužnih ekstrudera.²²



Slika 24: Presjek jednupužnog plastificirajućeg ekstrudera; 1-lijevak, 2-pužni vijak, 3-cilindar, 4-tlačni ležaj, 5-namjestivi prigon, 6-spojka, 7-pogonski motor, 8-grijala, 9-hladila, 10-prirubnica, 11-sita, 12-cjedilo, 13-glava ekstrudera, ujedno i mlaznica, 14-prigušnica (*G.Menges*)⁶

2.6. Kompatibilizacija polimernih mješavina

Kompatibilizacija općenito podrazumijeva modifikaciju međupovršine formiranjem veza (kemijskih ili fizikalnih) između polimera uz pomoć aktivnih komponenti – kompatibilizatora.

Kako u mješavinama nemješljivih polimera dolazi do velike fazne separacije, potrebno je provesti kompatibilizaciju u svrhu dobivanja ujednačenije strukture i povećanja adhezije na granici faza. Ovim se postupkom može smanjiti fazna separacija i poboljšati adhezija zbog toga što dolazi do smanjenja međufazne napetosti i postiže se finija disperzija jedne faze u drugoj.

Kompatibilizatori smanjuju energiju aktivacije između polimera u nemješljivom sustavu i omogućuju njihovo bolje povezivanje. Postoje dvije osnovne vrste kompatibilizacije – nereaktivna (dodatak odgovarajućeg blok ili cijepljenog kopolimera) i reaktivna (dodatak reaktivnog polimera) kompatibilizacija.

U slučaju nereaktivne kompatibilizacije, u nemješljivi polimerni sustav dodaju se blok ili cijepljeni kopolimeri. Ti kopolimeri sastoje se od segmenata koji su mješljivi s pojedinačnim komponentama mješavine. Uglavnom se smještaju na međufaznu površinu između nemješljivih faza polimerne mješavine te pritom smanjuju međufaznu napetost, povećavaju adheziju te smanjuju koalescenciju i na taj način pridonose stabilizaciji sustava.

Kod reaktivne kompatibilizacije dolazi do stvaranja in-situ cijepljenih ili blok kopolimera u taljevini tijekom postupka miješanja. Ti kopolimeri nastaju direktno na međupovršini između nemješljivih faza te smanjuju veličinu dispergirane faza i povećavaju adheziju.²²

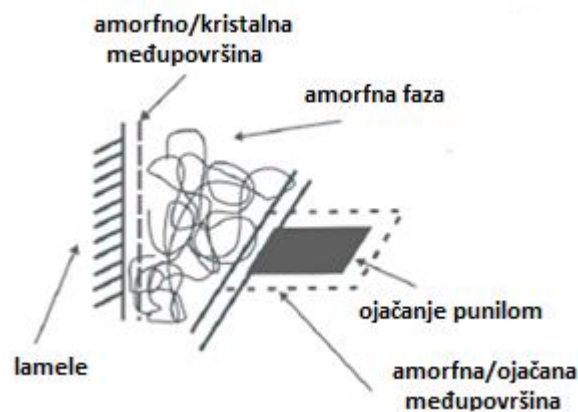
2.6.1. Kompatibilizacija polimernih mješavina dodatkom mineralnog punila

Istraživanjima je dokazano da dodatak mineralnih punila može znatno utjecati na svojstva materijala kojem je dodano određeno punilo. Tako primjerice, mineralna punila mogu poboljšati krutost polimernog materijala, smanjiti njegovu žilavost te povećati toplinsku stabilnost.

Pritom je važno da čestice punila budu dobro dispergirane u polimernoj matrici, a kod nesimetričnih punila, važna je i njihova orijentacija. Čimbenici koji također utječu na svojstva punjenih polimernih sustava su priroda polimera, veličina dodanih mineralnih čestica,

kemijski sastav punila, oblik čestica punila, slobodna energija površine, tvrdoća itd. Vrlo je važno i da interakcije između makromolekulnih lanaca i mineralnog punila budu prisutne na cijeloj međupovršini.

Punila mogu utjecati na kristalnu strukturu polimera koja je određena veličinom i središću kristala te udjelom kristalne i amorfne faze. Naime, punilo može dovesti do porasta stupnja kristalnosti sustava zbog pojave nukleacijskog učinka kojeg uzrokuje dodatak određenog punila. Na slici 25 su shematski prikazane interakcije između djelomično kristalnog polimera i čestica punila.



Slika 25: Shematski prikaz interakcija između djelomično kristalnog polimera i čestica punila²²

Na mehanička svojstva polimernih materijala kojima su dodana punila utječu veličina, oblik i raspodjela čestica punila.

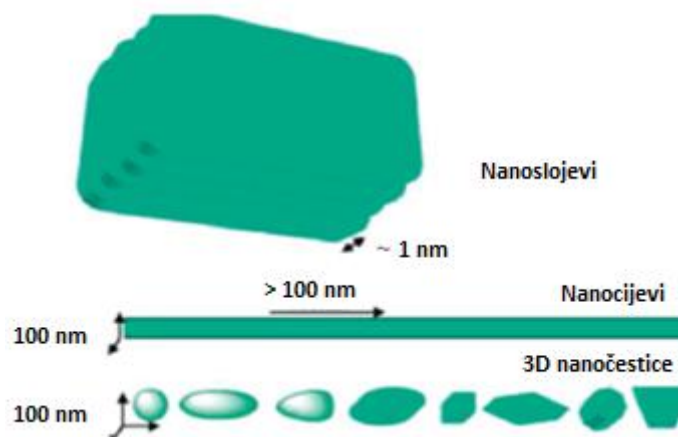
Veće čestice punila općenito dovode do pogoršanja mehaničkih svojstava, deformacije i loma materijala.

Dodatak sitnijih čestica u pravilu dovodi do poboljšanja mehaničkih svojstava jer one imaju veću specifičnu površinu i time doprinose boljem kontaktu između matrice i punila te povećanju adhezije. No, nedostatak je taj što su sitnije čestice sklonije stvaranju aglomerata, što naposljetku rezultira strukturom manje homogenosti kao i smanjenjem krutosti i savojne žilavosti materijala.²²

2.6.2. Nanopunila i nanokompoziti

Nanopunila su dodaci za polimerne materijale i proizvode koji imaju barem jednu dimenziju u rasponu od 1 – 100 nm.

Nanopunila se prema svojim dimenzijama mogu podijeliti u tri osnovne skupine: nanočestice, nanocijevi i nanoslojeve (slika 26). Kod nanočestica sve tri dimenzije su podjednake i primjer takvog materijala je silika. Nanocijevi podrazumijevaju izdužene strukture kod kojih su dvije dimenzije puno manje u odnosu na treću i takve su primjerice ugljikove nanocijevi. Čestice kod kojih samo jedna dimenzija pripada nanometarskoj skali su nanoslojevi i primjer za to je glina (slojeviti silikati).^{23,24}



Slika 26: Različite vrste nanomaterijala²⁵

Nanopunila se sve češće koriste za modifikaciju polimernih tvari, ponajviše zato što su, zbog svojih malih dimenzija, dobro mješljivi s polimernom matricom. Takvi sustavi polimer/nanopunilo nazivaju se polimerni nanokompoziti i posljednjih se desetljeća sve češće istražuju njihove potencijalne primjene. U pravilu, polimerni materijali u koje su dodana nanopunila pokazuju brojna poboljšanja u odnosu na materijale obogaćene punilima većih dimenzija. Primjerice, nanokompoziti mogu imati veću optičku prozirnost u odnosu na kompozite, bolja mehanička svojstva, manju propusnost prema plinovima i vodi, bolju termičku i UV stabilnost, veću kemijsku otpornost, bolju električnu i toplinsku vodljivost itd.²⁶

2.6.2.1. Utjecaj nanočestica na morfologiju nemješljivih polimernih mješavina

Brojna su istraživanja pokazala da se dodatkom male količine nanopunila može na vrlo učinkovit način mijenjati morfologija nemješljivih polimernih mješavina koja može imati veliki utjecaj na ostala svojstva tih sustava, ponajviše na mehanička svojstva.

Neki od zaključaka provedenih istraživanja su sljedeći:

- nanopunila mogu potaknuti morfološko okrupnjavanje (proces povećanja faznih domena)
- dodatak nanopunila može uzrokovati nastajanje nesferičnih polimernih domena
- nanopunila također mogu potaknuti nastanak ko-kontinuirane mikrostrukture
- jedna od prednosti korištenja nanopunila je i njihova mogućnost stvaranja stabilne morfologije mješavina u stanju mirovanja kao i u uvjetima tečenja²⁷

Utjecaj nanopunila na morfološko okrupnjavanje, oblik polimernih domena i nastanak ko-kontinuirane mikrostrukture podosta ovisi o smještaju nanopunila, odnosno nalazi li se ono na granici faza ili se preferirano smješta u jednu od nastalih faza.

Upravo je zbog svega navedenog, sve učestaliji trend korištenja nanopunila kao alata za dobivanje željene mikrostrukture, a samim time i željenih konačnih svojstava materijala koji imaju višefaznu morfologiju.²⁷

2.6.2.2. Nanopunilo – titanijev dioksid (TiO₂)

Kao nanopunila za polimerne mješavine često se koriste metalni oksidi, a jedan od takvih je i titanijev dioksid (slika 27).



Slika 27: Titanijev dioksid²⁸

Titanijev dioksid javlja se u tri kristalne modifikacije: mineral rutil (tetragonska struktura), mineral anatas (tetragonska struktura) i mineral brukit (romboedarska struktura).²⁸ Rutil i anatas proizvode se industrijskim putem sulfatnim i kloridnim procesom te se potom koriste kao pigmenti i kao katalizatori.

Spomenuti sulfatni proces temelji se na raspadu ilmenita, najznačajnije rude titanija, djelovanjem koncentrirane sumporne kiseline. U slučaju kloridnog procesa, kloriraju se rude ilmenit i leukoksen, prirodni i sintetizirani rutil te anatas.²⁹

Osim kao punilo za polimerne materijale, TiO_2 se koristi i za razne druge svrhe. Zbog svoje velike pokrivne moći, koristi se kao bijela boja (titanijevo bjelilo), zbog svoje netoksičnosti dio je mnogih kozmetičkih proizvoda, a koristi se također i u farmaceutskoj industriji, pa čak i u prehrambenoj industriji kao umjetno bojilo za hranu.²⁸

Nadalje, važna je i primjena TiO_2 u fotokatalizi. U usporedbi s drugim poluvodičima koji se također koriste u procesu fotokatalize (ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS), titanijev dioksid se smatra najdjelotvornijim fotokatalizatorom. Kao takav, koristi se u procesima pročišćivanja vode i zraka, za razgradnju organskih onečišćivala te za uklanjanje mikroorganizama kao što su bakterije i virusi.³⁰

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Polilaktid (PLA)

U ovom radu korišten je polilaktid proizvođača *NatureWorks LLC*, USA naziva Ingeo™ Biopolymer 3251D. Prema podacima proizvođača gustoća polimera je

1,210 – 1,430 g/cm³, 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 PE-LD naziva DOW™ LDPE 780E proizvođača *The Dow Chemical Company*. U podacima proizvođača navedeno je kako je gustoća polimera 0,926 g/cm³, staklište je na -125 °C, a talište između 112 i 113 °C. Polimer također dolazi u obliku granula.

3.1.3. Polietilen visoke gustoće (PE-HD)

Osim polietilena niske gustoće (PE-LD), za pripravu mješavina korišten je i polietilen visoke gustoće (PE-HD) naziva 2004 TN 52 proizvođača *Total Petrochemicals*. Gustoća je, prema podacima proizvođača 0,952 g/cm³, a talište na 131 °C. Polimer dolazi u obliku granula.

3.1.4. Nanopunila

3.1.4.1. Praškasti titanijev dioksid (TiO₂) – P25

Za pripremu punjenih polimernih mješavina korišteno je nanopunilo praškasti titanijev dioksid proizvođača *Evonik Resource Efficiency GmbH* naziva AEROXIDE® TiO₂ P25. Prema podacima proizvođača, nasipna gustoća nanopunila je ca. 130 g/l, a specifična površina 50 ± 15 m²/g. Maseni omjer dviju prisutnih kristalnih modifikacija TiO₂, odnosno anatasa i rutila je otprilike 80/20.

3.1.4.2. Granulirani titanijev dioksid (TiO₂) – P25/20

Korišten je također granulirani titanijev dioksid proizvođača *Evonik Resource Efficiency GmbH* naziva VP AEROPERL® P25/20. U podacima proizvođača navedeno je kako je nasipna gustoća nanopunila ca. 700 g/l. Prosječna veličina čestica je 20 µm.

3.1.4.3. Praškasti titanijev dioksid (TiO₂) –PC500

Treće korišteno nanopunilo je praškasti titanijev dioksid proizvođača *Millennium Inorganic Chemicals* naziva CristalACTiV™ PC500. Prema podacima proizvođača, specifična površina iznosi 335 m²/g, maseni udio TiO₂ je 83,4 %, a maseni udio anatasa je ≥ 99,5 %.

3.2. Priprava inicijalnih mješavina

Inicijalne mješavine pripravljene su ekstruzijom u dvopužnom ekstruderu Rondol prikazanom slikom 28. Masa svakog uzorka bila je 150 g, a maseni omjeri pripremljenih mješavina prikazani su u tablici 2.

Tablica 2: Maseni sastavi inicijalnih mješavina

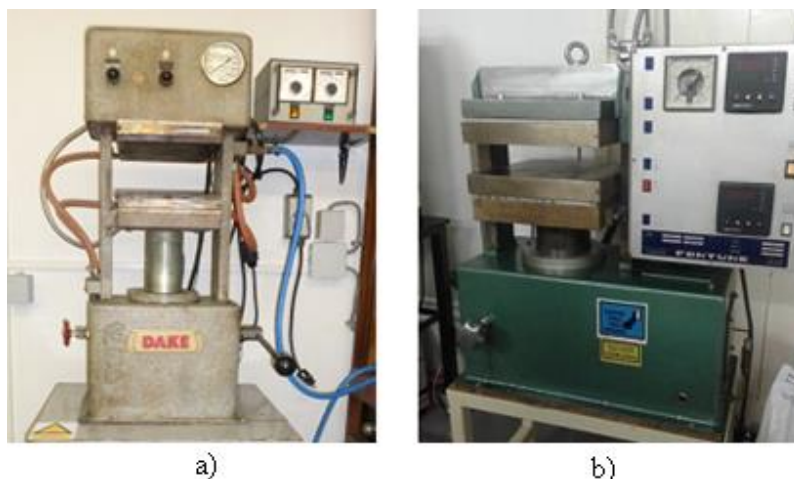
| PLA, % | PE-LD, % | PE-HD, % |
|--------|----------|----------|
| 100 | 0 | - |
| 90 | 10 | - |
| 90 | - | 10 |
| 0 | 100 | - |
| 0 | - | 100 |

Prilikom ekstrudiranja temperatura zone hranilice bila je 160 °C, a temperatura u ostalim zonama 180 °C. Svi su uzorci pripremljeni pri brzini miješanja 50 okretaja u minuti.



Slika 28: Ekstruder Rondol

Nakon ekstruzije, uzorci su usitnjeni na granulatoru te su kasnije prešani na hidrauličkim prešama prikazanim slikom 29. Uzorci su prešani na temperaturi 190 °C uz predgrijavanje 3 – 4 minute te 5-minutno prešanje u Dake preši prikazanoj slikom 29 a. Tlak prešanja bio je 11 MPa. Uzorci su zatim ohlađeni do sobne temperature u Fontijne preši prikazanoj slikom 29 b.



Slika 29. Hidrauličke preše; a) Dake preša, b) Fontijne preša

Prešanjem na prikazanim hidrauličkim prešama pripremljena su ispitna tijela za daljnja ispitivanja, odnosno za ispitivanje mehaničkih i toplinskih svojstava te morfologije i za snimanje FTIR spektra.

3.3. Priprava punjenih mješavina

Punjene mješavine također su pripremljene ekstruzijom na prethodno opisan način, te pri istim uvjetima kao i inicijalne mješavine, odnosno pri temperaturi 180 °C u svim zonama ekstrudera, osim zone hranilice gdje je temperatura bila 160 °C te pri brzini miješanja 50 okretaja u minuti. Korištena su tri različita nanopunila opisana u poglavlju 3.1.4., a sastavi punjenih mješavina prikazani su u tablicama 3-6.

Tlak na dizi je prilikom pripreme mješavina PLA/punilo, PLA/PELD/punilo i PE-LD/punilo bio između 20 i 30 bar, dok je za one u kojima je korišten PE-HD tlak bio nešto viši, odnosno 50 – 60 bar. Slično vrijedi i za okretni moment koji je u slučaju PLA, PE-LD i mješavina PLA s PE-LD bio između 20 i 40 % maksimalnog, a za PLA/PE-HD/punilo i PE-HD/punilo 40 – 60 % maksimalnog tlaka.

Tablica 3: Maseni sastavi mješavina punjenih s 5 % TiO₂ – P25

| Uzorci PLA/PE-LD i PLA/PE-HD + 5 % TiO₂ P25 | PLA, % | PE-LD, % | PE-HD, % | TiO₂– P25, % |
|---|---------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|
| PLA 100/0 | 95,0 | - | - | 5,0 |
| PLA/PE-LD 90/10 | 85,5 | 9,5 | - | 5,0 |
| PLA/PE-HD 90/10 | 85,5 | - | 9,5 | 5,0 |
| PE-LD 0/100 | 0,0 | 95,0 | - | 5,0 |
| PE-HD 0/100 | 0,0 | - | 95,0 | 5,0 |

Tablica 4: Maseni sastavi mješavina punjenih s 5 % TiO₂ – P25/20

| Uzorci PLA/PE-LD i PLA/PE-HD + 5 % TiO₂ P25/20 | PLA, % | PE-LD, % | PE-HD, % | TiO₂– P25/20, % |
|--|---------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|
| PLA 100/0 | 95,0 | - | - | 5,0 |
| PLA/PE-LD 90/10 | 85,5 | 9,5 | - | 5,0 |
| PLA/PE-HD 90/10 | 85,5 | - | 9,5 | 5,0 |
| PE-LD 0/100 | 0,0 | 95,0 | - | 5,0 |
| PE-HD 0/100 | 0,0 | - | 95,0 | 5,0 |

Tablica 5: Maseni sastavi mješavina punjenih s 5 % TiO₂ – PC500

| Uzorci PLA/PE-LD i PLA/PE-HD + 5 % TiO₂ PC500 | PLA, % | PE-LD, % | PE-HD, % | TiO₂ - PC500, % |
|---|---------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|
| PLA 100/0 | 95,0 | - | - | 5,0 |
| PLA/PE-LD 90/10 | 85,5 | 9,5 | - | 5,0 |
| PLA/PE-HD 90/10 | 85,5 | - | 9,5 | 5,0 |
| PE-LD 0/100 | 0,0 | 95,0 | - | 5,0 |
| PE-HD 0/100 | 0,0 | - | 95,0 | 5,0 |

Tablica 6: Maseni sastavi mješavina punjenih s 10 % TiO₂ – PC500

| Uzorci PLA/PE-LD i PLA/PE-HD + 10 % TiO₂ PC500 | PLA, % | PE-LD, % | PE-HD, % | TiO₂ - PC500, % |
|--|---------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|
| PLA 100/0 | 90,0 | - | - | 10,0 |
| PLA/PE-LD 90/10 | 81,0 | 9,0 | - | 10,0 |
| PLA/PE-HD 90/10 | 81,0 | - | 9,0 | 10,0 |
| PE-LD 0/100 | 0,0 | 90,0 | - | 10,0 |

| | | | | |
|-------------|-----|---|------|------|
| PE-HD 0/100 | 0,0 | - | 90,0 | 10,0 |
|-------------|-----|---|------|------|

3.4. Karakterizacija

Nakon što su pripremljeni svi uzorci, napravljena je njihova karakterizacija. Određena su mehanička svojstva svih uzoraka te toplinska svojstva, morfologija i FTIR spektar za odabrane uzorke. Uzorci su podvrgnuti rasteznom ispitivanju i ispitivanju udarne žilavosti po Izodu prema normi ISO 180-2000.³¹ Na odabranim je uzorcima također provedena analiza na razlikovnom pretražnom kalorimetru, ispitivanje morfologije pretražnim elektronskim mikroskopom te analiza FTIR spektroskopijom.

3.4.1. Razlikovna pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva pripremljenih uzoraka ispitana su uz pomoć razlikovne pretražne kalorimetrije (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC) na uređaju Mettler Toledo DSC 823e koji je prikazan na slici 30. Ispitivanja su provedena u inertnoj struji dušika protoka 50 ml/min. Napravljena su 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.

Režim zagrijavanja i hlađenja bio je sljedeći:

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



Slika 30: Razlikovni pretražni kalorimetar

Nakon provedenog ispitivanja, analizirani su termogrami drugog zagrijavanja te su određene vrijednosti za staklište (T_g), temperature hladne kristalizacije (T_{cc1} i T_{cc2}) i temperaturu taljenja (T_m). Određene su također i vrijednosti entalpija hladne kristalizacije (ΔH_{cc1} i ΔH_{cc2}) i taljenja (ΔH_m).

3.4.2. Rastezno ispitivanje

Rastezno ispitivanje provedeno je na mehaničkoj kidalici Zwick 1445 (slika 31) pri brzini istezanja od 10 mm/min i razmaku čeljusti 50 mm. Prije samog ispitivanja uzorci su izrezani na epruvete širine oko 1 cm te je mikrometarskim vijkom izmjerena njihova debljina koja je iznosila oko 1 mm za sve uzorke.

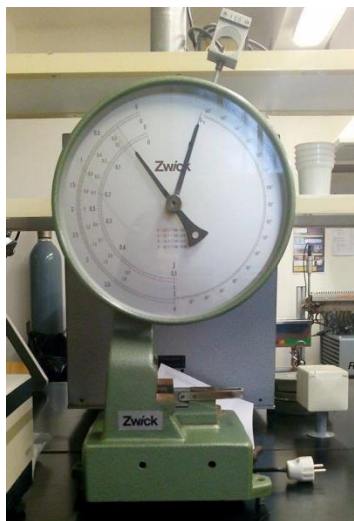
Kao rezultati ovog ispitivanja dobivene su vrijednosti za Youngov modul (E), prekidnu čvrstoću (σ_b), prekidno istezanje (ε_b), rad loma (W) te za naprezanje (σ_y) i istezanje kod popuštanja (ε_y).



Slika 31: Mehanička kidalica

3.4.3. Ispitivanje udarne žilavosti po Izodu

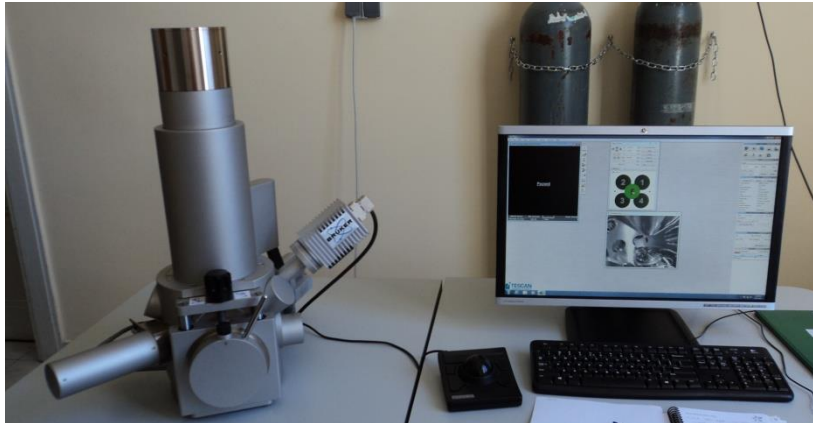
Udarne žilavosti svih uzoraka određena je na uređaju za ispitivanje udarne žilavosti koji je prikazan na slici 32.



Slika 32: Uređaj za ispitivanje udarne žilavosti

3.4.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Površina loma odabranih uzoraka ispitana je pretražnim elektronskim mikroskopom (engl. *Scanning electron microscope*, SEM) VEGA 3 SEM proizvođača Tescan koji je prikazan na slici 33. Prije samog ispitivanja uzorci su napareni zlatom kako bi im se povećala električna vodljivost.



Slika 33: Pretražni elektronski mikroskop

3.4.5. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

Čisti uzorci (PLA, PE-LD i PE-HD) analizirani su i uz pomoć infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama (FTIR) na FTIR spektrofotometru (slika 34).

Korištena je tehnika prigušene totalne refleksije (engl. *Attenuated total reflection*, ATR). Kod ove tehnike uzorak se stavlja u bliski kontakt s prizmom izrađenom od materijala koji ima visoki indeks loma (Ge, Si), a infracrveno zračenje se reflektira od međupovršine prizma/uzorak. ATR tehnika koristi se za karakterizaciju područja površine polimera.³²

Kao rezultat dobiveni su FTIR spektri uzoraka s karakterističnim signalima za pojedini materijal.



Slika 34: FTIR spektrofotometar

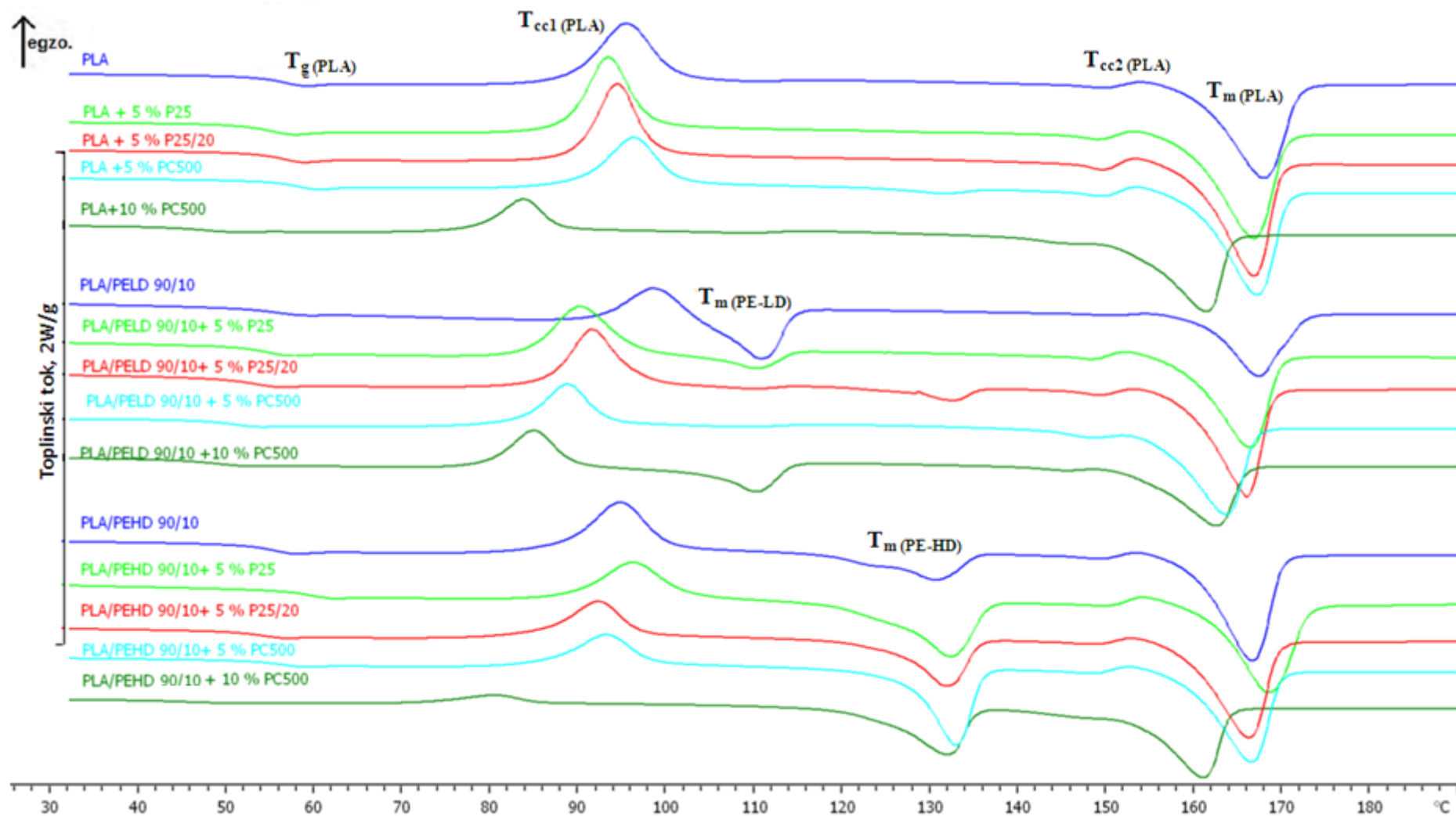
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Toplinska svojstva mješavina

Toplinska svojstva čistog PLA, pripremljenih polimernih mješavina PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10 kao i njihovih nanokompozita određena su pomoću razlikovne pretražne kalorimetrije. Analizirani su termogrami drugog zagrijavanja iz kojih su dobivene vrijednosti za temperaturu staklastog prijelaza (T_g), taljenja (T_m) i hladne kristalizacije (T_{cc1} i T_{cc2}), te su također određene i vrijednosti za entalpije hladne kristalizacije (ΔH_{cc1} i ΔH_{cc2}) i entalpiju taljenja (ΔH_m).

Rezultati provedenih analiza nalaze se u tablicama 7-9. Na slici 35 su prikazani DSC termogrami drugog zagrijavanja čistog PLA i PLA s dodatkom nanopunila te nepunjenih mješavina PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10 i mješavina s dodatkom nanopunila. Iz prikazanih termograma određene su navedene vrijednosti za toplinska svojstva. Na slici 35 su također naznačeni karakteristični toplinski prijelazi i temperature pri kojima do njih dolazi.

Određen je i stupanj kristalnosti PLA korištenjem jednadžbe (3) koja u obzir uzima samo toplinu taljenja $\Delta H_{f,s}$, a proračun stupnja kristalnosti napravljen je samo radi usporedbe utjecaja korištenih nanopunila. Naime, na slici 35 je vidljivo da dolazi do preklapanja signala za taljenje PLA ($T_{m,PLA}$) i za hladnu kristalizaciju (T_{cc2}) iz kojih se prema jednadžbi (2) računa stupanj kristalnosti. Zbog nemogućnosti razdvajanja tih signala, vrijednosti entalpija za taljenje PLA ($\Delta H_{m,PLA}$) i za hladnu kristalizaciju (ΔH_{cc2}) temelje se najviše na procjeni prilikom analiziranja, pa stoga nema smisla uzimati te vrijednosti za proračun stupnja kristalnosti.



Slika 35: DSC termogrami drugog zagrijavanja čistog PLA i PLA s dodatkom nanopunila te nepunjenih mješavina PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10 i mješavina s dodatkom nanopunila

Tablica 7: Toplinske karakteristike čistog PLA bez punila i s dodatkom nanopunila TiO₂ različitih karakteristika

| Uzorak | Staklište | Hladna kristalizacija | | | | Taljenje PLA | | Stupanj kristalnosti* | |
|---------------------------------|-----------|-----------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|--------------------|----------------------------|-----------------|
| | | T_g (°C) | T_{cc1} (°C) | ΔH_{cc1} (J/g) | T_{cc2} (°C) | ΔH_{cc2} (J/g) | T_{mPLA} (°C) | ΔH_{mPLA} (J/g) | χ_c (%) |
| PLA | | | | | | | | | |
| bez punila | 55,3 | 95,7 | 27,02 | 153,8 | 3,24 | 167,1 | 35,45 | 37,9 | |
| + 5 % TiO ₂ , P25 | 55,4 | 93,6 | 27,02 | 153,3 | 0,64 | 167,0 | 45,10 | 50,7 | |
| + 5 % TiO ₂ , P25/20 | 55,4 | 94,6 | 27,76 | 149,8 | 0,99 | 167,0 | 43,25 | 48,6 | |
| +5 % TiO ₂ , PC500 | 58,6 | 96,4 | 22,05 | 153,4 | 1,30 | 167,3 | 40,85 | 45,9 | |
| + 10 % TiO ₂ , PC500 | 48,7 | 83,9 | 12,21 | 144,6 | 0,42 | 161,4 | 27,34 | 30,8 | |

*Stupanj kristalnosti u mješavini, χ_c izračunava se prema jednadžbi¹⁶:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_{f,s}}{\Delta H_{f,PLA}(1 - W)} \cdot 100, \quad (3)$$

gdje je $\Delta H_{f,s}$ entalpija taljenja uzorka ($\Delta H_{m,PLA}$), $\Delta H_{f,PLA}$ odgovara entalpiji 100% kristalnog uzorka PLA (93,1 J/g)¹⁵, $(1 - W)$ je udio frakcije PLA u uzorku, a W je maseni udio ostalih komponenata u mješavini¹⁷

Tablica 8: Toplinske karakteristike mješavine PLA/PE-LD 90/10 bez punila i s dodatkom nanopunila TiO₂ različitih karakteristika

| Uzorak | Staklište | Hladna kristalizacija | | | | Taljenje PELD | | Taljenje PLA | | Stupanj kristalnosti |
|---------------------------------|-----------|-----------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------|--------------------|----------------------|
| | | 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) | |
| PLA/PE-LD 90/10 | | | | | | | | | | |
| bez punila | 55,2 | 98,6 | 15,07 | 154,5 | 0,17 | 111,0 | 13,55 | 167,5 | 25,48 | 30,3 |
| + 5 % TiO ₂ , P25 | 56,5 | 90,3 | 23,92 | 148,5 | 1,15 | 110,3 | 4,03 | 166,5 | 40,95 | 51,2 |
| + 5 % TiO ₂ , P25/20 | 55,4 | 91,8 | 22,83 | 153,4 | 0,22 | 132,8 | 3,18 | 166,1 | 40,45 | 50,5 |
| +5 % TiO ₂ , PC500 | 50,5 | 88,9 | 16,90 | 152,0 | 0,56 | 109,8 | 0,81 | 163,8 | 30,83 | 38,5 |
| + 10 % TiO ₂ , PC500 | 48,6 | 85,1 | 15,09 | 152,6 | 0,81 | 110,3 | 9,70 | 162,8 | 23,37 | 30,8 |

Tablica 9: Toplinske karakteristike mješavine PLA/PE-HD 90/10 bez punila i s dodatkom nanopunila TiO₂ različitih karakteristika

| Uzorak | Staklište | | Hladna kristalizacija | | | Taljenje PEHD | | Taljenje PLA | | Stupanj kristalnosti |
|---------------------------------|---------------|-------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------|--------------------|----------------------------|----------------------|
| | 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) | |
| PLA/PE-HD 90/10 | | | | | | | | | | |
| bez punila | 56,7 | 94,8 | 21,31 | 153,5 | 0,22 | 130,8 | 7,21 | 166,8 | 43,49 | 51,6 |
| + 5 % TiO ₂ , P25 | 59,6 | 96,3 | 17,14 | 154,4 | 0,30 | 132,4 | 26,92 | 168,7 | 42,21 | 52,8 |
| + 5 % TiO ₂ , P25/20 | - | 92,3 | 15,63 | 149,0 | 0,40 | 132,1 | 17,55 | 166,3 | 41,12 | 51,4 |
| +5 % TiO ₂ , PC500 | 55,5 | 93,4 | 16,86 | 152,6 | 1,25 | 133,0 | 25,87 | 166,6 | 36,59 | 45,7 |
| + 10 % TiO ₂ , PC500 | 45,7 | 80,6 | 3,91 | 146,4 | 0,42 | 132,1 | 21,92 | 161,1 | 21,50 | 28,4 |

Na DSC termogramu za čisti PLA mogu se uočiti dva egzotermna signala koji odgovaraju kristalizaciji, i to na $T_{cc1} = 95,7 \text{ }^\circ\text{C}$ i $T_{cc2} = 153,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Za dva signala hladne kristalizacije odgovorne su dvije kristalne modifikacije PLA tj. ortorombska (β) i pseudo-ortorombska (α) struktura opisane u radu koji su objavili Hoogsteen i suradnici.³³ Na termogramu čiste PLA komponente se također uočava široki signal koji odgovara taljenju do kojeg dolazi na temperaturi $T_{m,PLA} = 167,1 \text{ }^\circ\text{C}$ te staklište na temperaturi $T_g = 55,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Kristalnost koja je dobivena za čisti PLA iznosi $\chi_c = 37,9 \text{ } \%$.

Dodatak 5 % korištenih nanopunila nema značajan utjecaj na staklište niti na temperature hladne kristalizacije, no dolazi do povećanja stupnja kristalnosti u odnosu na čistu komponentu i maksimalan je u slučaju kada je korišteno nanopunilo komercijalnog naziva P25, odnosno praškasti titanijev dioksid. Porast stupnja kristalnosti posljedica je povećanja sposobnosti rekristalizacije PLA jer se dodatkom nanopunila potiče nukleacija te je omogućeno pravilnije slaganje lanaca polilaktida.³⁴

Slična zapažanja vrijede i za mješavinu PLA/PE-LD 90/10 te za njene nanokompozite uz iznimku dodatka 5 % nanopunila naziva PC500 gdje dolazi do značajnijeg smanjenja staklišta. U ovom slučaju također dolazi do većeg odstupanja temperature taljenja PE-LD za uzorak kojem je dodano 5 % punila naziva P25/20. Dobivena vrijednost tališta je $132,8 \text{ }^\circ\text{C}$ što je velika razlika u odnosu na ostale vrijednosti koje se kreću oko $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Obzirom da je temperatura taljenja PE-LD i prema literaturi oko $112 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁵, možemo pretpostaviti da se kod uzorka za koji je dobivena puno veća vrijednost tališta radi o eksperimentalnoj pogrešci.

Stupanj kristalnosti također je, kao i u prethodnom slučaju, bio maksimalan onda kada je bilo dodano nanopunilo naziva P25 i iznosio je $\chi_c = 51,2 \text{ } \%$. Za nanokompozit u koji je dodano nanopunilo naziva P25/20 dobivena je vrlo slična vrijednost stupnja kristalnosti, odnosno $\chi_c = 50,5 \text{ } \%$.

Kod nepunjene mješavine PLA s PE-HD u masenom omjeru 90/10, kao i za one u koje je dodano 5 % svih korištenih nanopunila, također ne dolazi do velikih promjena što se tiče staklišta te entalpija i temperatura hladne kristalizacije i taljenja.

Kako se staklište mješavina značajno ne mijenja, možemo zaključiti da su PLA i PE-HD nemješljivi pri danom omjeru 90/10 i ovim uvjetima pripreve (temperatura $180 \text{ }^\circ\text{C}$ i brzina miješanja 50 okr/min). Isto vrijedi i za polimernu mješavinu PLA/PE-LD gdje se

također vidi da se staklišta mješavine ne približava vrijednosti T_g za PE-LD, koja prema literaturi iznosi $-125\text{ }^\circ\text{C}$.⁵

Iz tablice 9 može se vidjeti da stupanj kristalnosti nepunjene mješavine PLA/PE-HD iznosi $\chi_c = 51,6\%$ te je ta vrijednost veća od one koju ima čisti PLA ($\chi_c = 37,9\%$). U literaturi se navodi kako je mogući razlog takvog ponašanja kristalizacija izazvana naprezanjem do kojeg dolazi prilikom umješavanja polimera i prešanja uzoraka.³³ Stupanj kristalnosti je i u ovom slučaju maksimalan za mješavinu u koju je dodano nanopunilo P25, a vrlo slična vrijednost se dobiva i kod dodatka nanopunila P25/20.

S dodatkom 5% nanopunila PC500 stupanj kristalnosti se smanjio u odnosu na nepunjenu mješavinu, dok je u prethodna dva slučaja ta vrijednost rasla kada je dodana ova količina svih vrsta nanopunila. Možemo pretpostaviti da je dodatak 5% nanopunila PC500 u slučaju polimerne mješavine PLA/PE-HD uzrokovao reorganizaciju polimernih lanaca u mješavini.³⁵

Dodatak veće količine nanopunila PC500, odnosno 10% uzrokovao je veće promjene toplinskih svojstava svih nanokompozita, za razliku od slučaja kada je dodano 5% bilo kojeg od korištenih nanopunila. Naime, iz tablica 7-9 se može vidjeti značajno smanjenje vrijednosti za temperaturu staklastog prijelaza, zatim za temperaturu hladne kristalizacije T_{cc1} te za temperaturu taljenja PLA, $T_{m,PLA}$.

Promjena staklišta u mješavinama uglavnom je povezana s promjenom pokretljivosti, a u većini polimernih mješavina s kristalnom strukturom, kristalna faza uvjetuje smanjenje pokretljivosti lančanih segmenata.²² Kao posljedica toga, povećava se T_g . Kako je u ovom slučaju dodatkom 10% PC500 došlo do sniženja vrijednosti temperature staklastog prijelaza, možemo zaključiti da kod ovih nanokompozita uslijed smanjenja udjela kristalne faze dolazi do povećanja udjela amorfne faze i veće pokretljivosti polimernih lanaca u amorfnoj fazi.

Stupanj kristalnosti je također minimalan kada je dodana ova količina nanopunila čistoj komponenti PLA kao i mješavinama PLA/PE-LD i PLA/PE-HD. Općenito vrijedi da prisutnost nemješljivih i amornih polimera dovodi do stvaranja manjih kristala i smanjenja ukupne kristalnosti.²² Može se stoga pretpostaviti da je dodatak ove količine nanopunila PC500 uzrokovao razaranje kristalne strukture polaznih komponenata te da je došlo do povećanja njihove amornosti. Također, nanopunilo dodano u većoj količini moglo je

onemogućiti međusobne interakcije među komponentama u mješavini i smanjiti njihovu mješljivost.

4.2. Mehanička svojstva mješavina

Mehanička svojstva svih pripremljenih uzoraka određena su rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici te na uređaju za mjerenje žilavosti po Izodu kojim je određen udarni rad loma. Rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici dobivene su vrijednosti za Youngov modul, prekidnu čvrstoću, prekidno istezanje te za rad loma. Dobiveni rezultati nalaze se u tablicama 10-14, dok je usporedba dobivenih rezultata prikazana na slikama 35-44.

Cilj je bio pokušati dobiti materijale s visokom vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada loma, dok za vrijednost Youngovog modula nije definirano posebno pravilo. Iako konačna primjena pojedinog materijala može zahtijevati potpuno drukčije prioritete (npr. vrijednost modula može biti vrlo važna, dok su vrijednosti čvrstoće i istezanja od male važnosti), ovdje su odabrani ovi kriteriji.

Na temelju tih unaprijed postavljenih kriterija napravljena je analiza mehaničkih svojstava te su, sukladno njima, mehanička svojstva proglašena boljima ili lošijima u odnosu na čiste komponente ili sustave bez dodatka punila.

Tablica 10: Mehanička svojstva PLA bez punila i PLA s dodatkom nanopunila

| Uzorak PLA | Youngov modul, E (MPa) | Naprezanje kod popuštanja, σ_y (MPa) | Istezanje kod popuštanja, ε_y (%) | Naprezanje kod loma, σ_b (MPa) | Istezanje kod loma, ε_b (%) | Rad loma, W (Nm) | Udarni rad loma po Izodu, a_{iu} (J/mm ²) |
|--------------------------------|------------------------|---|---|---------------------------------------|---|------------------|---|
| bez punila | 1538,4 | - | - | 53,8 ± 4,8 | 4,0 ± 0,2 | 0,54 ± 0,10 | 44,47 ± 4,62 |
| +5 % TiO ₂ , P25 | 1345,8 | - | - | 38,0 ± 5,4 | 2,9 ± 0,5 | 0,29 ± 0,08 | 9,93 ± 2,01 |
| +5 % TiO ₂ , P25/20 | 1336,1 | - | - | 39,5 ± 6,2 | 3,0 ± 0,4 | 0,28 ± 0,10 | 10,44 ± 1,13 |
| +5 % TiO ₂ , PC500 | 1320,0 | - | - | 22,0 ± 3,2 | 1,8 ± 0,3 | 0,08 ± 0,02 | 4,51 ± 3,45 |
| +10 % TiO ₂ , PC500 | 1420,4 | - | - | 17,2 ± 3,3 | 1,3 ± 0,2 | 0,05 ± 0,02 | 27,4 ± 1,99 |

Tablica 11: Mehanička svojstva PE-LD bez punila i PE-LD s dodatkom nanopunila

| Uzorak PE-LD | Youngov modul, E (MPa) | Naprezanje kod popuštanja, σ_y (MPa) | Istezanje kod popuštanja, ε_y (%) | Naprezanje kod loma, σ_b (MPa) | Istezanje kod loma, ε_b (%) | Rad loma, W (Nm) | Udarni rad loma po Izodu, a_{iu} (J/mm ²) |
|--------------------------------|------------------------|---|---|---------------------------------------|---|------------------|---|
| bez punila | 154,6 | 9,2 ± 0,1 | 20,2 ± 2,1 | 9,4 ± 0,1 | 41,3 ± 1,8 | 4,73 ± 1,43 | (N) |
| +5 % TiO ₂ , P25 | 163,3 | 9,4 ± 0,1 | 40,3 ± 5,6 | 9,4 ± 0,1 | 46,3 ± 2,3 | 1,61 ± 0,14 | (N) |
| +5 % TiO ₂ , P25/20 | 410,1 | 6,5 ± 1,1 | 7,2 ± 1,9 | 4,4 ± 2,4 | 9,4 ± 4,0 | 0,17 ± 0,09 | (N) |
| +5 % TiO ₂ , PC500 | 289,1 | 8,8 ± 0,1 | 18,8 ± 1,9 | 8,7 ± 0,3 | 20,9 ± 5,9 | 0,67 ± 0,21 | (N) |
| +10 % TiO ₂ , PC500 | 302,4 | 9,7 ± 0,2 | 36,6 ± 1,1 | 9,7 ± 0,2 | 41,1 ± 1,2 | 1,57 ± 0,13 | (N) |

Tablica 12: Mehanička svojstva PE-HD bez punila i PE-HD s dodatkom nanopunila

| Uzorak PE-HD | Youngov modul, E (MPa) | Naprezanje kod popuštanja, σ_y (MPa) | Istezanje kod popuštanja, ε_y (%) | Naprezanje kod loma, σ_b (MPa) | Istezanje kod loma, ε_b (%) | Rad loma, W (Nm) | Udarni rad loma po Izodu, a_{iu} (J/mm ²) |
|-----------------------------|------------------------|---|---|---------------------------------------|---|------------------|---|
| bez punila | 531,1 | 25,4 ± 0,5 | 9,6 ± 0,4 | 25,3 ± 0,4 | 1471,4 ± 77,9 | 99,94 ± 3,88 | (N) |
| +5 % TiO ₂ , P25 | 724,0 | 25,4 ± 0,7 | 9,4 ± 0,1 | 23,1 ± 2,8 | 15,3 ± 1,6 | 31,64 ± 7,66 | (N) |

| | | | | | | | |
|--------------------------------|-------|------------|-----------|-------------|------------|--------------|-----|
| +5 % TiO ₂ , P25/20 | 724,9 | 25,7 ± 0,5 | 9,0 ± 0,2 | 21,2 ± 4,1 | 17,8 ± 4,9 | 14,58 ± 8,12 | (N) |
| +5 % TiO ₂ , PC500 | 801,9 | 27,4 ± 0,6 | 8,9 ± 0,2 | 16,2 ± 0,7 | 23,4 ± 6,8 | 15,58 ± 5,10 | (N) |
| +10 % TiO ₂ , PC500 | 816,9 | 25,6 ± 0,5 | 8,3 ± 0,7 | 15,4 ± 12,0 | 12,6 ± 5,6 | 0,82 ± 0,39 | (N) |

Tablica 13: Mehanička svojstva polimerne mješavine PLA/PE-LD 90/10 bez punila i mješavine s dodatkom nanopunila

| Uzorak PLA/PE-LD | Youngov modul, E (MPa) | Naprezanje kod popuštanja, σ_y (MPa) | Istezanje kod popuštanja, ϵ_y (%) | Naprezanje kod loma, σ_b (MPa) | Istezanje kod loma, ϵ_b (%) | Rad loma, W (Nm) | Udarni rad loma po Izodu, a_{IU} (J/mm ²) |
|--------------------------------|------------------------|---|--|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------|---|
| bez punila | 736,1 | - | - | 9,2 ± 2,8 | 1,4 ± 0,3 | 0,05 ± 0,03 | 2,54 ± 1,00 |
| +5 % TiO ₂ , P25 | 1000,0 | - | - | 32,0 ± 2,0 | 3,1 ± 0,4 | 0,24 ± 0,04 | 18,87 ± 10,60 |
| +5 % TiO ₂ , P25/20 | 1136,9 | - | - | 31,1 ± 3,0 | 2,6 ± 0,3 | 0,19 ± 0,04 | 8,90 ± 5,09 |
| +5 % TiO ₂ , PC500 | 1226,6 | - | - | 20,5 ± 2,4 | 2,0 ± 0,3 | 0,10 ± 0,04 | 4,25 ± 2,87 |
| +10 % TiO ₂ , PC500 | 988,6 | - | - | 15,6 ± 1,8 | 1,7 ± 0,1 | 0,06 ± 0,01 | 3,38 ± 1,47 |

Tablica 14: Mehanička svojstva polimerne mješavine PLA/PE-HD 90/10 bez punila i mješavine s dodatkom nanopunila

| Uzorak PLA/PE-HD | Youngov modul, E (MPa) | Naprezanje kod popuštanja, σ_y (MPa) | Istezanje kod popuštanja, ϵ_y (%) | Naprezanje kod loma, σ_b (MPa) | Istezanje kod loma, ϵ_b (%) | Rad loma, W (Nm) | Udarni rad loma po Izodu, a_{IU} (J/mm ²) |
|---------------------------------|------------------------|---|--|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------|---|
| bez punila | 1081,3 | - | - | 33,2 ± 1,9 | 2,8 ± 0,3 | 0,23 ± 0,02 | 33,43 ± 9,49 |
| +5 % TiO ₂ , P25 | 1251,9 | - | - | 28,8 ± 3,5 | 2,7 ± 0,2 | 0,18 ± 0,02 | 14,25 ± 6,02 |
| +5 % TiO ₂ , P25/20 | 1737,6 | - | - | 28,2 ± 1,2 | 2,6 ± 0,1 | 0,16 ± 0,01 | 12,96 ± 6,46 |
| +5 % TiO ₂ , PC500 | 1100,1 | - | - | 21,8 ± 2,8 | 2,0 ± 0,2 | 0,08 ± 0,03 | 7,15 ± 2,35 |
| +10 % TiO ₂ , PC500* | - | - | - | - | - | - | - |

* Uzorak PLA/PE-HD 90/10 s 10 % nanopunila PC500 nije pripremljen za mehanička ispitivanja jer je nakon prešanja ploča bila jako krta te je pucala, pa stoga nisu ispitana mehanička svojstva tog uzorka

Na slici 35 prikazana je usporedba rezultata mehaničkih ispitivanja za uzorke PLA bez punila i s dodatkom punila, i to za Youngov modul, E (a) te za rad loma, W (b).

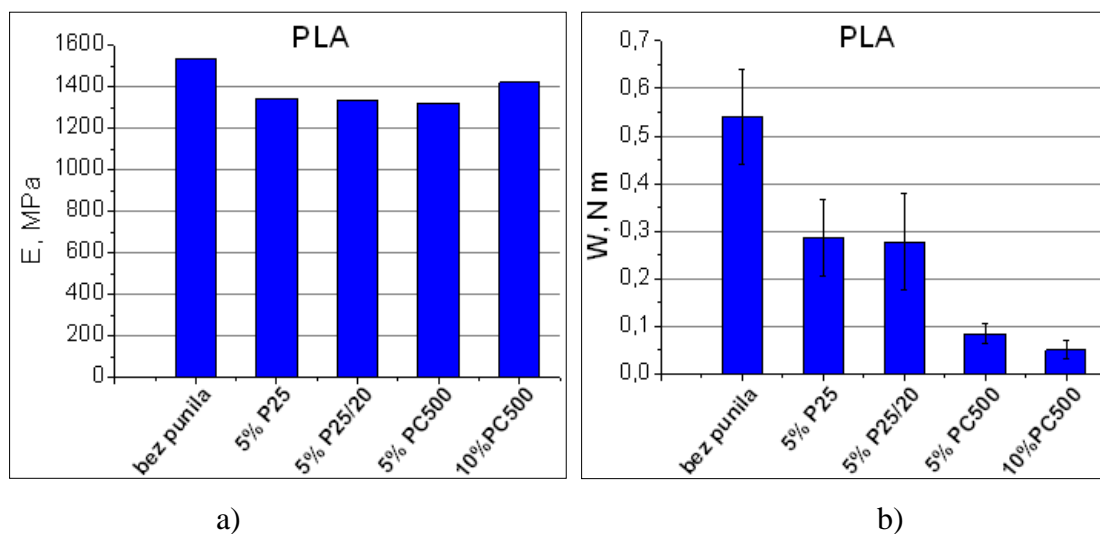
Što se tiče Youngovog modula, iz slike je vidljivo da dodatak svih nanopunila uzrokuje smanjenje njegove vrijednosti u odnosu na čisti polilaktid. Kako je Youngov modul zapravo mjera krutosti materijala⁵ može se zaključiti da dodatak ovdje korištenih nanopunila uzrokuje smanjenje krutosti čiste komponente PLA.

Rad loma čistog PLA (slika 35 b) smanjuje se kada mu se dodaju nanopunila s tim da su vrijednosti za nanokompozite s nanopunilima naziva P25 i P25/20 približno iste, dok dodatak nanopunila PC500 uzrokuje drastično smanjenje rada loma.

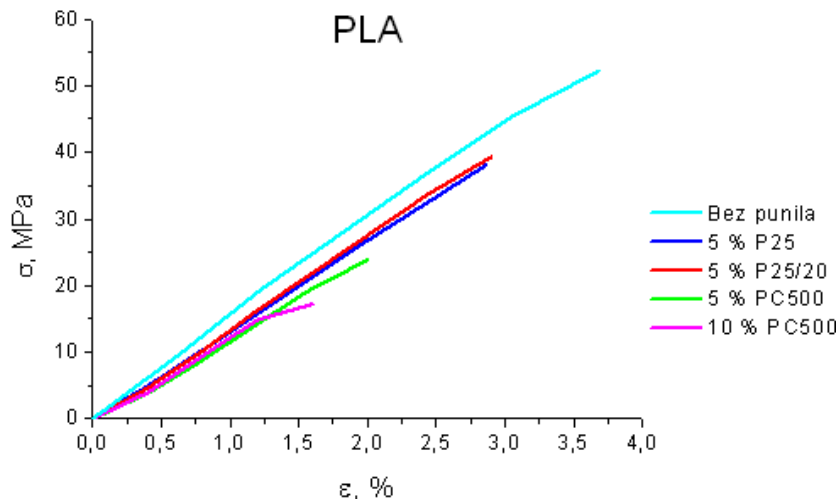
Na slici 36 prikazane su krivulje naprezanje-istezanje za čistu komponentu PLA i pripremljene nanokompozite. Iz slike se vidi da nanopunila smanjuju prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje čiste komponente te da su vrijednosti približno iste u slučaju dodavanja nanopunila naziva P25 i P25/20, dok je smanjenje najveće u slučaju kada se koristi nanopunilo PC500, jednako kao i kod rada loma.

Kao zaključak se može navesti da dodatak ovdje korištenih nanopunila nepovoljno utječe na mehanička svojstva čiste komponente PLA i to najvjerojatnije zbog loše dispergirivosti tih nanopunila što se može dovesti u korelaciju s morfologijom koja je prikazana u nastavku rada.

Nanopunila P25 i P25/20 u ovom slučaju pokazala su se boljima od nanopunila PC500 čiji dodatak rezultira vrlo lošim mehaničkim svojstvima.



Slika 35: Usporedba mehaničkih svojstava čistog PLA i nanokompozita PLA: Youngov modul (a); rad loma (b)



Slika 36: Usporedba krivulja naprezanje-istezanje za čistu komponentu PLA i pripremljene nanokompozite

Što se tiče rezultata mehaničkih ispitivanja za čiste komponente PLA i PE-LD, iz tablice 11 se može vidjeti da je Youngov modul čistog PE-LD $E = 154,6$ MPa, što je puno manja vrijednost u odnosu na Youngov modul polilaktida koji iznosi $E = 1538,4$ MPa.

S druge strane, rad loma PE-LD je puno veći nego što je to slučaj kod čistog PLA te on za PE-LD iznosi $W = 4,73$ N m, a za PLA $W = 0,54$ N m.

Naprezanje kod loma je puno veće za PLA ($\sigma_b = 53,8$ MPa) nego za PE-LD ($\sigma_b = 9,4$ MPa), dok za istežanje kod loma vrijedi obrnuto te je ono $\varepsilon_b = 4,0$ % kod PLA, a za PE-LD iznosi $\varepsilon_b = 41,3$ %.

Takvi rezultati su i očekivani obzirom da PE-LD spada u tvrde i žilave materijale koji imaju srednje vrijednosti Youngovog modula te relativno veliku prekidnu čvrstoću, a PLA je krta i kruti materijal kojeg karakteriziraju velike vrijednosti Youngovog modula i prekidne čvrstoće, te mala prekidna istežanja.⁵

Što se tiče utjecaja nanopunila na čistu komponentu PE-LD, iz slike 37 a je vidljivo da dodatak nanopunila rezultira povećanjem vrijednosti Youngovog modula te da je to povećanje najveće onda kada je dodano 5 % nanopunila P25/20 što znači da ovo nanopunilo povećava krutost PE-LD. Vrijednost najbližija uzorku bez punila postiže se dodavanjem nanopunila P25.

Za rad loma vrijedi upravo suprotno od onoga što se može zaključiti za Youngov modul te se na slici 37 b može vidjeti da dodatak nanopunila uzrokuje pad vrijednosti rada

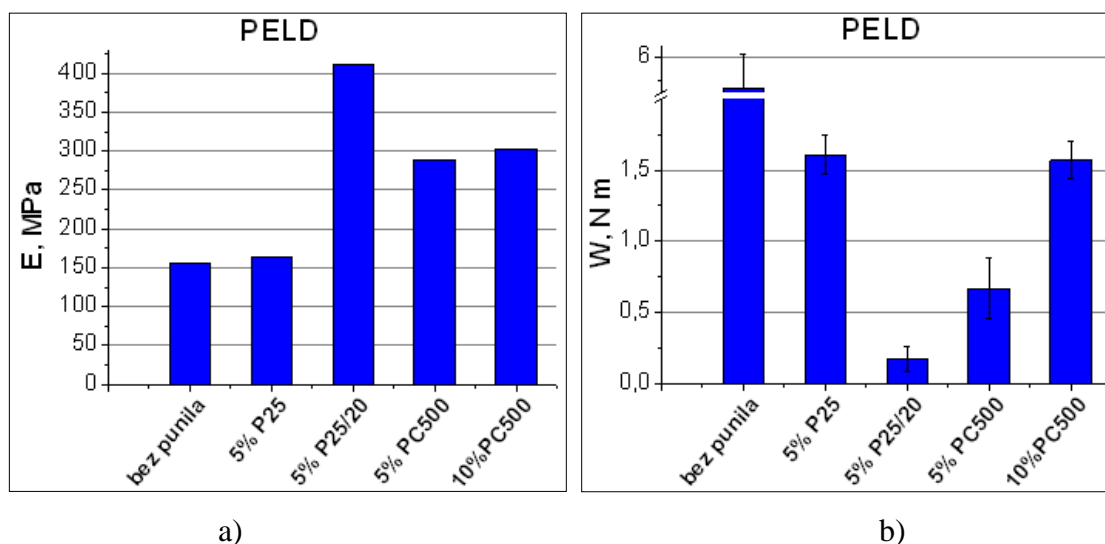
loma PE-LD i da je rad loma najmanji ($W = 0,17 \text{ N m}$) upravo kod dodatka onog nanopunila koje je prouzročilo najveći rast Youngovog modula, odnosno kod nanopunila P25/20. Od nanokompozita, najveću vrijednost rada loma pokazuje onaj koji sadrži 5 % nanopunila P25 ($W = 1,61 \text{ N m}$).

Inicijalno visoka vrijednost prekidnog istežanja čiste komponente PE-LD ($\varepsilon_b = 41,3 \%$) s dodatkom 5 % nanopunila P25 čak se malo i povećala, dok je nakon dodavanja 10 % nanopunila PC500 početna vrijednost ε_b ostala gotovo nepromijenjena, što se može i vidjeti na slici 38. Dodatak 5 % nanopunila P25/20 uzrokovao je u ovom slučaju drastično smanjenje istezljivosti ovog materijala ($\varepsilon_b = 9,4 \%$).

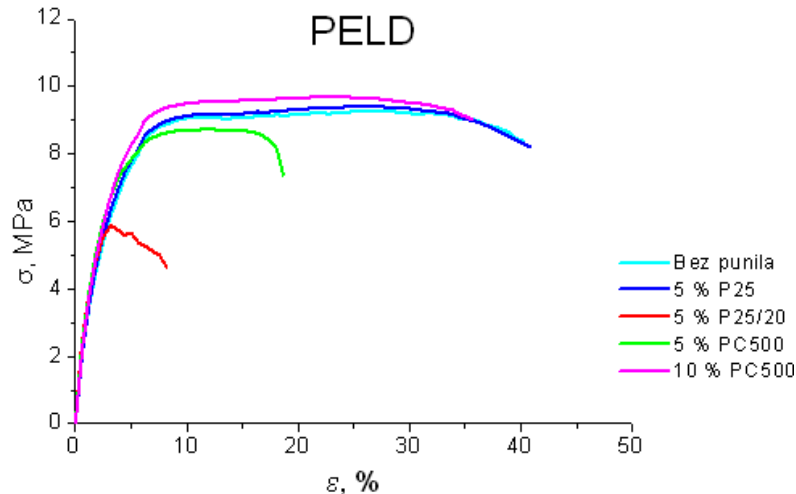
Prekidna čvrstoća mijenjala se slično kao i prekidno istežanje, te je kod nanokompozita bila najveća za uzorak s 10 % PC500 i 5 % P25, a minimalna za uzorak s 5 % nanopunila P25/20.

Iako dodatak svih nanopunila smanjuje žilavost ovog materijala (smanjuje se rad loma), nanopunilo P25 povoljno utječe na sva ostala svojstva, dok se najlošija svojstva dobivaju kod dodatka nanopunila P25/20.

Za pretpostaviti je da je dispergirano punila glavni razlog za ovakvo mehaničko ponašanje nanokompozita te da je nanopunilo P25 dobro dispergirano unutar polimera, dok je kod P25/20 vjerojatno došlo do nastajanja agregata punila koji su uzrokovali pogoršanje mehaničkih svojstava.



Slika 37: Usporedba mehaničkih svojstava čiste komponente PE-LD i nanokompozita PE-LD: Youngov modul (a); rad loma (b)



Slika 38: Usporedba krivulja naprezanje-istezanje za čistu komponentu PE-LD i pripremljene nanokompozite

Tablica 12 sadrži rezultate mehaničkih ispitivanja za PE-HD te za njegove nanokompozite, a na slikama 39 i 40 je prikazana usporedba tih rezultata. Iz tablica 11 i 12 se može vidjeti da se mehanička svojstva PE-HD i PE-LD podosta razlikuju upravo zbog njihove različite strukture. Polietilen visoke gustoće ima linearnu strukturu makromolekula koje su gusto pakirane, pa je iz tog razloga udio kristalne faze veći nego u PE-LD kod kojeg su makromolekule vrlo razgranate i onemogućeno je gusto slaganje lančanih segmenata.⁵

Krutost PE-HD, odnosno Youngov modul ($E = 531,1$ MPa) stoga je veći od Youngovog modula PE-LD ($E = 154,6$ MPa), ali i dalje manji od vrijednosti E za polilaktid ($E = 1538,4$ MPa).

Slično vrijedi i za prekidnu čvrstoću koja je, kada se usporede vrijednosti čistih komponenata PLA, PE-LD i PE-HD, maksimalna za PLA ($\sigma_b = 53,8$ MPa), zatim slijedi PE-HD ($\sigma_b = 25,3$ MPa) te naposljetku PE-LD ($\sigma_b = 9,4$ MPa).

No, kada se usporede rezultati za prekidno istežanje i rad loma ove tri komponente, može se uočiti da PE-HD ima najveće vrijednosti za oba svojstva te one iznose $\epsilon_b = 1471,4$ % i $W = 99,94$ N m. Za polilaktid te su vrijednosti $\epsilon_b = 4,0$ %, $W = 0,54$ N m, a za PE-LD $\epsilon_b = 41,3$ % i $W = 4,73$ N m.

Dodatak polietilena polilaktidu trebao bi, stoga povećati prekidno istežanje tog materijala, kao i rad loma. U ovom radu dodatak PE-LD i PE-HD polilaktidu ipak nije dao takve rezultate, o čemu će biti riječi u daljnjoj raspravi.

Na slici 39 a gdje su prikazane vrijednosti Youngovog modula čistog PE-HD i njegovih nanokompozita, može se vidjeti da te vrijednosti rastu s dodatkom nanopunila, jednako kao i kod PE-LD. Maksimalna vrijednost postiže se dodatkom 10 % nanopunila PC500, dok je Youngov modul nanokompozita koji sadrže 5 % nanopunila P25 i P25/20 gotovo jednak.

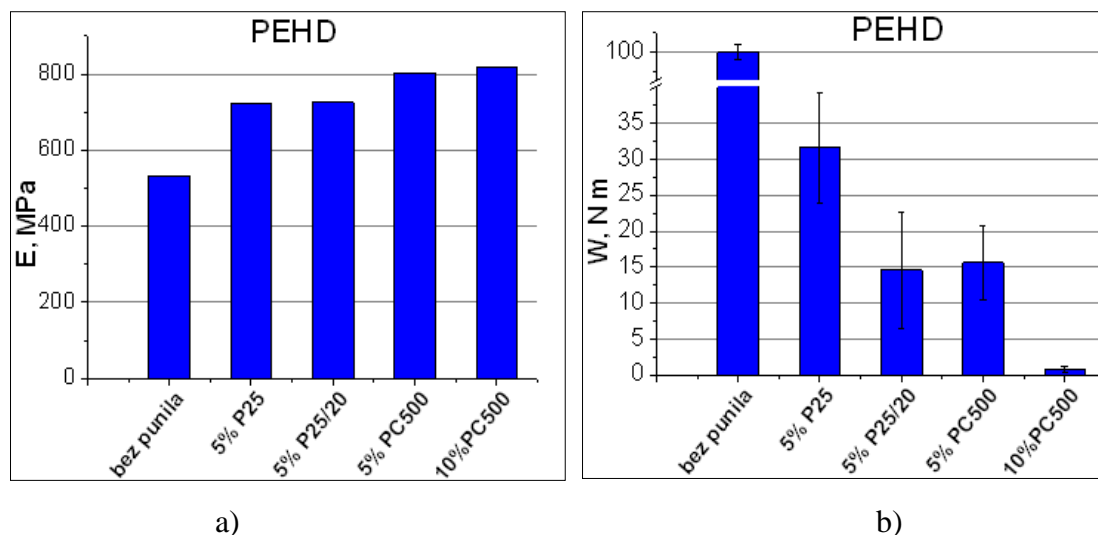
Rad loma i kod PE-HD se smanjuje dodatkom nanopunila, kao što je to bio slučaj i za PE-LD te je i kod ove komponente vrijednost rada loma najveća za onaj nanokompozit u kojeg je dodano 5 % nanopunila P25 ($W = 31,64 \text{ N m}$). Dodatak 10 % nanopunila drastično je smanjio rad loma čiste komponente PE-HD i to na vrijednost $0,82 \text{ N m}$.

Kao što je već spomenuto, prekidno istezanje PE-HD izuzetno je veliko ($\varepsilon_b = 1471,4 \%$), a dodatak nanopunila uvelike smanjuje tu vrijednost (slika 40). Najveće smanjenje početnog prekidnog istezanja uzrokuje dodatak 10 % nanopunila PC500 ($\varepsilon_b = 12,6 \%$), a najmanje 5 % nanopunila P25 ($\varepsilon_b = 23,4 \%$).

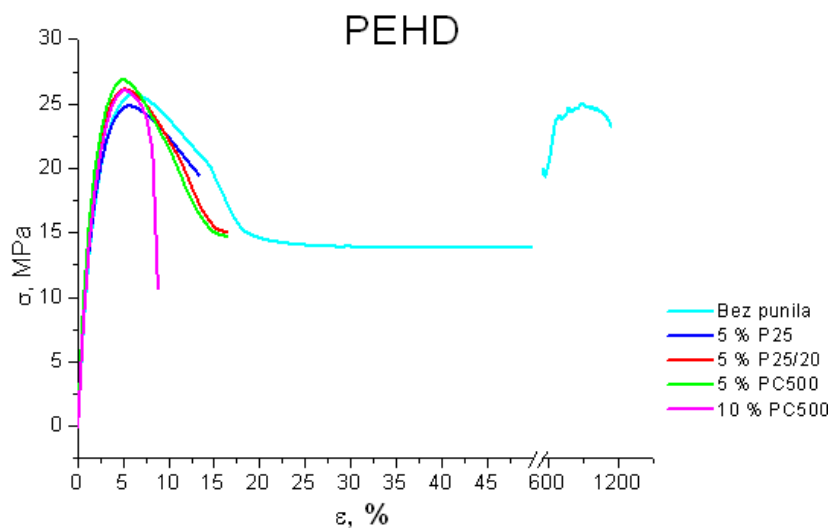
Prekidna čvrstoća također se smanjuje kada se PE-HD dodaju nanopunila, no u znatno manjoj mjeri. Početnu vrijednost σ_b koja iznosi $25,3 \text{ MPa}$ najmanje je smanjio dodatak 5 % nanopunila PC500 ($\sigma_b = 23,1 \text{ MPa}$), a najviše 10 % PC500 ($\sigma_b = 15,4 \text{ MPa}$).

Nanopunila u ovom slučaju povećavaju jedino krutost čistog PE-HD, dok nepovoljno djeluju na sva ostala mehanička svojstva.

Najmanje pogoršanje primijećeno je kod dodatka P25, a najveće onda kada je dodano 10 % nanopunila PC500. Obzirom da dodatak 5 % tog istog punila ne uzrokuje veliko pogoršanje mehaničkih svojstava, možemo pretpostaviti da je količina punila od 10 % vjerojatno prevelika da bi došlo do njegove dobre disperzije, pa iz toga slijedi i lošije mehaničko ponašanje ovog materijala.



Slika 39: Usporedba mehaničkih svojstava čiste komponente PE-HD i nanokompozita PE-HD: Youngov modul (a); rad loma (b)



Slika 40: Usporedba krivulja naprezanje-istezanje za čistu komponentu PE-HD i pripremljene nanokompozite

Sljedeće slike (slika 41 i slika 42) prikazuju rezultate za pripremljenu mješavinu PLA/PE-LD 90/10 u slučaju kada nije dodano nanopunilo te onda kada je u sustavu prisutno određeno nanopunilo.

Kada se usporede vrijednosti mehaničkih svojstava mješavine PLA/PE-LD 90/10 sa svojstvima čistog PLA, može se uočiti da dodatak PE-LD uzrokuje značajno smanjenje krutosti polilaktida obzirom da je vidljivo da se Youngov modul smanjuje s $E = 1538,4$ MPa za čisti PLA na $E = 736,1$ MPa za pripremljenu mješavinu PLA/PE-LD. Isto vrijedi i za rad

loma, odnosno rad loma čistog PLA smanjio se s $W = 0,54 \text{ N m}$ na $W = 0,05 \text{ N m}$ koliko je iznosio kada je polilaktidu dodano 10 % PE-LD. Vrijednosti za naprezanje i istežanje kod loma također su puno manje za mješavinu PLA/PE-LD od onih za čisti PLA.

Pogoršanje mehaničkih svojstava čistog PLA dodatkom 10 % PE-LD rezultat je loših međusobnih interakcija ova dva polimera kao i njihove nemješljivosti. Iz tog se razloga javlja potreba za dodavanjem treće komponente (punila) koja bi trebala poboljšati međusobnu adheziju dviju nemješljivih faza.

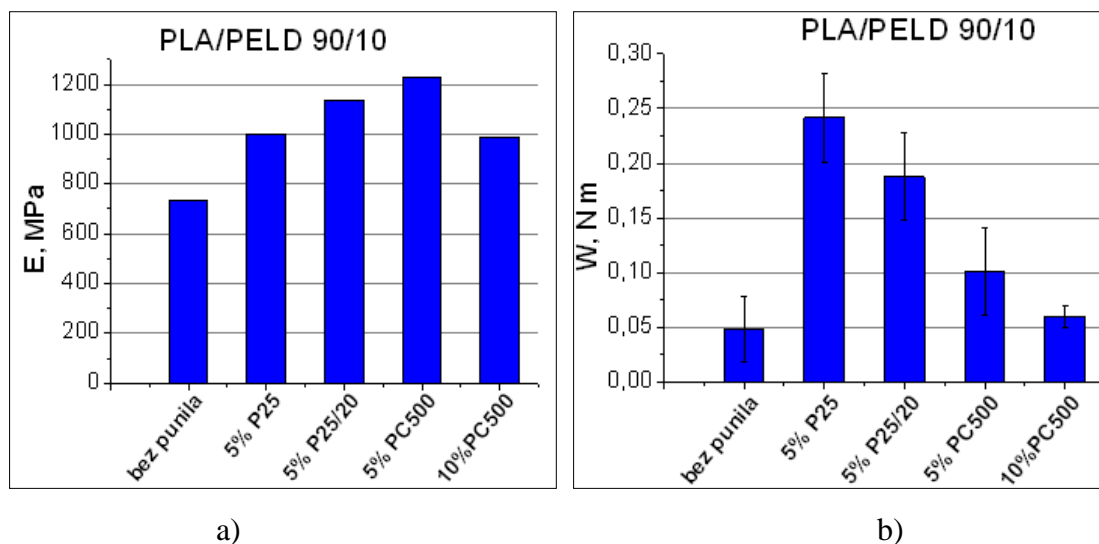
Na temelju rezultata može se uočiti da je dodavanjem punila došlo do poboljšanja mehaničkih svojstava polimerne mješavine kako je i očekivano.

Naime, dodatak nanopunila rezultirao je povećanjem krutosti inicijalne mješavine te je bio maksimalan kada je dodano 5 % nanopunila PC500 ($E = 1226,6 \text{ MPa}$). Kada je dodana veća količina istog nanopunila, odnosno 10 %, vrijednost Youngovog modula se smanjila u odnosu na nanokompozit s 5 % spomenutog nanopunila, no ona je i dalje ostala veća u odnosu na mješavinu bez punila.

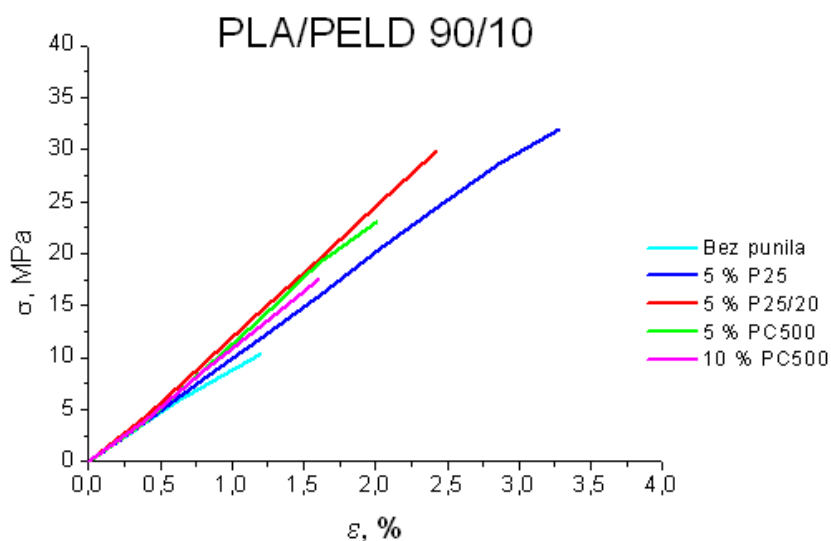
Rad loma se povećao s dodatkom svih nanopunila te je nanopunilo naziva P25 uzrokovalo najveći porast rada loma (s $W = 0,05 \text{ N m}$ na $W = 0,24 \text{ N m}$), odnosno žilavosti mješavine. Ta je vrijednost kod nanokompozita bila najmanja kada je dodano nanopunilo PC500 i to za obje dodane količine (za 5 % i za 10 %).

Iz krivulja naprezanje-istežanje prikazanih na slici 42 može se zaključiti da su vrijednosti za prekidnu čvrstoću, σ_b , kao i za prekidno istežanje, ε_b minimalne za mješavinu bez punila ($\sigma_b = 9,2 \text{ MPa}$ i $\varepsilon_b = 1,4 \%$), dok je dodatak nanopunila uzrokovao povećanje vrijednosti tih svojstava. Najveći porast vidljiv je u slučaju dodavanja 5 % nanopunila P25 ($\sigma_b = 32,0 \text{ MPa}$ i $\varepsilon_b = 3,1 \%$), dok su vrijednosti za 5 % i za 10 % dodanog nanopunila PC500 najbliže onima za mješavinu bez punila.

Dodatak nanopunila nemješljivoj polimernoj mješavini PLA/PE-LD 90/10 doveo je do poboljšanja njezinih mehaničkih svojstava što je u skladu s očekivanjima. Može se stoga zaključiti da su nanopunila djelovala kao kompatibilizatori te su povećala mješljivost polimera i utjecala na stvaranje pravilnije strukture mješavine. Punilo koje se pokazalo najboljim za ovaj sustav je P25, a najlošije PC500.



Slika 41: Usporedba mehaničkih svojstava mješavine PLA/PE-LD 90/10 i nanokompozita mješavine: Youngov modul (a); rad loma (b)



Slika 42: Usporedba krivulja naprezanje-istezanje za mješavinu PLA/PE-LD 90/10 i pripremljene nanokompozite

Na slikama 43 i 44 dana je usporedba rezultata mehaničkih ispitivanja za mješavinu PLA/PE-HD bez nanopunila i za one u koje su dodana nanopunila.

Ako se napravi usporedba mehaničkih svojstava čiste komponente PLA i pripravljene mješavine PLA/PE-HD 90/10 može se zaključiti da dodatak 10 % PE-HD polilaktidu rezultira smanjenjem vrijednosti svih ispitanih mehaničkih svojstava, jednako kao i dodatak 10 %

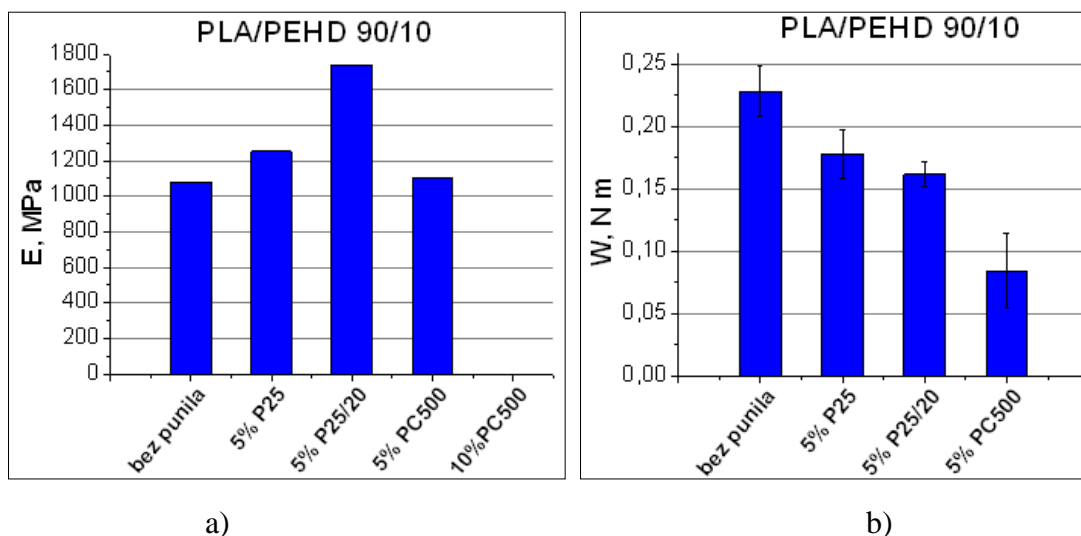
PE-LD. No, za razliku od PE-LD koji drastično smanjuje Youngov modul PLA kao i njegov rad loma te naprezanje i istežanje kod loma, PE-HD utječe na smanjenje tih vrijednosti u malo manjoj mjeri.

Youngov modul minimalan je za mješavinu PLA/PE-HD bez punila ($E = 1081,3$ MPa), no vrijednost E tog uzorka gotovo je jednaka kao i ona za nanokompozit s 10 % PC500 ($E = 1100,1$ MPa). Uzorak koji ima najveću krutost, odnosno maksimalnu vrijednost Youngovog modula je onaj u koji je dodano 5 % nanopunila P25/20 ($E = 1737,6$ MPa).

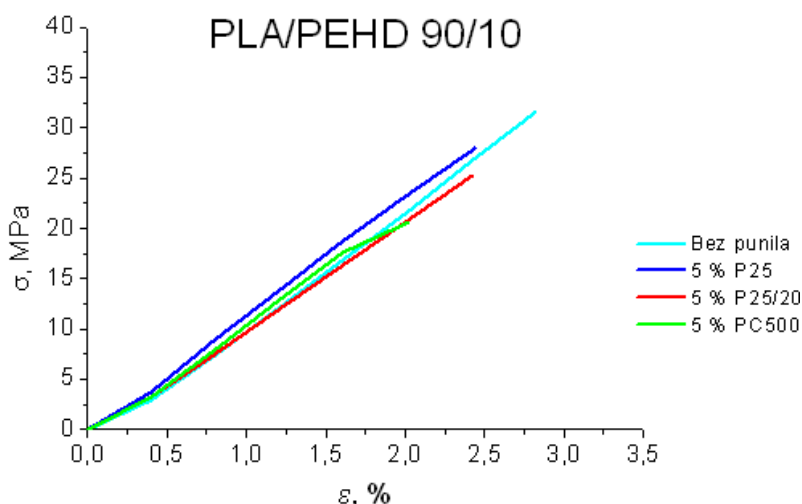
Rad loma je ovom slučaju maksimalan onda kada u mješavinu nije dodano nanopunilo te se najveće smanjenje može primijetiti kod dodatka 5 % nanopunila PC500, a najmanje za P25. Isto kao za rad loma, vrijedi i za prekidnu čvrstoću i za prekidno istežanje.

U slučaju ove polimerne mješavine, nanopunila ne djeluju prema očekivanjima, odnosno ne poboljšavaju mehanička svojstva nepunjene mješavine. Razlog tomu vjerojatno je smještaj punila koje se ne nalazi na međupovršini gdje bi djelovalo kao kompatibilizator i povećavalo adheziju, već se vjerojatno smješta u jednu od faza. Također postoji mogućnost da nije došlo do dobre disperzije punila, kao i da je ono uzrokovalo morfološko okrupnjavanje domena i utjecalo na stvaranje nehomogene strukture mješavine.

Od nanokompozita najbolja mehanička svojstva ima onaj u koji je dodano nanopunilo P25, a najlošija su dobivena kod dodatka PC500.



Slika 43: Usporedba mehaničkih svojstava mješavine PLA/PE-HD 90/10 i nanokompozita mješavine: Youngov modul (a); rad loma (b)



Slika 44: Usporedba krivulja naprežanje-istežanje za mješavinu PLA/PE-HD 90/10 i pripremljene nanokompozite

Osim mehaničkih svojstava dobivenih rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici, u tablicama 10-14 su također prikazani i rezultati ispitivanja udarnog rada loma po Izodu. To je također metoda kojom se može određivati žilavost materijala. Iz vrijednosti prikazanih u tim tablicama može se vidjeti da dolazi do velikih rasipanja u rezultatima te da za PE-LD i PE-HD udarni rad loma nije određen jer nije došlo do pucanja ispitnih tijela.

Zbog slabe ponovljivosti same metode kao i nemogućnosti određivanja udarnog rada loma za sve uzorke, možemo zaključiti da je ova metoda lošija i puno manje pouzdana od ispitivanja na mehaničkoj kidalici.

Iz svega navedenog, može se zaključiti da dodatak nanopunila ima različit utjecaj na ispitane sustave.

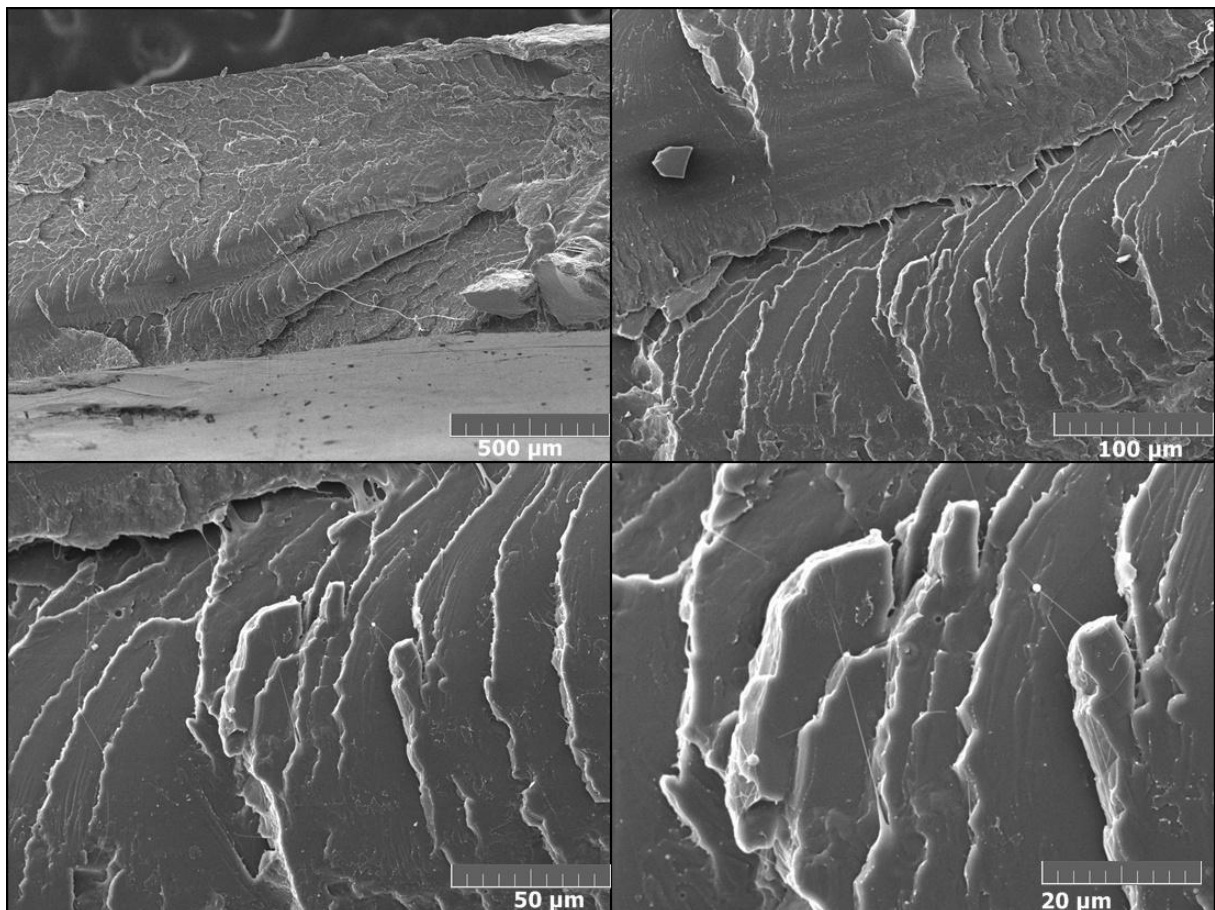
Iz vrijednosti koje su dobivene za Youngov modul, može se vidjeti da dodana nanopunila smanjuju krutost čistog PLA, dok se krutost ostalih uzoraka povećava dodatkom nanopunila.

Nadalje, sva nanopunila pogoršavaju ostala mehanička svojstva čistih komponenti PLA i PE-HD te mješavine PLA/PE-HD, no poboljšavaju svojstva polimerne mješavine PLA/PE-LD. Kod čiste komponente PE-LD dolazi do poboljšanja nekih mehaničkih svojstava, no u ovom slučaju ta promjena svojstava ovisi o vrsti dodanog nanopunila, dok su u prethodnim slučajevima sva punila djelovala jednako na promjenu mehaničkog ponašanja nanokompozita u odnosu na nepunjene sustave.

4.3. Morfologija mješavina

Na sljedećim su slikama (45-53) prikazane SEM mikrografije površine loma koje su dobivene uz pomoć pretražnog elektronskog mikroskopa te je analizirana morfologija odabranih uzoraka. Analizirane su čiste komponente bez punila kao i mješavine u koje nije dodano punilo te nanokompoziti koji su imali željena mehanička svojstva kao i oni čija su mehanička svojstva u manjoj mjeri zadovoljavala unaprijed postavljene kriterije.

Slika 45 prikazuje SEM mikrografiju čistog PLA. Može se vidjeti da je površina loma glatka i ravna te se nigdje ne može uočiti prisutnost plastičnih deformacija. Na temelju rezultata mehaničkih ispitivanja (tablica 10) može se zaključiti kako je PLA kruti i krti materijal (visoka vrijednost Youngovog modula i prekidne čvrstoće te nisko prekidno istezanje), a ovakva površina loma potvrđuje te rezultate.



Slika 45: SEM mikrografije površine loma čiste komponente PLA

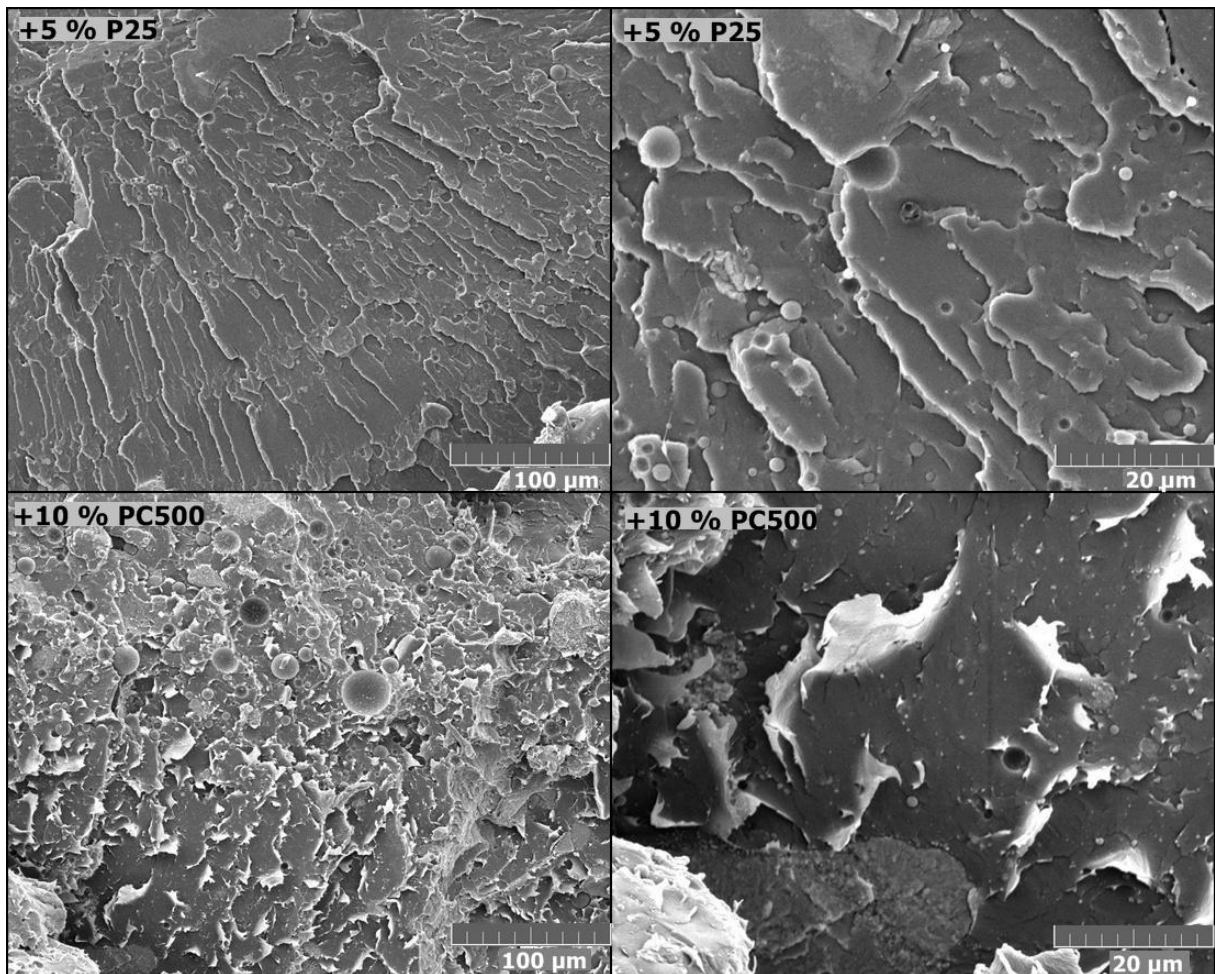
Na sljedećoj slici (slika 46) također je prikazana SEM mikrografija PLA, no u ovom su slučaju polilaktidu dodana nanopunila. Prve dvije mikrografije (gornje) odnose se na PLA u koji je dodano 5 % nanopunila naziva P25, dok je na druge dvije, odnosno na donjima prikazana površina loma PLA s dodatkom 10 % nanopunila PC500. Dodatak oba nanopunila rezultirao je mehaničkim svojstvima koja nisu u skladu sa željenima (došlo je do smanjenja prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada loma), no kod dodatka 5 % nanopunila P25 došlo je do znatno manjih promjena u mehaničkim svojstvima, nego što je to bilo kod dodatka nanopunila PC500.

Na slici 46 se također može vidjeti da je površina loma nanokompozita s 5 % nanopunila P25 vrlo slična onoj koju ima čista komponenta PLA, dok se kod drugog nanokompozita u koji je dodano nanopunilo PC500 uočavaju znatne razlike.

Kod nanokompozita PLA/P25 površina loma i dalje ostaje ravna i glatka bez ikakvih plastičnih deformacija. Uočava se jedino prisutnost nanopunila, odnosno agregata nanopunila čija se veličina kreće od 0,5 do 2 μm . Ti agregati mogu uzrokovati koncentraciju naprezanja što može biti potencijalan razlog smanjenja prekidne čvrstoće i prekidnog istezanje čistog PLA (tablica 10).

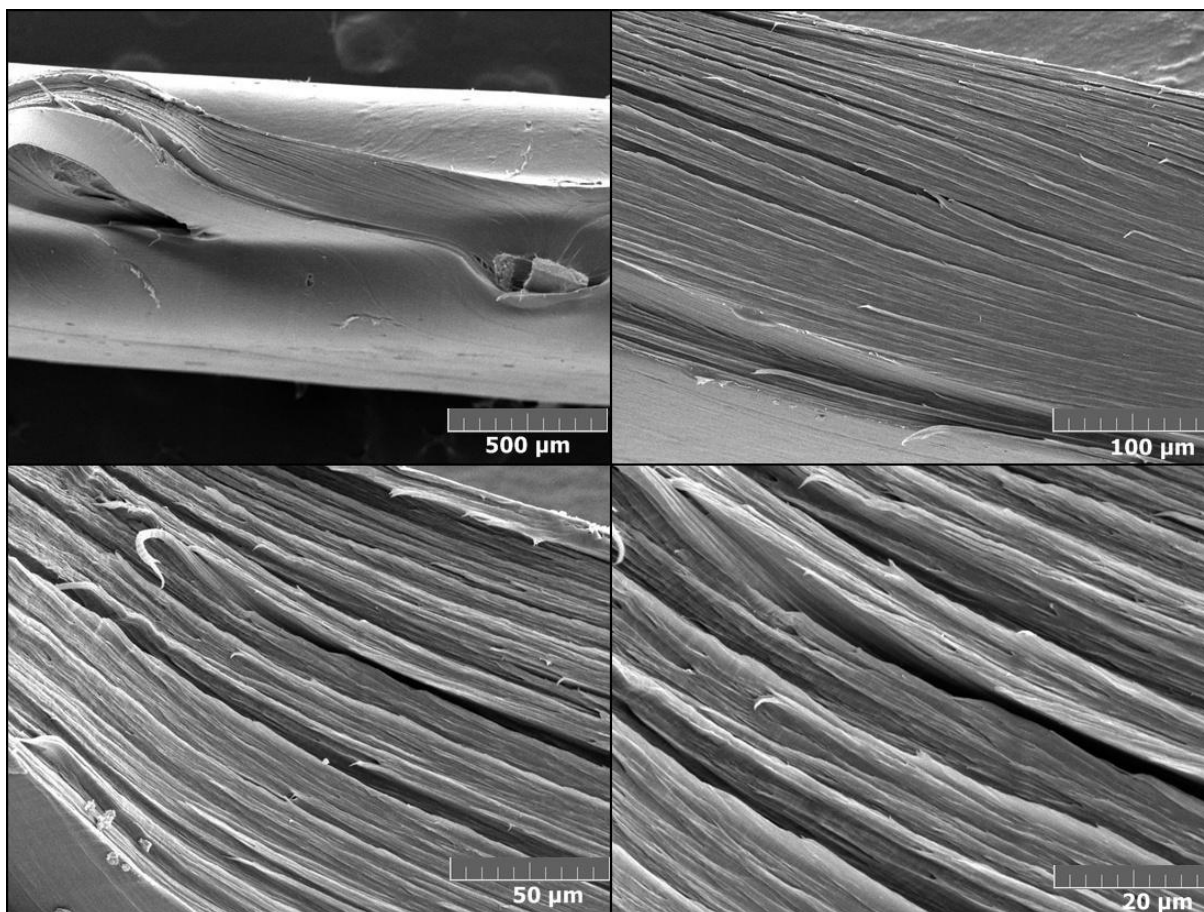
Površina loma nanokompozita PLA/PC500 više nije glatka i ravna, već je ona dosta neravna i hrapava. Nanopunilo je na određenim mjestima dobro dispergirano, no također se javljaju i nakupine punila veličine od 1 – 2 μm .

Prisutnost sferičnih domena u oba slučaja ukazuje na određene nečistoće u uzorcima.



Slika 46: SEM mikrografije površine loma PLA s 5 % nanopunila P25 i 10 % nanopunila PC500

Slika 47 prikazuje površinu loma čiste komponente PE-LD koja je poprilično neravna i hrapava te su na njoj jasno vidljive plastične deformacije. Pojava fibrila, finih paralelno posloženih vlakana također je, kao i prethodna zapažanja, u skladu s mehaničkim ponašanjem ovog materijala. PE-LD je, naime materijal koji spada u skupinu žilavih i tvrdih materijala te ga karakterizira visoka vrijednost prekidnog istezanja, pa je ovakav izgled površine loma u skladu s očekivanjima.



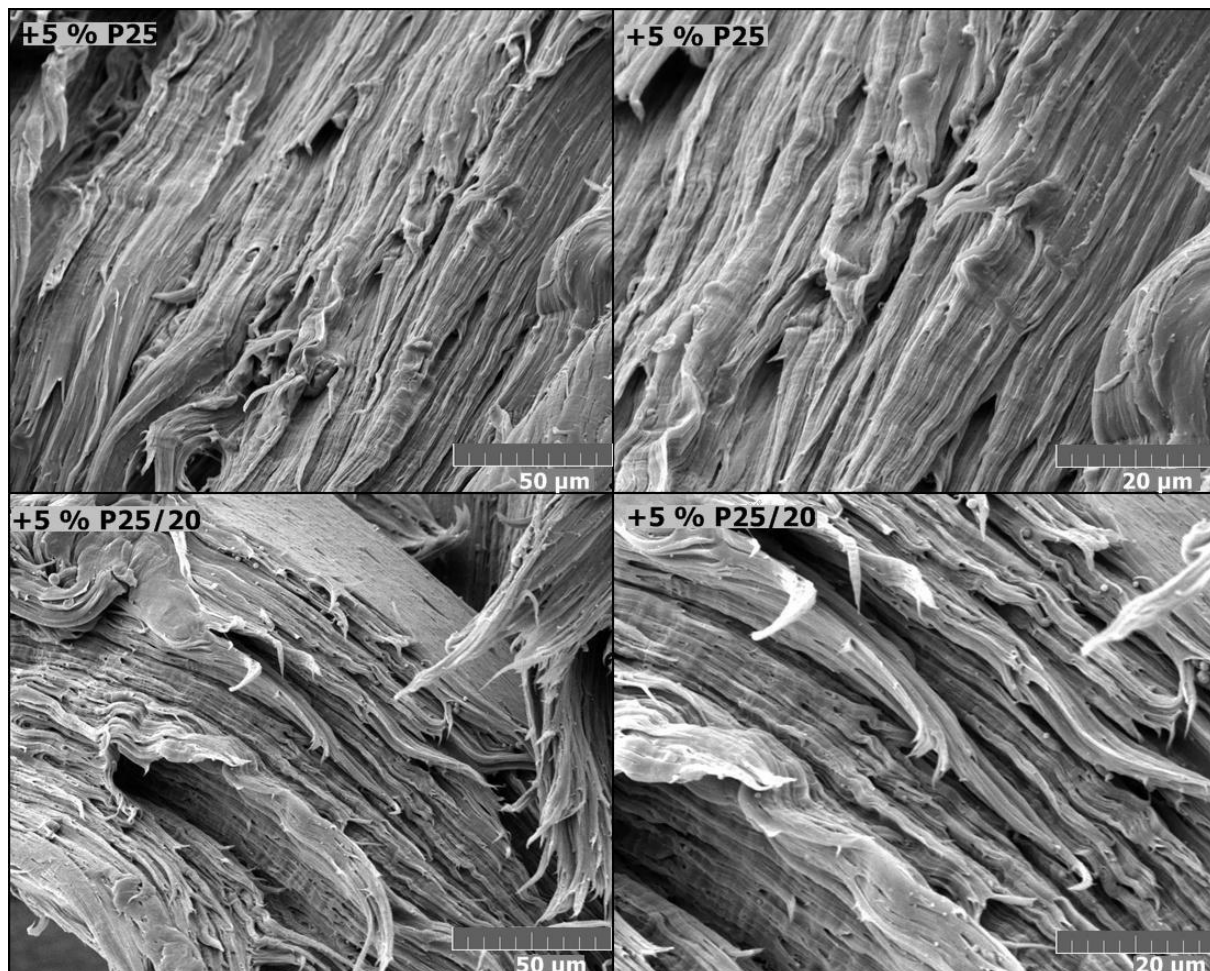
Slika 47: SEM mikrografije površine loma čiste komponente PE-LD

Na slici 48 prikazane su SEM mikrografije površine loma PE-LD u koji je dodano nanopunilo P25 (gornje dvije slike) i nanopunilo P25/20 (donje slike). Nanokompozit s 5 % nanopunila P25 pokazao je dosta dobra mehanička svojstva, dok je dodatak nanopunila P25/20 rezultirao lošijim mehaničkim svojstvima.

Na slici 48 je vidljivo kako je površina loma nanokompozita PE-LD/P25 neravna i izbrazdana. Vlakna PE-LD nisu paralelno posložena kao kod čiste komponente PE-LD, a također se između tih vlakana može uočiti prisutnost nanopunila koje je relativno dobro dispergirano. Dobra dispergiranoost punila potencijalni je uzrok zadovoljavajućih mehaničkih svojstava ovog nanokompozita (tablica 13).

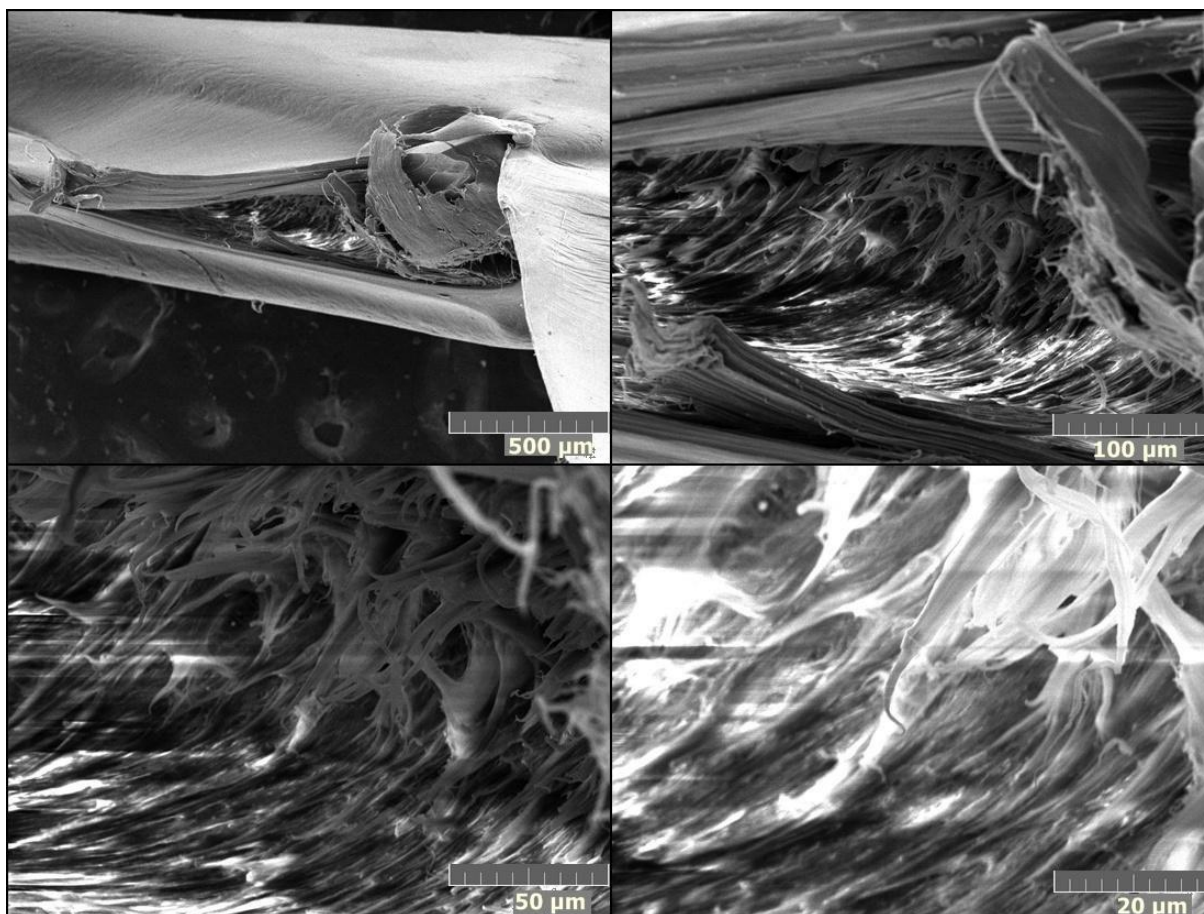
Iako postoje određene razlike u morfologiji i mehaničkim svojstvima čistog PE-LD i nanokompozita PE-LD/P25, one nisu toliko izražene kao što je to u slučaju drugog nanokompozita, PE-LD/P25/20. Prisutne su velike plastične deformacije okomite na površinu loma, a na njihovim vršcima mogu se primijetiti agregati punila veličine 0,5 – 1 μm. Vlakna su također kraća nego što su kod čiste komponente PE-LD te nanokompozita PE-LD/P25. Na

površini loma su vidljive i mikropukotine koje vrlo vjerojatno uzrokuje nedovoljna dispergiranost punila. Sniženje prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja u odnosu na čistu komponentu PE-LD također je moguća posljedica loše dispergiranosti nanopunila.



Slika 48: SEM mikrografije površine loma PE-LD s 5 % nanopunila P25 i 5 % nanopunila P25/20

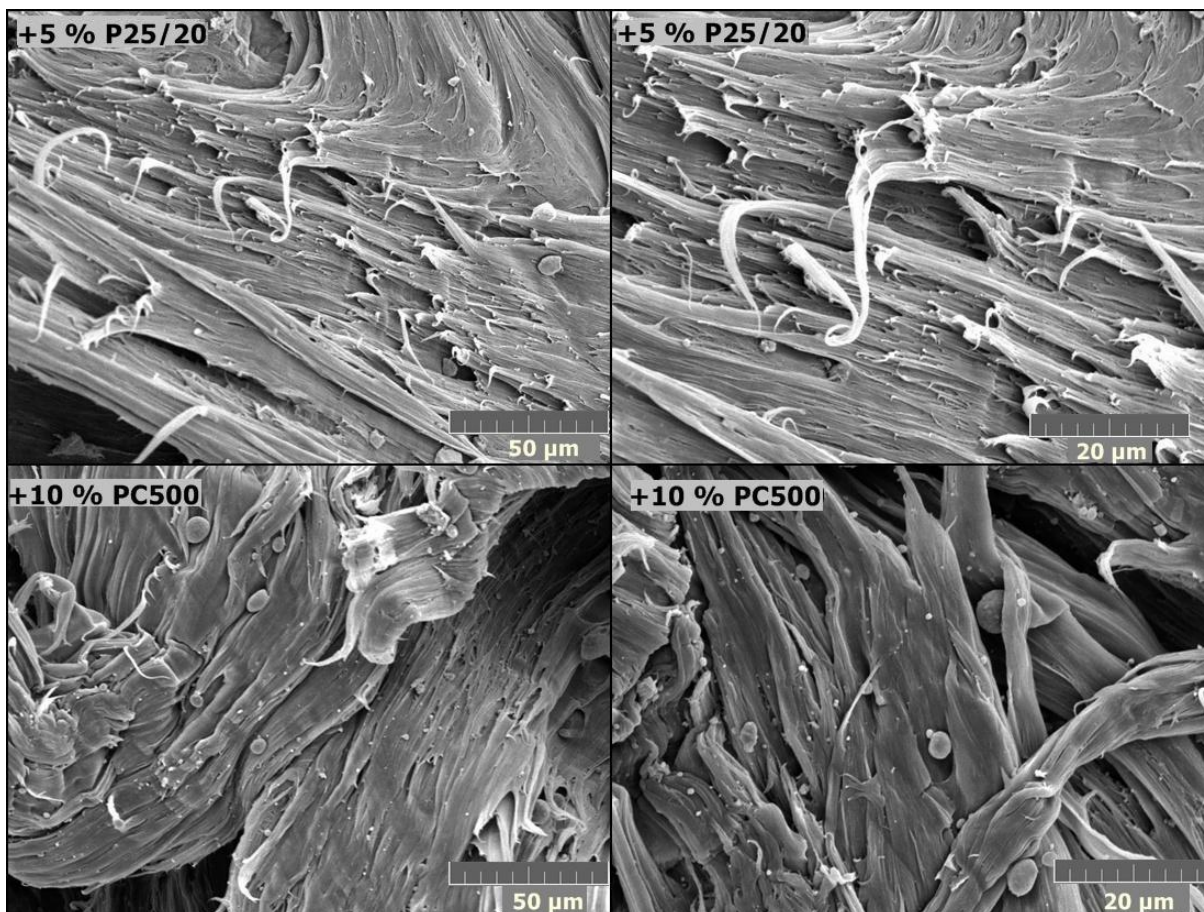
Slika 49 prikazuje SEM mikrografiju površine loma čistog PE-HD. Plastične deformacije vidljive su i golim okom što odgovara mehaničkom ponašanju ovog materijala, odnosno njegovoj izuzetno velikoj istezljivosti (slika 40).



Slika 49: SEM mikrografije površine loma čiste komponente PE-HD

Dodatak nanopunila čistoj komponenti PE-HD uzrokovao je najveće promjene u njegovoj istezljivosti i radu loma koji su se drastično smanjili. Na slici 50 prikazane su SEM mikrografije površine loma dva nanokompozita, PE-HD/P25/20 (gornje dvije slike) i PE-HD/PC500 (donje slike).

Na površini loma kod oba nanokompozita mogu se vidjeti nakupine punila veličine od 2 do 8 μm što znači da su punila vrlo loše dispergirana. Također su na površini prisutne i mikropukotine do kojih vjerojatno dolazi upravo zbog loše dispergiranosti punila. Iz istog su razloga nanopunila u ovom slučaju mogla uzrokovati točke fizikalnog umreženja te je zbog toga došlo do velikog smanjenja istezljivosti oba nanokompozita (tablica 14).



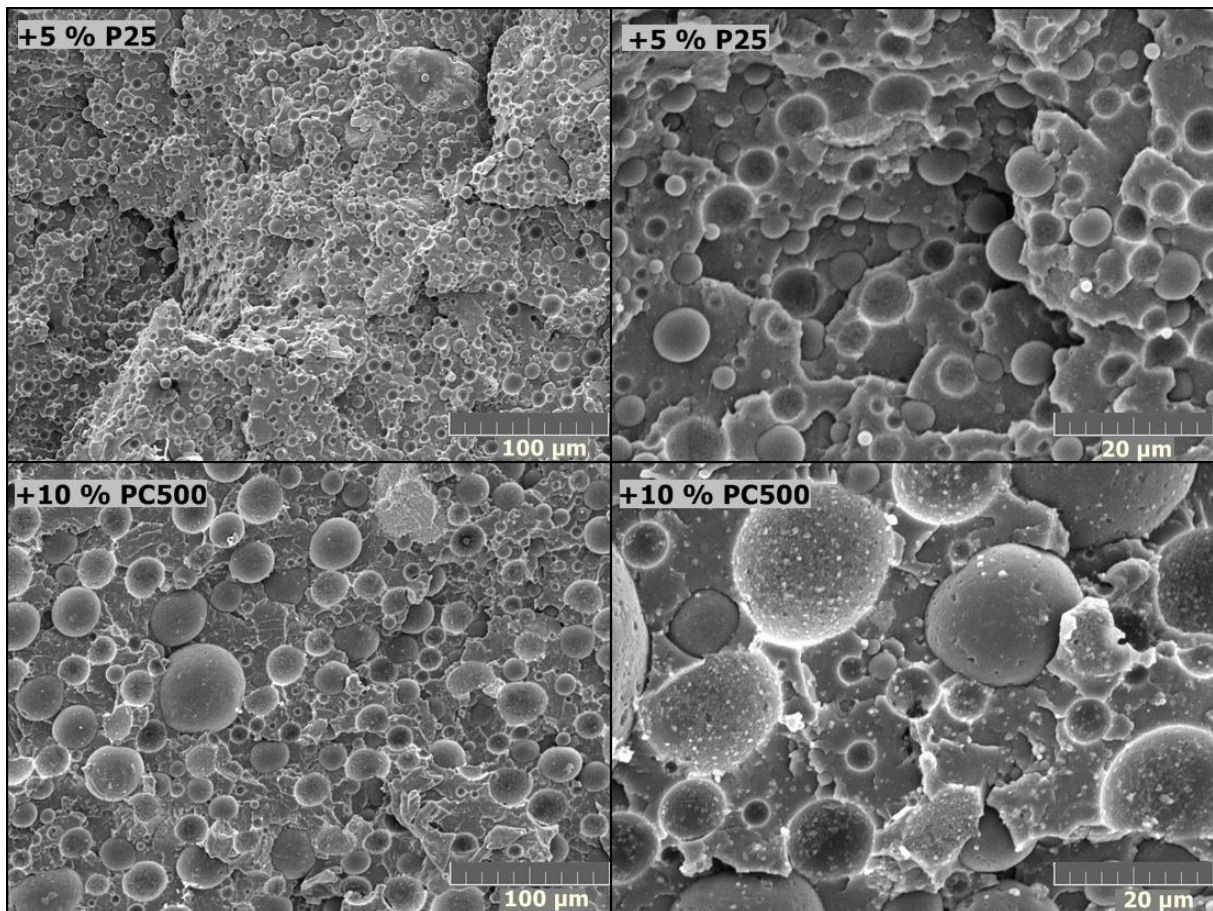
Slika 50: SEM mikrografije površine loma PE-HD s 5 % nanopunila P25/20 i 10 % nanopunila PC500

Na slici 51 prikazane su SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-LD s dodatkom 5 % nanopunila P25 i 10 % nanopunila PC500. Kako se ovdje radi o mješavinama dvaju polimera na mikrografijama se može vidjeti prisutnost dviju zasebnih faza, odnosno PE-LD koji je dispergirani u matrici PLA. Obzirom da se radi o dva nemješljiva polimera, granica faza je jasno izražena i može se vidjeti na mikrografijama na slici 51.

Kao što se može vidjeti u tablici 13, dodatkom oba nanopunila došlo je do poboljšanja mehaničkih svojstava nepunjene polimerne mješavine, a to je poboljšanje vrlo izraženo kod nanokompozita PLA/PE-LD/P25 kod kojeg se jako povećala čvrstoća, istezanje te rad loma u odnosu na mješavinu bez punila. Uzrok takvom mehaničkom ponašanju nanokompozita vrlo vjerojatno je jako dobra dispergiranoost punila. Punilo je također moglo utjecati i na oblik, veličinu i raspodjelu domena. Domene su sferičnog oblika, pravilno su raspodijeljene unutar matrice, a veličina im se kreće od 2 do 8 μm . Interakcije među fazama su također zadovoljavajuće.

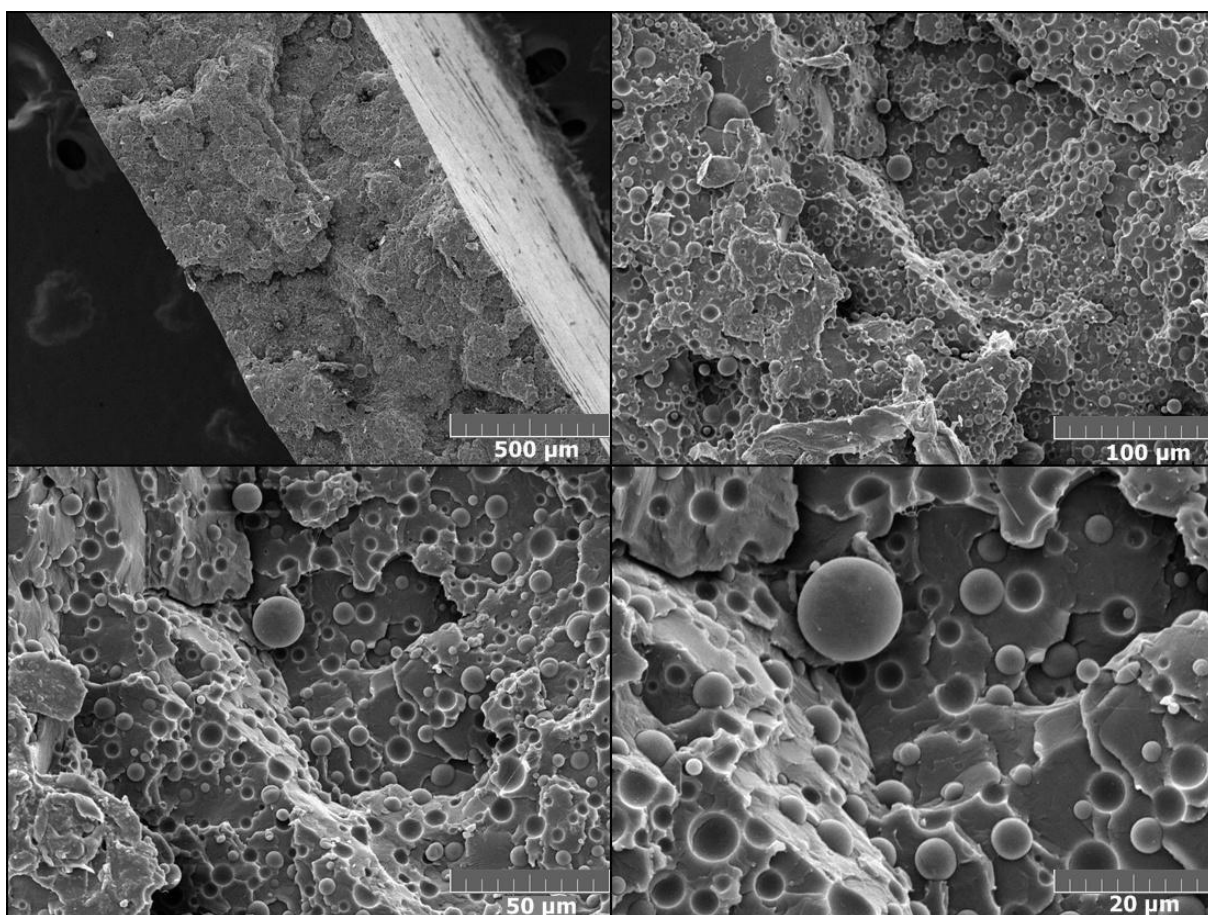
Drugi nanokompozit pokazuje nešto lošija mehanička svojstva od PLA/PE-LD/P25, tj. svojstva vrlo slična nepunjenoj mješavini. Dispergiranoš punila nešto je lošija u ovom slučaju i mogu se vidjeti aglomerati punila veličine i do 4 μm , što je zapravo i očekivano jer je maseni udio punila u ovom nanokompozitu duplo veći nego što je u onom prethodno analiziranom. Domene su također uglavnom sferičnog oblika, iako se javljaju i one izdužene, a veličina im se kreće 10 – 40 μm . Međusobne interakcije su nešto lošije nego kod prethodnog nanokompozita, no i dalje su zadovoljavajuće.

Kako je specifična površina nanopunila PC500 (335 m^2/g) puno veća od specifične površine P25 ($50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$) za očekivati je da će kod nanokompozita PLA/PE-LD/PC500 čestice biti puno manje nego kod nanokompozita PLA/PE-LD/P25 jer veća specifična površina punila osigurava i veću dodirnu površinu između tog punila i čestica dispergirane faze. No, u ovom slučaju dogodilo se upravo suprotno i kod dodatka nanopunila PC500 došlo je do nastajanja većih domena nego kod dodatka nanopunila P25. Razlog tomu vjerojatno je smještaj punila, no bilo bi potrebno provesti dodatne analize kako bi se to moglo potvrditi.



Slika 51: SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-LD 90/10 s 5 % nanopunila P25 i 10 % nanopunila PC500

Na SEM mikrografijama površine loma nepunjene mješavine PLA/PE-HD 90/10 (slika 52), također se, kao i na prethodnima vide dvije razdvojene faze što je i očekivano jer se radi o dva nemješljiva polimera. PE-HD je dispergirani u matrici PLA. Domene su sferičnog oblika, veličina im se kreće od 5 – 10 μm , a međusobna adhezija je relativno dobra. Raspodjela domena je poprilično ravnomjerna što znači da je došlo do dovoljno dobrog umješavanja. Dobra dispergiranoost domena, kao i njihova pravilna raspodjela i sferičan oblik rezultirali su i dobrim mehaničkim svojstvima ove polimerne mješavine (tablica 14).



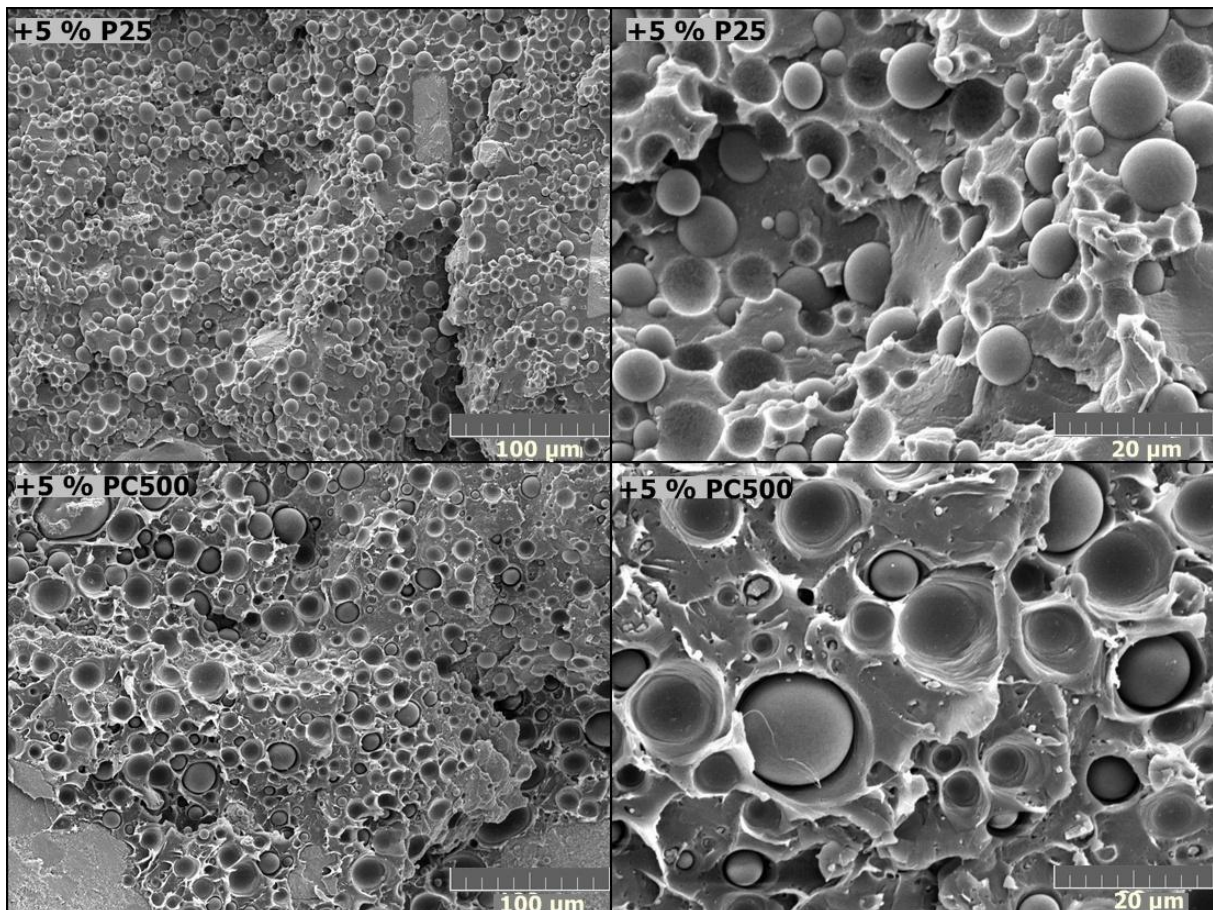
Slika 52: SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-HD 90/10 bez punila

Slika 53 prikazuje SEM mikrografije površine loma punjene polimerne mješavine PLA/PE-HD 90/10. Gornje dvije slike prikazuju površinu loma mješavine u koju je dodano 5 % nanopunila P25, a na donjim dvjema prikazana je površina loma mješavine s dodatkom 5 % nanopunila PC500. Oba nanokompozita pokazuju lošija mehanička svojstva od

nepunjene polimerne mješavine PLA/PE-HD, no pogoršanje mehaničkih svojstava puno je manje izraženo kod one mješavine u koju je dodano nanopunilo P25.

Na slici je vidljivo da se kod nanokompozita PLA/PE-HD/P25 veličina domena kreće u rasponu od 5 – 15 μm , a raspodjela domena ravnomjernija je nego kod drugog nanokompozita. Međusobne interakcije također su bolje u odnosu na nanokompozit PLA/PE-HD/PC500.

Domene kod nanokompozita PLA/PE-HD/PC500 imaju veličine od 5 – 25 μm , a njihove međusobne interakcije su dosta loše. Nanopunilo nije dobro dispergirano te su vidljivi agregati punila veličine oko 2 μm . Lošija mehanička svojstva ovog nanokompozita stoga su posljedica slabe adhezije, široke raspodjele veličina čestica te prisutnosti agregata punila.



Slika 53: SEM mikrografije površine loma mješavine PLA/PE-HD 90/10 s 5 % nanopunila P25 i 5 % nanopunila PC500

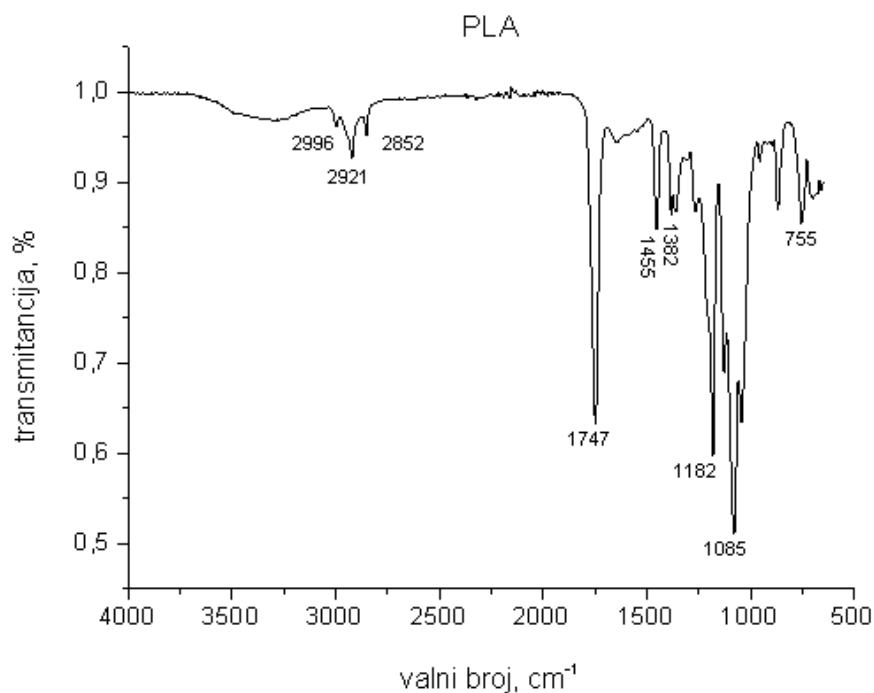
Što se tiče utjecaja morfologije na mehanička svojstva uzoraka, na temelju dobivenih rezultata možemo zaključiti da najveći utjecaj ima raspodjela veličina mikrodomena dispergirane faze unutar matrice kao i dispergiranost punila. Očekivano je da će međusobne interakcije među fazama najviše utjecati na mehaničko ponašanje uzoraka, no ispostavilo se da su ranije navedeni faktori ipak najutjecajniji.

Bolja mehanička svojstva stoga će imati uzorci s uskom raspodjelom veličina mikrodomena dispergirane faze koje su pravilno raspodijeljene unutar polimerne matrice. Ukoliko je prisutno punilo, za dobivanje zadovoljavajućih mehaničkih svojstava potrebno je postići njegovu dobru dispergiranost te spriječiti nastajanje aglomerata punila. Bolje interakcije među fazama također pridonose poboljšanju mehaničkih svojstava materijala, no ovdje se pokazalo kako to ipak nije presudni faktor.

4.4. FTIR spektri čistih komponenata

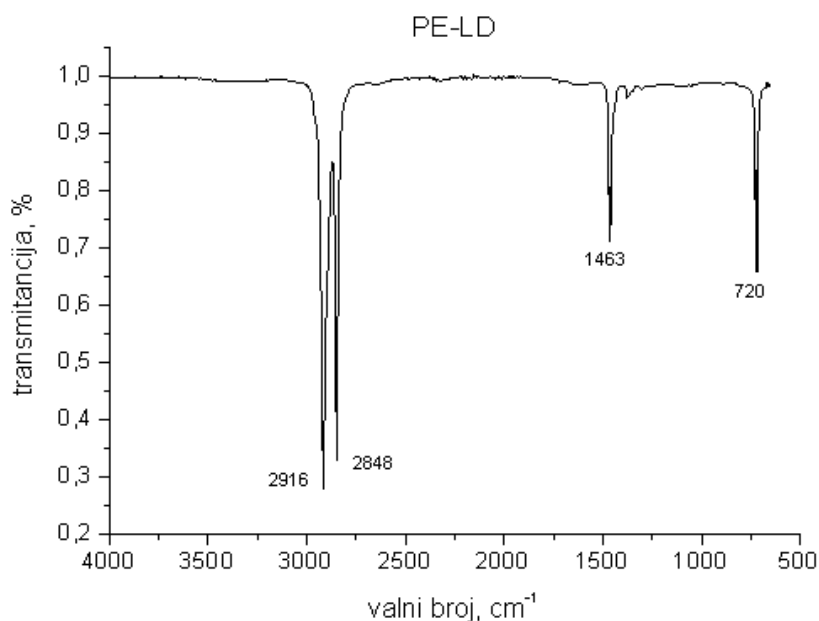
Na slikama 54-56 prikazani su spektri čistih komponenata PLA, PE-LD i PE-HD dobiveni FTIR spektroskopijom te su na njima označeni signali karakteristični za pojedini materijal.

Slika 54 prikazuje dobiveni spektar polilaktida. Signali na 2996 i 2921 cm^{-1} odgovaraju CH_3 asimetričnom istezanju i CH_3 simetričnom istezanju, dok signal na 2852 cm^{-1} ukazuje na C-H istezanje. Signal na 1455 cm^{-1} je prisutan zbog CH_3 istezanja a onaj na 1382 cm^{-1} zbog C-H asimetrične deformacije. Nastajanje signala na 1182 cm^{-1} je uzrokovano C-O-C simetričnim istezanjem, a na 1085 cm^{-1} C-O-C asimetričnim istezanjem. Signal također svojstven ovom materijalu je onaj na 1747 cm^{-1} koji je pojavljuje zbog istezanja C=O veze koju sadrže alifatski esteri.³⁶

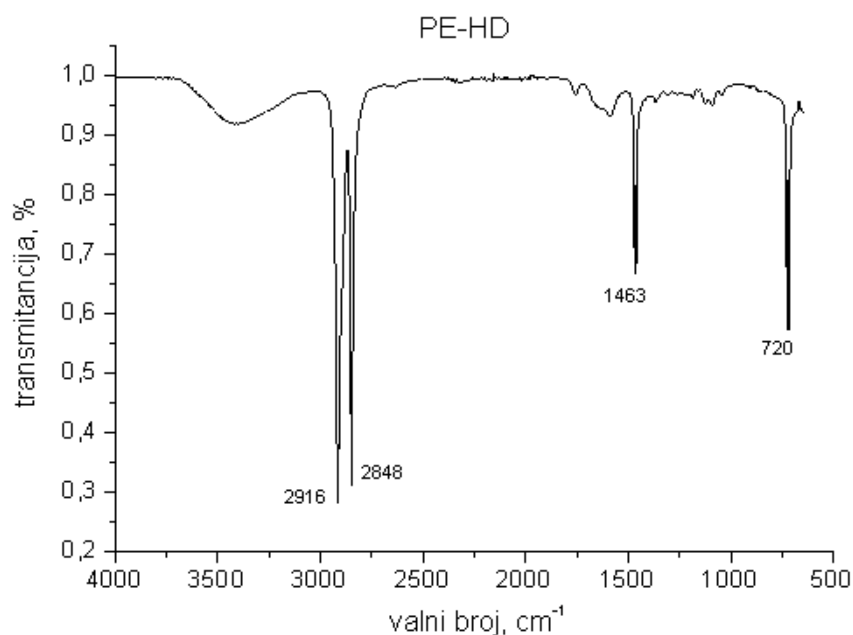


Slika 54: FTIR spektar čiste komponente PLA

Spektri polietilena niske gustoće i polietilena visoke gustoće (slike 55 i 56) imaju jednake karakteristične signale, obzirom da se radi o istim materijalima koji se razlikuju jedino po stupnju uređenosti strukture. Vidljivi su signali na 2916 i 2848 cm^{-1} koji odgovaraju CH_3 i CH_2 istežanju. Nadalje, prisutan je signal na 1463 cm^{-1} koji ukazuje na CH_2 uvijanje, dok se signal na 720 cm^{-1} javlja zbog CH_2 njihanja.³⁷



Slika 55: FTIR spektar čiste komponente PE-LD



Slika 56: FTIR spektar čiste komponente PE-HD

5. ZAKLJUČCI

U ovom su radu ispitana svojstva polimernih mješavina PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10 te svojstva čistih komponenata PLA, PE-LD i PE-HD. Također je ispitan utjecaj TiO₂ na svojstva čistih komponenata te mogućnost kompatibilizacije pripremljenih polimernih mješavina korištenjem titanijevog dioksida kao punila. Korištena su tri nanopunila na osnovi TiO₂ čiji komercijalni nazivi su P25 (praškasti TiO₂), P25/20 (granulirani TiO₂) i PC500 (praškasti TiO₂).

Određena su mehanička svojstva rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici te je provedeno ispitivanje udarnog rada loma po Izodu. Nadalje, metodom razlikovne pretražne kalorimetrije su određena toplinska svojstva, a morfologija mješavina je ispitana pretražnim elektronskim mikroskopom. Snimljeni su i FTIR spektri čistih komponenata PLA, PE-LD i PE-HD.

Na temelju rezultata toplinske analize može se zaključiti da su pripravljene mješavine PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10 nemješljive obzirom da se staklište mješavina značajno ne mijenja i ta je vrijednost uvijek približno ista kao i vrijednost za staklište glavne komponente PLA.

Nadalje, dodatak 5 % nanopunila uzrokuje porast kristalnosti PLA što je posljedica povećanja sposobnosti rekristalizacije PLA jer se dodatkom nanopunila potiče nukleacija te je omogućeno pravilnije slaganje lanaca polilaktida. Isto vrijedi i za kristalnost polimerne mješavine PLA/PE-LD.

Kristalnost nepunjene polimerne mješavine PLA/PE-HD se smanjuje s dodatkom 5 % nanopunila PC500. Dodatak 5 % ovog nanopunila mogao je potaknuti reorganizaciju polimernih lanaca u mješavini.

Stupanj kristalnosti nepunjene mješavine PLA/PE-HD veći je od stupnja kristalnosti čistog PLA. Mogući razlog takvog ponašanja je kristalizacija izazvana naprezanjem do kojeg dolazi prilikom umješavanja polimera i prešanja uzoraka.

Dodatkom 10 % PC500 došlo je do smanjenja vrijednosti temperature staklastog prijelaza i kristalnosti nanokompozita, pa možemo zaključiti se kod dodatka ove količine nanopunila PC500 uslijed smanjenja udjela kristalne faze povećava udio amorfne faze te da dolazi do povećanja pokretljivosti polimernih lanaca u amorfnoj fazi.

Iz rezultata mehaničkih ispitivanja, može se zaključiti da dodatak nanopunila ima različit utjecaj na mehanička svojstva ispitanih sustava.

Iz vrijednosti koje su dobivene za Youngov modul, može se vidjeti da dodana nanopunila smanjuju krutost čistog PLA, dok se krutost ostalih uzoraka povećava dodatkom nanopunila.

Sva nanopunila pogoršavaju ostala mehanička svojstva čistih komponenti PLA i PE-HD te mješavine PLA/PE-HD, no poboljšavaju svojstva polimerne mješavine PLA/PE-LD.

Kod čiste komponente PE-LD dolazi do poboljšanja nekih mehaničkih svojstava, no u ovom slučaju ta promjena svojstava ovisi o vrsti dodanog nanopunila, dok su u prethodnim slučajevima sva punila djelovala jednako na promjenu mehaničkog ponašanja nanokompozita u odnosu na nepunjene sustave.

U većini slučajeva, nanokompoziti s najboljim mehaničkim svojstvima bili su oni koji su pripremljeni dodatkom 5 % punila P25, dok je dodatak 10 % punila PC500 uglavnom rezultirao lošijim mehaničkim ponašanjem uzoraka.

Što se tiče utjecaja morfologije na mehanička svojstva uzoraka, na temelju dobivenih rezultata možemo zaključiti da najveći utjecaj ima raspodjela veličina mikrodomena dispergirane faze unutar matrice kao i dispergiranoost punila. Očekivano je da će međusobne

interakcije među fazama najviše utjecati na mehaničko ponašanje uzoraka, no ispostavilo se da su ranije navedeni faktori ipak najutjecajniji.

Bolja mehanička svojstva stoga će imati uzorci s uskom raspodjelom veličina mikrodomena dispergirane faze koje su pravilno raspodijeljene unutar polimerne matrice. Ukoliko je prisutno punilo, za dobivanje zadovoljavajućih mehaničkih svojstava potrebno je postići njegovu dobru dispergiranost te spriječiti nastajanje aglomerata punila. Bolje interakcije među fazama također pridonose poboljšanju mehaničkih svojstava materijala, no ovdje se pokazalo kako to ipak nije presudni faktor.

6. SIMBOLI

| | |
|--------------------|---|
| a_{iU} | udarna žilavost po Izodu, kJ/mm^2 |
| E | Youngov (rastezni) modul, MPa |
| T_g | temperatura staklastog prijelaza, $^{\circ}\text{C}$ |
| T_d | temperatura razgradnje (degradacije), $^{\circ}\text{C}$ |
| T_f | temperatura tečenja, $^{\circ}\text{C}$ |
| T_m | temperatura taljenja, $^{\circ}\text{C}$ |
| T_c | temperatura kristalizacije pri hlađenju, $^{\circ}\text{C}$ |
| T_{cc} | temperatura hladne kristalizacije, $^{\circ}\text{C}$ |
| W | rad loma, N m |
| ΔH_c | entalpija kristalizacije pri hlađenju, J/g |
| ΔH_{cc} | entalpija hladne kristalizacije, J/g |
| ΔH_m | entalpija taljenja, J/g |
| $\Delta H_{f,PLA}$ | entalpija 100 % kristalnog polilaktida (PLA), $93,1^{16}$ J/g |
| ε | istezanje, % |
| ε_b | prekidno istezanje, % |
| ε_y | istezanje kod popuštanja, % |
| χ_c | stupanj kristalnosti, % |
| σ | naprezanje, MPa |
| σ_b | prekidna čvrstoća, MPa |
| σ_y | naprezanje kod popuštanja, MPa |
| 1-W | udio frakcije PLA u uzorku, 1 |

7. LITERATURA

1. Scaffaro R, Botta L. *Nanofilled thermoplastic-thermoplastic polymer blends. Nanostructured polymer blends*. Palermo, Italy: Department of Civil, Environmental, Aerospace and Material Engineering, University of Palermo; 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4557-3159-6.00005-5> [Chapter 5].
2. Vert M, Santos ID, Ponsart S, Alauzet N, Morgat JL, Coudane J (2002) *Polym Int* 51:840–844
3. Gogolewski S, Jovanovic M, Perren SM, Dillon JG, Hughes MK (1993) *J Biomed Mater Res* 27:1135–1148
4. Agrawal AK, Bhalla R (2003) *J Macromol Sci Polym Rev C*43:479–503
5. Janović, Z., *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
6. Čatić, I., *Proizvodnja polimernih tvorevina*, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.
7. Kratofil Krehula, Lj., *Polimerno inženjerstvo*, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2015.
8. Govorčin Bajsić, E., *Polimerni inženjerski materijali*, interna skripta, FKIT, 2015.
9. Kratofil Krehula, Lj., *Degradacija i modifikacija polimera*, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2015.
10. Chien-Chung Chen, Ju-Yu Chueh, Tseng, H., Haw-Ming Huang, Sheng-Yang Lee, *Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends*, *Biomaterials*, 24 (2003) 1167-1173.
11. Luckachan, G. E., Pillai, C. K. S., *Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives*, *J Polym Environ* (2011) 19:637–676
12. <http://pla.en.ecplaza.net/2.asp> (pristup 25. travnja 2016.)
13. Södergard, A., Stolt, M., *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*, *Progress in Polymer Science*. 27 (2002) 1123-1163.
14. http://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid (pristup: 25. travnja 2016.)
15. Lim, T., Auras, R., Rubino, M., *Processing technologies for poly(lactic acid)*, *Progress in Polymer Science* 33 (2008) 820-852.
16. Bang, G., Woo Kim, S., *Biodegradable poly(lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 1063-1068.

17. Chow, W.S., Lok, S.K., *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* 95 (2009) 627.
18. 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.
19. http://www.mdpi.com/materials/materials-09-00133/article_deploy/html/images/materials-09-00133-g001-1024.png (pristup: 25. travnja 2016.)
20. <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene> (pristup: 26. travnja 2016.)
21. Filipan V., *Osnove strojarstva*, interna skripta, FKIT, Zagreb
22. Govorčin Bajsić E., *Polimerne mješavine*, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
23. Alexandre M, Dubois P. *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. *Mater Sci Eng R Rep* 2000;28:1–63.
24. Herron N, Thorn DL. *Nanoparticles: uses and relationships to molecular clusters*. *Adv Mater* 1998;10:1173–84.
25. Kumar AP, Depan D, Tomer NS, Singh RP. *Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization – trends and future perspectives*. *Prog Polym Sci* 2009;34:479–515.
26. Bikiaris, D.N., *Nanocomposites of aliphatic polyesters: An overview of the effect of different nanofillers on enzymatic hydrolysis and biodegradation of polyesters*, *Polymer Degradation and Stability* xxx (2013) 1-21.
27. de Luna, M.S., Filippone, G., *Effects of Nanoparticles on the Morphology of Immiscible Polymer Blends - Challenges and Opportunities*, *European Polymer Journal* (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.023>
28. https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanijev_dioksid (pristup: 17. travnja 2016.)
29. Hurum, D.C.; Agrios, A.G.; Gray, K.A.; Rajh, T.; Thurnauer, M.C. "Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Mixed Phase TiO₂ Using EPR." *J. Phys. Chem. B* 2003 107:4545-4549.
30. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
31. Oglasnik za normativne dokumente, Hrvatski zavod za norme, 2013.
32. Lučić Blagojević S., *Inženjerstvo površina*, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
33. Hoogsteen, W., Postema, A.R., Pennings, A.J., Brinke, T., Zugenmaier, P., *Makromolekules* 23 (1990) 634-642.

34. 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.
35. Madhu, G. et al, *Physico-Mechanical Properties and Biodegradation of Oxo-degradable HDPE/PLA Blends*, *Polymer Science, Series A*, 2016
36. H.Kaczmarek, I.V.Kwiatkowska, *Preparation and characteriazation of interpretating network based on polyacrylates and poly(lactic-acid)*, *eXpress Polymer Letters*, 6 (2012) 78-94
37. [http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Interpretation](http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Interpretation) (pristup: 26. svibnja 2016.)

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Ivana Hajdinjak
Datum i mjesto rođenja: 10.06.1992., Zagreb, Republika Hrvatska
Adresa: Vrhi Pregradski 87/1,
49218 Pregrada
E – mail: ivana.hajdi@hotmail.com
Mobitel: 091/882 52 61

Obrazovanje:

2014. – 2016. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (diplomski studij)
2011. – 2014. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (preddiplomski studij)
2007. – 2011. Srednja škola Pregrada, Pregrada, smjer opća gimnazija

Radno iskustvo:

Lipanj, 2016. - Pliva Hrvatska d.o.o. (studentski posao)
Kolovoz, 2013. Vetropack Straža, d.d. (stručna praksa)