

# Struktura i svojstva polilaktid/dijatoma kompozita

---

**Povrženić, Sanja**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:241212>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-20**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Sanja Povrženić

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja Sanja Povrženić

Predala je izraden diplomski rad dana: 24. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

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

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

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Diplomski ispit održat će se dana: 27. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Sanja Povrženić

**Struktura i svojstva polilaktid/dijatoma kompozita**

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Zagreb, rujan 2024.

## Struktura i svojstva polilaktid/dijatom kompozita

### Sažetak rada

Kompoziti su materijali sastavljeni od najmanje dviju komponenata različitih svojstava koji zajedno tvore novi materijal s poboljšanim svojstvima u odnosu na pojedinačne komponente.

Polimerni kompozit sastoji se od kontinuirane faze, polimerne matrice u kojoj je raspodijeljena, dispergirana faza, punilo. U ovom radu kao matrica korišten je polimer polilaktid (PLA) a kao dispergirana faza korišteno je punilo dijatom (D).

Polilaktid (PLA) je termoplastičan biorazgradivi polimer koji se sve više istražuje kao alternativa tradicionalnim plastikama iz fosilnih goriva, poput polietilena i polipropilena, dok je dijatom prirodno anorgansko punilo, amorfna silika ( $\text{SiO}_2$ ) koja potječe od sićušnih algi kremenjašica.

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj dodatka različitog udjela dijatoma na svojstva polilaktida. Ispitivanja su provedena na uzorcima pripremljenim u talini u Brabender gnjetilici i prešani na hidrauličkoj preši. Mehanička svojstva kompozita ispitana su rasteznim ispitivanjem, dok su toplinska svojstva analizirana diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Slobodna površinska energija određena je s mjerenjem kontaktnog kuta metodom položene kapi.

**Ključne riječi:** kompoziti, polilaktid, dijatom, toplinska svojstva, mehanička svojstva

## Structure and properties of polylactide/diatom composites

### Abstract

Composite materials are materials that consist of at least two components with different properties and form a new material with improved properties compared to the individual components.

A polymer composite consists of a continuous phase and a polymer matrix in which a dispersed phase, a filler, is distributed. In this work, the polymer polylactide (PLA) was used as the matrix and the diatom filler (D) as the dispersed phase.

Polylactide (PLA) is a thermoplastic, biodegradable polymer that is increasingly being explored as an alternative to conventional fossil fuel-derived plastics such as polyethylene and polypropylene, while diatomaceous earth is a natural inorganic filler, amorphous silica ( $\text{SiO}_2$ ), derived from tiny diatoms.

The aim of this work is to investigate the influence of the addition of different proportions of diatoms on the properties of polylactide. The tests were carried out on samples produced in a melt in a Brabender kneader and pressed on a hydraulic press. The mechanical properties of the composite were tested by tensile tests, while the thermal properties were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The surface free energy was determined by measuring the contact angle using the placed drop method.

**Key words:** composites, polylactide, diatom, thermal properties, mechanical properties

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Mireli Leskovic na uloženom vremenu, trudu i pri pisanju ovog rada.*

*Najveće hvala mojim roditeljima, prijateljima i dečku na strpljenju, potpori i ljubavi tokom cijelog studiranja.*

## Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Teorijski dio.....	2
2.1. Polilaktid.....	2
2.1.3. Prednosti i ograničenja PLA materijala .....	4
2.2. Dijatom .....	5
2.2.1. Definicija i svojstva dijatoma .....	5
2.2.2. Primjene dijatoma u različitim područjima .....	7
2.2.3. Utjecaj dijatoma na svojstva kompozita.....	8
2.3 Polimerni kompoziti .....	9
2.3.1. Međupovršina u kompozitima .....	10
2.4. Slobodna površinska energija .....	12
2.4.1. Slobodne površinska energija krutina .....	12
2.4.2 Matematički modeli proračunavanja slobodne energije površine .....	13
3. Eksperimentalni dio.....	15
3.1. Materijali .....	15
3.2. Priprava PLA/D kompozita .....	16
3.3. Karakterizacija PLA/dijatom kompozita.....	19
3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije.....	19
3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	20
3.3.3. Termogravimetrijska analiza .....	21
3.3.4. Mehanička svojstva .....	22
4. Rezultati i rasprava .....	23
4.1 Rezultati određivanja slobodne površinske energije .....	23
4.1.1 Parametri adhezije PLA/D kompozita.....	24
4.2. Toplinska svojstva PLA/dijatom kompozita .....	25
4.2.1 Rezultati DSC analize.....	25
4.2.2 Rezultati TGA analize .....	29
4.3. Rezultati mehaničkih ispitivanja .....	31
5. Zaključak .....	33
6. Literatura .....	34



# 1. Uvod

Zadnjih desetljeća povećana je svijest o ekološkim problemima i potreba za održivim razvojem što je potaknulo razvoj novih materijala koji bi zamijenili tradicionalne plastične materijale dobivene iz fosilnih goriva. Tako su se biorazgradivi polimeri, kao što je polilaktid (PLA), izdvojili kao obećavajuća alternativa zbog svoje mogućnosti razgradnje u okolišu pod odgovarajućim uvjetima. [1]

PLA je polimer dobiven iz obnovljivih izvora kao što su kukuruzni škrob ili šećerna trska te ima širok spektar primjene, uključujući ambalažu, medicinske implantate, poljoprivredu i tekstil. Osim svoje biorazgradivosti, PLA također ima dobra mehanička svojstva, termičku stabilnost i transparentnost, zbog čega je dobar izbor za mnoge primjene. [2]

Dijatomi su jednostanični mikroskopski organizmi koji oblikuju ljuske od silikata te mogu pronaći u morskim i slatkovodnim okruženjima. Njihova jedinstvena struktura, koju čine od razni oblici, omogućuje njihovu primjenu u područjima kao što su adsorpcija, filtracija, kataliza i materijali. [3] [4]

Spoj polilaktida i dijatoma u obliku kompozita nudi mnoge mogućnosti za poboljšanje svojstava PLA materijala. Dijatom se koristi kao punilo u PLA matrici s ciljem poboljšanja čvrstoće, otpornosti na udarce, termičke stabilnosti i biorazgradivosti kompozita. Osim toga, dijatomi mogu pružiti i dodatne funkcionalne karakteristike poput antimikrobnih svojstava. [5]

Cilj ovog istraživanja je istražiti strukturu i svojstva polilaktid/dijatom kompozita te analizirati utjecaj dijatoma na svojstva. Razumijevanje interakcija između polilaktida i dijatoma ključno je za optimizaciju procesa pripreme kompozita i njihovu daljnju primjenu u različitim industrijama.

## 2. Teorijski dio

### 2.1. Polilaktid

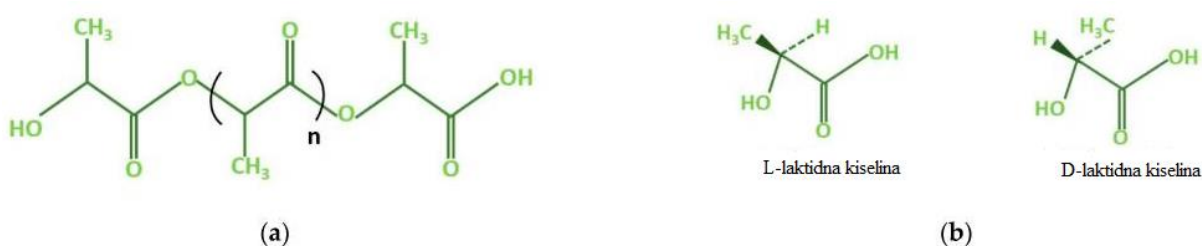
#### 2.1.1. Svojstva i karakteristike polilaktida

Polilaktid (PLA) je termoplastičan biorazgradivi polimer koji se sve više istražuje kao moguća zamjena konvencionalnim plastikama iz fosilnih goriva, poput polietilena i polipropilena.

Jedno od ključnih svojstava PLA-a je njegova biorazgradivost, odnosno mogućnost razgradnje u okolišu uz odgovarajuće uvjete, poput visoke temperature i prisutnosti mikroorganizama. [6]

Svojstva PLA ovise o izomerima u strukturi, temperaturi obrade, vremenu žarenja i molekulskoj masi. Stereokemija i izloženost toplini imaju izravan utjecaj na kristalnost PLA, i time na njegova svojstva općenito. Vrlo važno svojstvo polimera je stopa kristalnosti gdje je kristalnost pokazatelj udjela kristalne strukture u polimeru u odnosu na amorfnu.

Kristalnost utječe na mnoga svojstva polimera uključujući tvrdoću, vlačnu čvrstoću, krutost, i talište. [7]



Slika 1. (a) kemijska struktura polilaktidne kiseline; (b) izomeri laktidne kiseline [7]

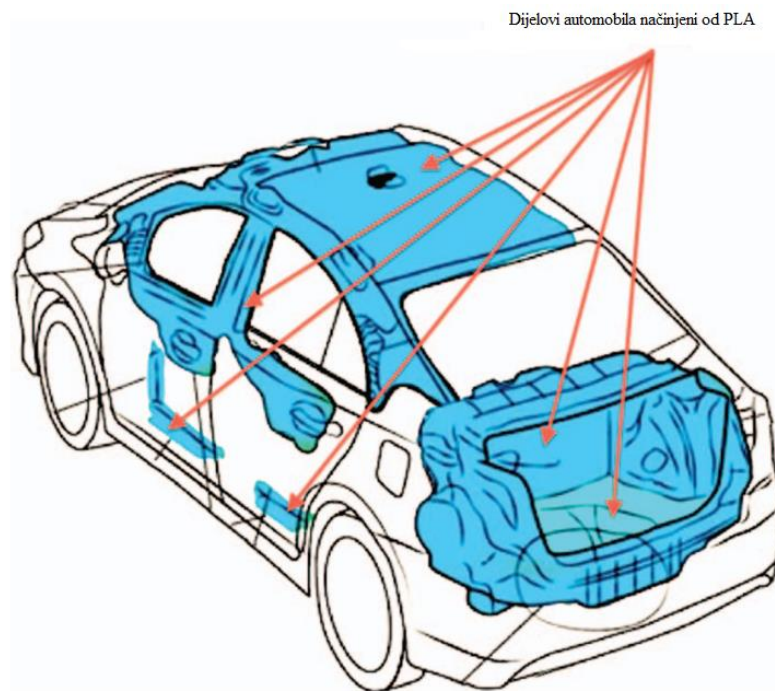
PLA kristali mogu rasti u 3 strukturne pozicije koje se nazivaju  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  oblicima. Karakteriziraju ih različite konformacije spirala i simetrije stanica, koje se razvijaju na temelju različitih toplinskih i/ili mehaničke obrade. PLA sa sadržajem PLLA većim od 90% ima tendenciju da bude kristalan, dok je PLA manje optički čist amorfan. Temperatura taljenja ( $T_m$ ) i temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) PLA se smanjuju sa smanjenjem udjela PLLA.

Fizikalna svojstva kao što su gustoća, toplinski kapacitet te mehanička i reološka svojstva PLA ovise o njegovoj temperaturi staklišta ( $T_g$ ). PLA je topljiv u dioksanu, acetonitrilu, kloroformu, metilen kloridu, 1,1,2-trikloroetanu i dikloroetanoj kiselini. Etil benzen, toluen, aceton i dobro otapaju PLA kada se zagriju do temperature vrelišta. Polimeri na bazi mliječne kiseline nisu topljivi u vodi, alkoholima kao što su metanol, etanol i propilen glikol i nesupstituiranim ugljikovodicima (npr. Heksan i heptan). [8]

### 2.1.2. Primjena PLA

PLA pokazuje zanimljive karakteristike za formulaciju kompozita te primjenu u raznim područjima. PLA je polimer visoke čvrstoće te se jednostavno obrađuje s konvencionalnim strojevima. Međutim, primjena PLA je još uvijek ograničena zbog veće cijene u odnosu na konvencionalne materijale, ali i zbog svoje krтости i niske toplinske stabilnosti. Kako bi se smanjio ukupni trošak i poboljšala mehanička svojstva, koriste se aditivi kao što su praškasta punila. Značajno poboljšanje mehaničkih svojstava može se postići uporabom vrlo male količine dodataka.

Na primjer, Toyota i Ford koristili su kompozite PLA/vlakna za izradu unutarnjih dijelova automobila, slika 2.



*Slika 2. Primjena biorazgradivih materijala u automobilima [9]*

Jedna od primjena PLA je za izradu ambalaže, posebice za hranu, čije je odlaganje i zbrinjavanje često problematično. Stoga je zamjena trenutnih materijala koji se koriste za izradu ambalaže s biorazgradivim materijalima vrlo poželjna.

Uporaba PLA u kontaktu s hranom smatra se sigurnom bez zdravstvenih rizika po potrošače, osobito kada se koristi na temperaturama nižim od temperature staklastog prijelaza, kako je navedeno u međunarodnim propisima koje su pokrenule Europska komisija i FDA.

Pakiranje hrane zahtijeva da organoleptička i nutritivna svojstva hrane ostanu nepromijenjenima, te stoga treba odabrati materijale s izvanrednim karakteristikama u smislu svojstava zaštite od zračenja, vodene pare, atmosfere plinova i organskih spojeva, sprječavajući propadanje i oksidaciju hrane uz očuvanje aroma i okusa.

Od početka komercijalne primjene PLA se koristi u medicini za izradu katetera, regeneracije tkiva i mnogih drugih primjena gdje su biorazgradivost i biokompatibilnost važni.

U posljednje vrijeme PLA mikrosfere koriste se u sustavima za kontroliranu dostavu lijekova s hidrofobnim i hidrofilnim ponašanjem. Kontrolirana razgradnja kapsula omogućuje produljeno trajanje životnog vijeka u krvotoku i povećanu farmakokinetiku. Amorfni PLA se brzo razgrađuje i izvrstan je kandidat za dostavu lijekova kao materijal za regeneraciju tkiva.

Zbog svoje biorazgradivosti PLA u poljoprivredi nalazi primjenu u proizvodnji filmova za malčiranje voća i povrća.



*Slika 3. Primjer filma za malčiranje [9]*

Jedna od prvih primjena PLA u elektronici bila je za izradu Walkmana 2001. godine. Također, nakon toga primjenu je našao i u izradi daljinskih upravljača i mobitelima. [9]

### **2.1.3. Prednosti i ograničenja PLA materijala**

PLA ima neke ključne razlike u odnosu na konvencionalne sintetske polimere, budući da se dobiva iz prirodnih izvora i biorazgradiv je, dok su sirovine za dobivanje sintetskih polimera jeftinije i dostupne u velikim količinama. Također, PLA je privukao određeni interes

industrijskih sektora zbog svoje relativno niske cijene i komercijalne dostupnosti u usporedbi s drugim bioplastikom.

Jasno je da je tržište PLA još uvijek u razvoju, ali očekuje se smanjenje troškova proizvodnje i poboljšanje performansi proizvoda što će rezultirati povećanjem interesa za PLA u industrijskoj uporabi. S industrijskog gledišta, dobra mehanička i toplinska svojstva koja nudi PLA kao i laka obradivost privukli su pozornost na ovaj materijal.

Na samom početku upravo je primjena u biomedicinskom području bila izražena jer je sam PLA još uvijek bio preskup za jeftine primjene. Zapravo, njegov visok omjer cijene i primjenjivosti ograničio je uporabu ovog polimera na materijale visoke učinkovitosti, kao što su biokompatibilni šavovi, implantati, uređaji za kontrolirano otpuštanje itd. [7]

Toplinska i mehanička svojstva PLA, kao što su toplinska stabilnost i otpornost na udarce niža je od one za konvencionalne sintetičke polimere koji se koriste za termoplastične primjene. Iz tog razloga, čisti PLA nije pogodan kao konkurent polimerima naftnih derivata ukoliko se ne modificira, bilo kao kopolimer, mješavina ili dodatkom odgovarajućih aditiva. PLA treba modificirati kako bi se poboljšala obrada ili svojstva materijala. Aditivi dostupni na tržištu koji se koriste za modifikaciju dolaze u obliku tekućine ili granulata. Na primjer, krutost PLA može se poboljšati korištenjem kopolimera etilena ili karbonata čime se povećava žilavost PLA.

Osim toga, PLA ima nisku čvrstoću u rastaljenom stanju u usporedbi s nekim konvencionalnim polimerima, poput PET-a ili PP-a. Ovaj nedostatak stvara poteškoće u obradi, osobito kod ekstrudiranja puhanjem filma, ekstrudiranja folije ili operacija pjenjenja. [9]

## **2.2. Dijatom**

### **2.2.1. Definicija i svojstva dijatoma**

Dijatomi su mikroskopski jednostanični organizmi kojima je stanična stjenka izrađena od silicijevog dioksida. Funkcionalno, one su pojedinačne stanice iako se mogu pojaviti kao niti, lanci ili kolonije, bilo u vodenom stupcu (fitoplankton) ili pričvršćene na bilo koji pojedinačni supstrat (bentos). Silikatna stanična stijenka okružuje organe stanice i ima ukrašenu i složenu strukturu. Silikatna stijenka je prozirna, omogućava ulaz svjetla, omogućavajući difuziju i izlučivanje materijala. Dijatomi su zastupljeni u gotovo svim staništima od slatkovodnih do boćatih voda. Dijatomi se dijele vegetativno i, kada resursi nisu ograničeni, velikom brzinom.

Dijatomi reagiraju na određeni broj okolišnih i bioloških varijabli mijenjanjem sastava zajednice i oblika rasta. Zbog svoje osjetljivosti mogu biti pouzdani indikatorski organizmi. [10]

Mehanička svojstva dijatoma su zanimljiva zbog njihovih jedinstvenih staničnih stijenki na bazi silicijevog dioksida, koje pokazuju kombinaciju snage, fleksibilnosti i složenog dizajna.

Ključna mehanička svojstva dijatoma su:

Visoka čvrstoća i krutost: dijatomejske frustule sastoje se od silicijevog dioksida, što im daje iznimnu čvrstoću. Silicij je raspoređen u vrlo poroznom i složenom uzorku, što pridonosi mehaničkoj otpornosti materijala.

Mala težina: Usprkos svojoj čvrstoći, dijatomi vrlo su lagani zbog svoje porozne strukture. To im omogućuje održavanje uzgona u vodenom stupcu.

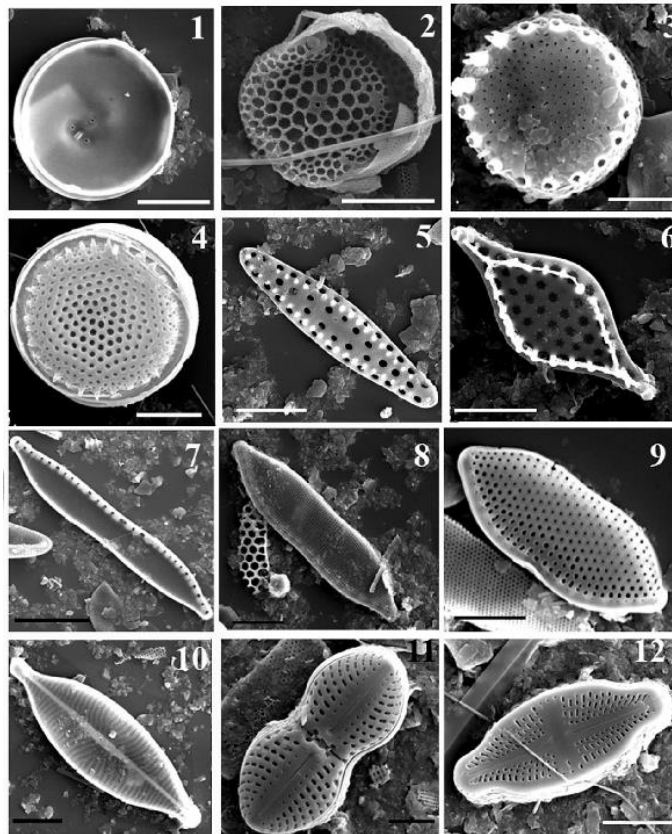
Otpornost na lom: složeni dizajn rubova, uključujući značajke poput rebara, pora i drugih mikrostrukture, pomaže u raspodjeli naprezanja i sprječava širenje pukotina.

Modul elastičnosti: Modul elastičnosti dijatoma, kojim se mjeri njihova krutost, varira među različitim vrstama, ali je općenito visok zbog silicija.

Fleksibilnost: Neke dijatomejske frustule pokazuju određeni stupanj fleksibilnosti zbog svoje strukture.

Apsorpcija energije: Hijerarhijska struktura dijatomejskih frustula, sa značajkama koje obuhvaćaju više ljuskica, pridonosi njihovoj sposobnosti da apsorbiraju energiju i odupru se mehaničkim utjecajima. [11]

Dijatomeje su mikroskopski jednostanični organizmi koji imaju stanicu zid od silicijevog dioksida. Iz tog razloga se kaže da žive u "staklenim kućama". Postoje tisuće vrsta dijatomeja. Postoje u dva opća oblika: u obliku cigare ili olovke (tzv pennate) i u obliku diska/bubnja ili cilindričnog (naziva se centričnim). Zlatnog izgleda, dijatomeje su jedinstvene jer proizvode ulje, dok druge vrste algi proizvode škrob.



*Slika 4. Primjer dijatoma riječnog podrijetla [12]*

### **2.2.2. Primjene dijatoma u različitim područjima**

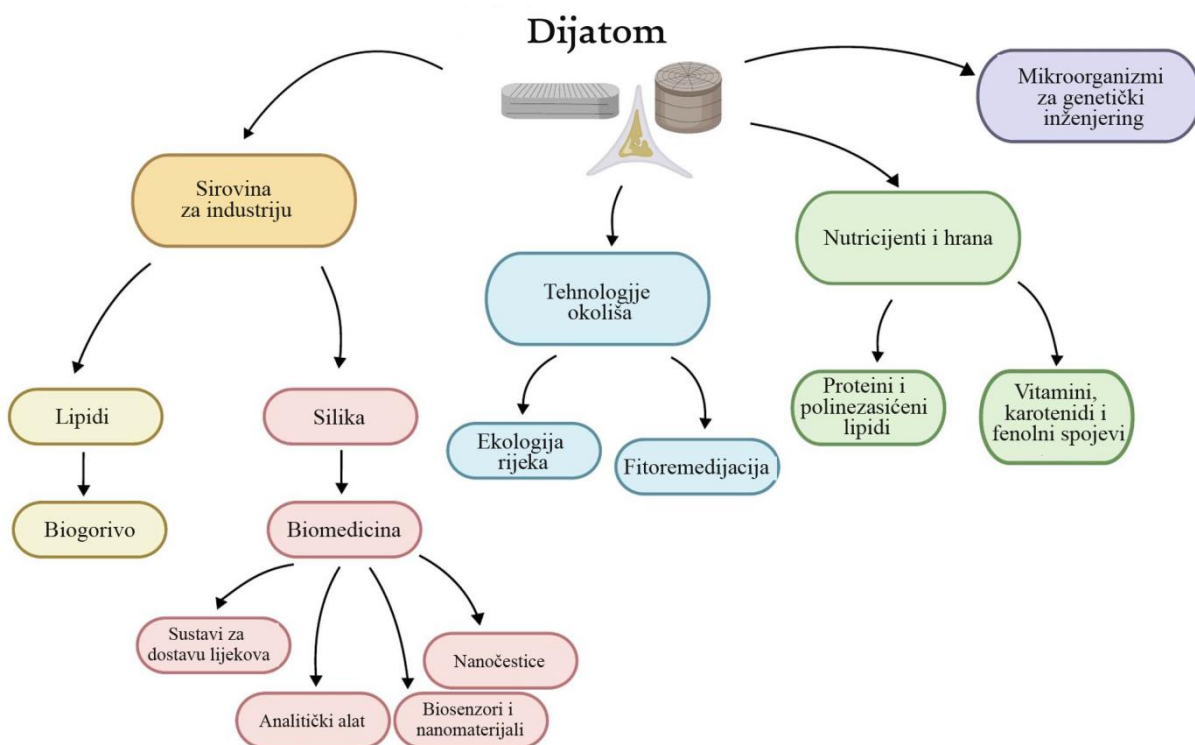
Dijatomi se primjenjuju u raznim područjima kao što su biotehnologija, biomedicina, nanotehnologija, forenzika i biogoriva. [4]

Dijatomi se koriste za dostavu lijekova zahvaljujući njihovim jedinstvenim silicijskim frustulama koje omogućavaju kontrolirano oslobađanje lijekova. Njihova biokompatibilnost, biodegradabilnost i veličina pora čine ih pogodnim za ovu primjenu. Dijatomi mogu zaštititi lijekove od degradacije i omogućiti ciljani transport. Istraživanja su pokazala da dijatovski biosilicij može prenositi lijekove i omogućiti kontrolirano oslobađanje kroz površinu. [13]

Dijatomi, poput ostalih mikroalgi, su odličan izvor biomase za zamjenu neobnovljivih izvora energije. Njihova sposobnost da akumuliraju visoke nivoe lipida čini ih idealnim sirovinama za proizvodnju biogoriva. Lipidi koji se nalaze u dijatomu su glavna sirovina za naftu, a istraživanja pokazuju da se ovi lipidi zadržavaju milijunima godina, što ih čini izuzetno stabilnim biomarkerima. Manipulacijom uvjeta rasta i kulture, poput svjetla i hranljivih tvari, mogu se ciljano povećati nivoi lipida u dijatomima, otvarajući mogućnosti za komercijalnu proizvodnju biogoriva. Osim toga, optimizacija profila masnih kiselina može poboljšati



kvalitetu biodizela, što doprinosi ekonomičnosti proizvodnje. Shematski prikaz različitih primjena dijatoma u zelenoj industriji prikazan je na slici 5. [14]



Slika 5. Shematski prikaz različitih primjena dijatoma u zelenoj industriji [14]

Nadalje, fosili dijatoma u sedimentnim jezgrama pružaju važne informacije o povijesnim klimatskim uvjetima i ekološkim promjenama tijekom geoloških vremenskih perioda te uvelike doprinose istraživanjima. [15]

### 2.2.3. Utjecaj dijatoma na svojstva kompozita

Kompoziti ojačani frustulama dijatoma pokazuju značajna poboljšanja mehaničkih svojstava. Razlog tome je što se čestice dijatoma jednoliko raspodjeljuju unutar kompozita, što dovodi do poboljšanja mehaničkih svojstava na sobnoj temperaturi, uključujući vlačnu i tlačnu čvrstoću. [16]

Dijatomi imaju visoku termostabilnost i relativno visok sadržaj vezane vode, što doprinosi strukturalnoj stabilnosti materijala. Također, dijatomi poboljšavaju elektrokemijska svojstva anodne elektrode u litij-ionskim baterijama, omogućujući veći kapacitet u usporedbi s grafitnim elektrodama. [17]



## 2.3 Polimerni kompoziti

Kompoziti su materijali koji se sastoje od dvije ili više kemijski i fizički različitih faza s jasno vidljivom granicom faza. Različiti materijali kombiniraju se s namjerom da se dobije materijal boljih strukturnih ili funkcionalnih svojstava. [18]

Kompoziti predstavljaju važne materijale današnjice zbog brojnih prednosti kao što su mala masa, otpornost na koroziju, visoka čvrstoća na zamor i dr.. Koriste se kao materijali za izradu konstrukcija zrakoplova, elektroničkog pakiranja medicinske opreme i svemirskih vozila za izgradnju domova i sl. [18]

Osnovna razlika između mješavina i kompozita jest u tome što dva glavna sastojka u kompozitima ostaju prepoznatljiva, dok kod mješavina, ovisno o njihovoj mješljivosti, pojedine komponente možda neće biti vidljive.

Polimerni kompoziti sastoje se od najmanje dvije faze, kontinuirane faze - polimerne matrice u kojoj su raspodijeljene čestice (ili kratka vlakna) punila kao diskontinuirana faza.

Kombinacijom dvaju materijala različitih svojstava, a u nekim slučajevima i orijentacijom jedne faze unutar druge, moguće je dobiti materijal boljih svojstava nego što su svojstva pojedinačnih komponenata kompozitnog sustava. [18] [19] Na mjestu kontakta između matrice i punila, formira se međupovršina ili međufaza. [19]

Međupovršina je ustvari međupovršinsko područje unutar kojeg se svojstva razlikuju u odnosu na pojedine komponente sustava i o njoj ovise ponašanja kompozita. Svojstva međupovršine utječu na svojstva polimernih kompozita u cjelini. [20] Prema Pigottu, međupovršina predstavlja srce kompozita i njena svojstva utječu na svojstva kompozita zbog njene uloge u prijenosu naprezanja između punila i matrice. [21]

Svojstva polimera u međufaznom sloju definirana su značajkama pojedinih faza kompozita: slobodnom površinskom energijom punila i polimerne matrice i fleksibilnošću polimernih lanaca. Znatno je utjecaj svojstava polimera u međupovršinskom sloju, ovisno o kemijskoj strukturi polimera. [22]

Polimerna matrica u kompozitu služi kao nosač punila i prenosi naprezanje s međupovršine s punilom, jer su punila materijali visoke čvrstoće i krutosti. Polimerna matrica može biti homopolimer ili kopolimer. Karakteristike polimerne matrice su kristalizacija matrice, fleksibilnost lanaca i površinska energija matrice. Punilo kompozitu daje svojstvo čvrstoće i krutosti dok matrica doprinosi svojstvu žilavosti. [19]

Punilo u kompozitima može biti organskog ili anorganskog podrijetla. Koriste se u nekoliko oblika ali glavna podjela je ona na punilo u obliku dugih i kratkih vlakana, te čestica različitih oblika i dimenzija. Orijehtacija punila važna je kod kompozita punjenih vlaknima, obzirom da se svojstva mijenjaju u smjeru okomitom na smjer vlakana, u odnosu na svojstva u smjeru paralelnom sa smjer vlakana. Osnovne značajke punila su oblik i veličina čestica, raspodjela veličina čestica, gustoća pakiranja čestica, specifična površina i aktivnost površine. Većina punila u primjeni su mikroskopskih veličina što predstavlja problem u mjerenju, opisu i kvantificiranju oblika. [19]

Na međupovršini ili međufazi uspostavljaju se interakcije koje značajno utječu na svojstva kompozita. Svojstva kompozita ovise o specifičnoj površini punila, koja predstavlja površinu kontakta između dviju faza, odnosno površinu na kojoj se uspostavljaju interakcije između površine punila i matrice. [19]

### **2.3.1. Međupovršina u kompozitima**

Adhezija polimera s anorganskim i organskim krutinama predstavlja jedan od čimbenika svojstven svim polimernim višefaznim materijalima. Osnovni principi adhezije kompleksne su prirode te uključuju kemijske, fizikalne i mehaničke aspekte. Brojne su teorije, mehanizmi adhezije koje omogućuju kvalitativna predviđanja svojstava međupovršine, ali ne omogućuju kvantitativno predviđanje jakosti adhezije na međupovršini polimer/punilo.

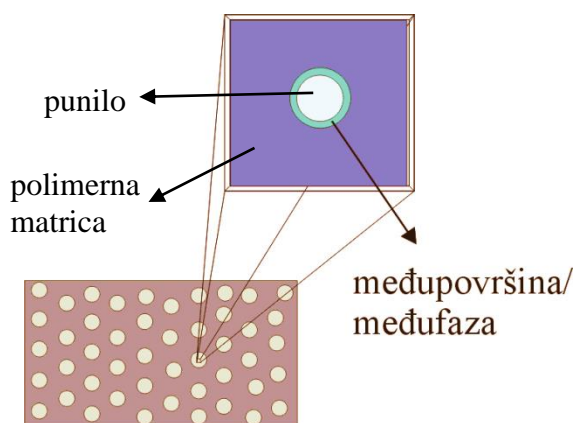
Spoznaje u području adhezije omogućavaju nam objašnjavanje pojedinačnih fenomena koji se zasnivaju na osnovnim principima adhezije. [23] Interakcije na međupovršini i međufaza imaju ključnu ulogu u svim višefaznim materijalima, neovisno o broju i vrsti njihovih komponenata ili njihove strukture. [21] Međupovršina je jednako važna u polimerima punjenim česticama, vlaknima ojačanim kompozitima, nanokompozitima, polimernim mješavinama i biomimetičkim materijalima.

Višekomponentni materijali sastoje se od nekoliko faza, u kojima se između faza formira međupovršina. Interakcije između faza kroz međufazu predstavljaju jedan od čimbenika koji određuju svojstva tih materijala, a proučavanje i modifikacija međupovršinskih interakcija od izuzetne su važnosti za njihov razvoj. Važnost međupovršine i međufaze prepoznata je od brojnih znanstvenika koji se bave istraživanjem heterogenih višefaznih sustava. U nekim se slučajevima svojstva međupovršine/međufaze pripisuju svojstvima kompozita u cjelini. [24]

Uloga interakcija na međupovršini polimer/punilo jest važan čimbenik, međutim, poteškoće procjene uloge međupovršine i međufaze potječe od činjenice da vrsta, mehanizam i jakost interakcija koje se uspostavljaju između faza u višekomponentnim sustavima ovisi o karakteristikama komponenata te može varirati.

Četiri osnovna čimbenika: svojstva komponenata, sastav, struktura i interakcije na međupovršini određuju svojstva heterogenih materijala kao što su kompoziti. [19]

Međupovršina predstavlja jasno definirano područje odnosno dvodimenzionalno područje kontakta između dviju faza, slika 6.



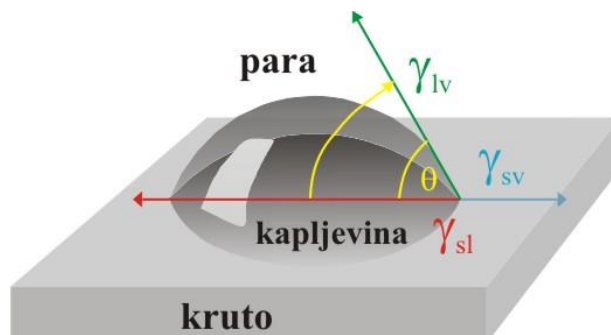
*Slika 6. Područje međupovršine polimer/punilo u kompozitu*

U heterogenim sustavima gotovo uvijek se formira međufaza odnosno područje koje ima određenu debljinu i svojstva koja se razlikuju od onih koja pokazuju pojedine komponente. Međufaza predstavlja trodimenzijsko područje kontakta između faza u kojem dolazi do postupne promjene svojstava pri prijelazu jedne faze u drugu. Takva međufaza jest posljedica adsorpcije polimera na površinu čestica u kompozitima punjenim česticama, interdifuzije komponenata u mješavinama ili različitih kemijskih reakcija na međupovršini.

Zbog velikog broja mehanizama interakcija i kompleksne strukture koja nastaje kao posljedica teško je izvesti opće zaključke o međufazi. Međutim, postojanje međufaze je činjenica. Brojni su pokušaji određivanja debljine međufaznog sloja i njezinih svojstava. [21] [22] Utjecaj međufaze na svojstva višekomponentnih materijala ovisi o njihovom broju i karakteristikama. Karakteristike ovise o mehanizmu nastajanja međufaze i o svojstvima komponenata. Ako se međufaza nastaje kemijskim reakcijama, predviđanje svojstava je izrazito teško. Ako se međufaza formira fizikalno-kemijskim interakcijama, njezina debljina je određena jakošću interakcija, dok su njezina svojstva određena karakteristikama komponenata.

## 2.4. Slobodna površinska energija

Nužan uvjet ostvarivanja adhezijske veze jest uspostava kontakta između dviju faza, što se s termodinamičkog stajališta može definirati teorijom kontaktnog kuta kapljice postavljene na krutu površinu, slika 7. [25]



Slika 7. Kap kapljevine na krutoj površini

Kapljica se razlijeva po krutoj površini dok se ne uspostavi ravnotežno stanje. Sile koje djeluju na periferiji kapljice čine kontaktni kut  $\theta$  s krutom površinom. [25] Ovisnost površinskih napetosti komponenta i ravnotežnog kontaktnog kuta definirana je Youngovom jednadžbom:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

gdje je:  $\gamma_{sv}$  – slobodna energija međupovršine kruto-para,  $\gamma_{sl}$  – slobodna energija međupovršine kruto-kapljevina,  $\gamma_{lv}$  – slobodna međupovršinska energija kapljevina-para,  $\theta$  - kontaktni kut. [25]

### 2.4.1. Slobodne površinska energija krutina

Fowkes [25] prvi iznosi pristup aditivnosti komponenta slobodnoj površinskoj energiji i pretpostavlja da se ukupna površinska energija ( $\gamma$ ) sastoji od različitih komponenta od kojih svaka potječe od međumolekulnih i međuatomskih sila na međupovršini:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^{ad} + \gamma^e \dots \quad (2)$$

gdje je  $\gamma$  slobodna površinska energija, indeks  $d$  se odnosi na disperzijske sile,  $i$  na inducirani dipol-dipol,  $p$  na dipol-dipol,  $h$  na vodikovu vezu,  $\pi$  na  $\pi$  vezu,  $ad$  na akceptor-donorske interakcije,  $e$  na elektrostatske sile. U pojednostavljenom obliku jednadžba se može napisati kao:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^n \quad (3)$$

gdje je  $\gamma^n$  nedisperzijska komponenta slobodne energije površine. Ova komponenta predstavlja sumu svih dijelova energije površine koje potječu od nedisperzijskih međumolekulnih interakcija.

#### 2.4.2 Matematički modeli proračunavanja slobodne energije površine

**Owens-Wendtov** [26] model se zasniva na pretpostavci aditivnosti slobodne površinske energije, tj. da je slobodna energija čiste faze  $i$  jednaka sumi doprinosa disperzijske,  $\gamma_i^d$ , i polarne komponente,  $\gamma_i^p$ , slobodne površinske energije

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (4)$$

ovaj model uključuje i pretpostavku prema kojoj je slobodna međupovršinska energija kruto-kapljevina jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza,  $s$  i  $l$  koje su u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (5)$$

Uvođenjem ove pretpostavke u Youngovu jednadžbu, definira se slobodna energija površine krutine,  $\gamma_s$ , uz pretpostavku da je poznata vrijednost slobodne površinske energije kapljevine,  $\gamma_{lv}$  i dobiva se izraz:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (6)$$

Određivanje disperzijske i polarne komponente slobodne površinske energije zasniva se na mjerenju kontaktnog kuta s dvije kapljevine poznatih vrijednosti slobodne površinske energije.

Model geometrijske sredine koristi se za sustave visoke površinske energije, kao što su metali, keramika i sl.

**Wu** [27] predlaže model koji uz pretpostavku aditivnosti komponenata uključuje i pretpostavku da je slobodna međupovršinska energija jednaka harmonijskoj sredini slobodnih površinskih energija faza  $s$  i  $l$  koje su međusobno u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (7)$$

Uvođenjem ove pretpostavke u Youngovu jednadžbu, definira se slobodna površinske energija krutine,  $\gamma_s$ , uz pretpostavku da je poznata vrijednost slobodne površinske energije kapljevine,  $\gamma_l$  i dobiva se izraz:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (8)$$

Model harmonijske sredine primjenjuje se za površine niske slobodne površinske energije kao što su polimeri.

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Materijali

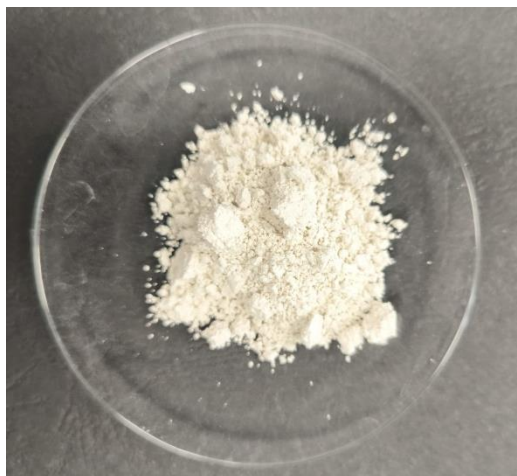
Za pripremu PLA/D kompozita korišteni su:

- **Polimerna matrica** polilaktid (PLA) ( $C_3H_4O_2$ )<sub>n</sub> Polilaktid (PLA) - Polylactide resin, 3251D, NatureWorks, USA,  $\rho = \text{gcm}^{-3}$ ,  $t_f = 150\text{-}160^\circ\text{C}$ , slika 8



*Slika 8. Polimerna matrica: PLA granule*

- **Punilo** dijatom, dijatomejska zemlja proizvođača *NatVita*, kemijske formule  $SiO_2$ , sastava 89 – 95 % amorfnog silicijevog dioksida ( $SiO_2$ ) i manje od 1 % kristalnog silicija, zemlja podrijetla Nevada, SAD (slatkovodne naslage), slika 9



*Slika 9. Punilo: dijatomejska zemlja*

### 3.2. Priprava PLA/D kompozita

Kompozitni sustavi PLA/D pripremljeni su umiješavanjem granula PLA polimerne matrice s različitim udjelima punila dijatoma u talini na Brabender gnjetilici, slika 10. Sastavi kompozita navedeni su u tablici 1. Prije stavljanja kompozita u Brabender gnjetilicu PLA polimer i punilo prethodno su dobro pomiješani u plastičnoj čaši a zatim su prebačeni u komoru Brabender gnjetilice.

*Tablica 1. Sastavi pripremljenih PLA/dijatoma kompozita*

Kompozit	masa (g) PLA	masa (g) dijatoma
PLA - 0	40,00	0,00
PLA/D 0,1%	39,96	0,04
PLA/D 0,3%	39,88	0,12
PLA/D 0,5%	39,80	0,20
PLA/D 1,0%	39,60	0,40
PLA/D 3,0%	38,80	1,20
PLA/D 5,0%	38,00	2,00

Umješavanje je provedeno pri temperaturi od 180 °C. Početna brzina miješanja bila je 20 min<sup>-1</sup> u vremenu od 3 minute a zatim je brzina miješanja povećana na 60 min<sup>-1</sup> tijekom sljedećih 5 minuta.

Nakon umješavanja kompozitna talina vađena je pomoću pincete, postavljena na teflonsku podlogu i usitnjena škarama. Dobiveni kompozitni komadići, slika 11, dalje su korišteni za izradu pločica za ispitivanja. Pločice dimenzija 100 mm x 100 mm, debljine 1 mm dobivene su prešanjem u kalupu na hidrauličkoj preši Fontune, slika 12, pri temperaturi 180°C i tlaku od 25 kPa.





*Slika 10. Brabender gnjetilica*



*Slika 11. Kompozit pripravljen i narezan nakon zamješavanja u Brabender gnjetilici*



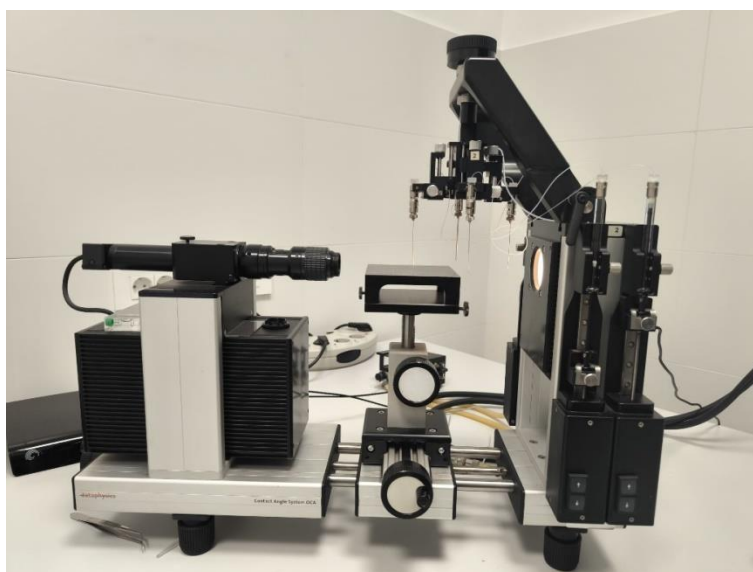
*Slika 12. Hidraulička preša Fontune*

### 3.3. Karakterizacija PLA/dijatoma kompozita

#### 3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije

Površinske karakteristike ishodnog PCL polimera i punila dijatoma određene su mjerenjem kontaktnog kuta na uređaju DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH, slika 13.

Mjerenja su provedena na PLA pločici i pastilama dijatoma, pri temperaturi od  $23 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Volumen kapi iznosio je 1  $\mu\text{l}$ . Srednja vrijednost kontaktnog kuta za pojedinu testnu kapljevinu dobivena je na osnovi 5 mjerenja. Standardno odstupanje podataka iznosilo je manje od  $2^\circ$ .



*Slika 13. Uređaj DataPhysics OCA 20*

Slobodna površinska energija ispitivanih uzoraka proračunata je pomoću računalnog programa SCA 20 (Version 2.01, DataPhysics Instruments, GmsH, 2001), primjenom modela geometrijske sredine (Owens-Wendt i Kaelble – jednadžba 5) i modela harmonijske sredine (Wu – jednadžba 7).

Proračunate vrijednosti slobodne površinske energije PLA matrice i punila dijatoma korištene su za proračun parametara adhezije kompozitnih sustava: rada adhezije,  $W_{p/m}$ , slobodne međupovršinske energije,  $\gamma_{p/m}$ , i koeficijenta razlijevanja,  $S$ .

### 3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je vrlo česta toplinska metoda analize materijala. Mjeri energiju unesenu u sustav kao funkciju temperature ili vremena. Primjenjuje se za karakterizaciju širokog spektra materijala kao što su polimeri, prehrambeni proizvodi, organski i anorganski spojevi, glina, metali. Princip rada temelji se na mjerenju promjene toplinskog toka s vremenom ili s temperaturom uzorka ili referentnog materijala te računa toplinska energija koja se razmjenjuje između uzorka i okoline. Time je moguće odrediti prijelazi prvog i drugog reda polimera, kao što su temperatura kristalizacije ( $T_c$ ), taljenja ( $T_m$ ) i staklastog prijelaza ( $T_g$ ) svakog koraka reakcije, a to se može zabilježiti na temelju topline koju materijal apsorbira ili oslobađa kod određene temperature. [28] [29]

Ispitivanja su provedena na uređaju Mettler Toledo DSC 823<sup>e</sup>, slika 14, neizotermnom metodom u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja, uz hlađenje hladnjakom (Intracooler) u inertoj struji dušika, protoka 60 cm<sup>3</sup>/min.



Slika 14. DSC uređaj Mettler Toledo DSC 823e

Uzorci mase oko 10 mg izvagani su i stavljeni u standardne aluminijske posudice (40  $\mu$ l) s probušenim poklopcem te su zatvoreni ručnom prešom. Metoda mjerenja podijeljena je u tri ciklusa. Prvi ciklus zagrijavanja proveden je od 0 do 180°C brzinom 10 °C/min. Ovaj ciklus proveden je kako bi se uklonila prethodna toplinska povijest uzorka što je osobito važno kod semikristalnih polimera. Nakon toga slijedio je ciklus hlađenja od 180°C do 0°C konstantnom brzinom 10°C/min. U ovom ciklusu uzorak je izložen kontroliranom procesu hlađenja. U drugom ciklusu zagrijavanja uzorak je zagrijavan od 0°C do 200°C, brzinom zagrijavanja 10°C/min. Toplinski prijelazi očitani su iz ciklusa hlađenja i drugog ciklusa zagrijavanja.

Iz dobivenih podataka proračunat je stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ ) prema jednadžbi:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0(1-\omega)} \cdot 100 (\%) \quad (9)$$

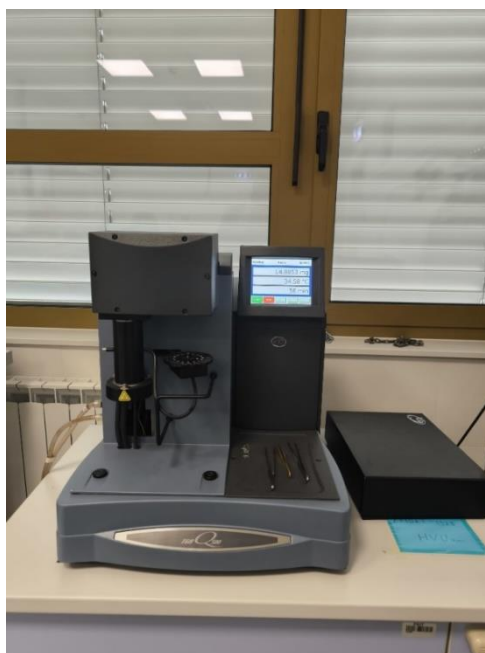
$\Delta H_m$  i  $\Delta H_{cc}$  (J/g) predstavlja entalpiju taljenja i entalpiju hladne kristalizacije.  $\Delta H_m^0$  odgovara teorijskoj vrijednosti entalpije taljenja potpuno kristalnog PLA, koji prema literaturi [30] iznosi 93,0J/g.  $(1 - \omega)$  predstavlja udio mase PLA polimera u kompozitu (bez punila dijatoma).

### 3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je tehnika koja kontinuirano prati promjenu mase uzorka s temperaturom, kao i promjenu mase pri konstantnoj temperaturi. Sukladno tome, može se koristiti za analize različitih uzoraka. Ova analiza daje informacije o fizikalnim fenomenima kao što su fazni prijelazi, apsorpcija i desorpcija, kao i kemijski fenomeni uključujući kemisorpcije, toplinske razgradnje i reakcija kruto-plin (npr. oksidacija ili redukcija).

Termogravimetrijski analizator je instrument koji se sastoji od posude za uzorke poduprte preciznom vagom, koja se nalazi u peći i grije se ili hladi tijekom eksperimenta. Masa uzorka prati se tijekom eksperimenta, a plin za pročišćavanje uzorka kontrolira okolinu uzorka. [31]

Ispitivanja toplinske stabilnosti ishodnog PLA polimera i PLA/D kompozita provedena su na termogravimetru TA Instruments Q500, slika 15, u temperaturnom području od sobne temperature do 900°C pri brzini zagrijavanja od 10°C/min, u standardnim Pt posudicama, u internoj atmosferi dušika protoka 60 cm<sup>3</sup>/min. Masa uzorka iznosila je oko 10 mg.



Slika 15. TGA uređaj TA Instruments Q500

### 3.3.4. Mehanička svojstva

Rastezna svojstva ishodnog PLA polimera i PLA/D kompozita ispitana su na Zwick kidalici 1445, slika 16. Iz pločica PLA/D kompozita skalpelom su izrezana ispitna tijela dimenzija 10 mm x 100 mm, debljine 1 mm. Ispitivanja su provedena na po 5 ispitnih tijela kako bi se dobilo dovoljno informacija za statističku analizu.



*Slika 16. Kidalica Zwick 1445*

Ispitno tijelo je učvršćeno u čeljusti kidalice te su u program uneseni potrebni podatci, naziv i vrsta materijala, dimenzije ispitnog tijela, brzina ispitivanja, razmak čeljusti, temperatura i vlažnost zraka. Ispitivanja su provedena pri 23°C i 50% relativne vlage, uz razmak čeljusti od 50 mm i brzinu rastezanja od 50 mm/min.

Kao rezultat prikazane su prosječno dobivene vrijednosti mjerenja. Karakteristične vrijednosti, dobivene ovim testom su: rastezni modul ( $E$ (MPa)), granica razvlačenja ( $\sigma_y$ (MPa)), prekidna čvrstoća ( $\sigma_R$ (MPa)) i prekidno istežanje ( $\varepsilon_R$ (%)) te rad do loma ( $W$ (Nm)).



## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1 Rezultati određivanja slobodne površinske energije

Slobodna površinska energija PLA polimera i punila dijatoma dobivena je mjerenjem kontaktnog kuta s dvije kapljevine, polarnom (voda) i nepolarnom (dijodometan) a dobivene vrijednosti kontaktnih kutova dane su u tablici 2.

*Tablica 2. Vrijednosti kontaktnih kutova na površini PLA i dijatoma s vodom i dijodometanom*

Uzorak	Vrijednosti kontaktnih kutova, $\theta / ^\circ$	
	Voda	Dijodometan
PLA	$73,1 \pm 2,4$	$49,9 \pm 1,8$
Dijatoma	$22,2 \pm 1,9$	$35,1 \pm 1,4$

Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova upućuju u kojoj mjeri kapljevine vlaže krutu površinu odnosno ukazuju na interakcije s pojedinom kapljevnom. Kontaktni kut s vodom predstavlja mjeru hidrofilnosti odnosno hidrofobnosti površine. Ukoliko je vrijednost  $\theta_{voda} < 90^\circ$  tada se površina razmatra kao hidrofilna a ako je vrijednost  $\theta_{voda} > 90^\circ$  tada se površina razmatra kao hidrofobna.

Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom ( $73,1^\circ$ ) na površini PLA polimera ukazuje na slabije vlaženje i njegovu hidrofobnu prirodu što je posljedica nepolarosti površine polimera. S druge strane niža vrijednosti kontaktnog kuta s vodom na površini punila dijatoma ukazuje na značajno vlaženje odnosno prisutnost jakih interakcija s polarnom kapljevnom i hidrofilnu prirodu površine. Navedeno je posljedica kemijske strukture dijatoma, amorfnog  $\text{SiO}_2$ , odnosno prisutnih hidroksilnih (silanolnih Si-OH) skupina na površini i zbog toga visoke aktivnosti površine. [32]

Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene s različitim testnim kapljevnama, korištene su za proračun slobodne površinske energije i njene disperzijske i polarne komponente.

Vrijednosti disperzijskih i polarnih komponenata, te ukupne slobodne površinske energije proračunate korištenjem jednadžbi Owens-Wendt (5) i Wu (7) i indeksa polarosti,  $x^p = \gamma_s^p / \gamma_s$  dane su u tablici 3.

Tablica 3. Vrijednosti disperzijske i polarne komponente te ukupne slobodne površinske energije i indeksa polarnosti PLA polimera i punila dijatoma

Uzorak	Slobodna površinska energija / $mJm^{-2}$						$x^p$	
	Owens-Wendt model			Wu model				
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	OW	Wu
PLA	34,32	7,53	41,85	35,44	12,41	47,85	0,18	0,26
dijatoma	41,99	31,12	73,11	42,34	34,72	77,06	0,43	0,45

Dobivene vrijednosti slobodne površinske energije ukazuju na značajne razlike između punila i polimera. Niža vrijednost polarne komponente PLA, za 4,12 puta, ukazuje na nisku polarnost površine ovog polimera u odnosu na punilo dijatoma što ukazuje na značajniji doprinos polarnih sila na površini dijatoma.

Visoka vrijednost slobodne površinske energije punila dijatoma ukazuje na visoku aktivnost površine i mogućnost uspostavljanja značajnih interakcija. Visoke vrijednosti polarne komponente punila u odnosu na polimer odražava polarnu prirodu površine punila, zbog prisutnih hidroksilnih skupina.

Više vrijednosti slobodne površinske energije PLA matrice i punila proračunate Wu-ovim modelom, posljedica je matematičkog pristupa, harmonijske sredine. Wuov model se češće koristi za proračun slobodne površinske energije sustava niske energije, kao što su polimeri.

Iz vrijednosti indeksa polarnosti vidljivo je da je znatno veća polarnost dijatoma u odnosu na polimernu PLA matricu.

Dobivene vrijednosti slobodnih površinskih energija korištene su za proračun parametara adhezije.

#### 4.1.1 Parametri adhezije PLA/D kompozita

Adhezija na međupovršini dviju faza, odnosno između polimerne matrice i punila značajno utječe na svojstva kompozita. Jedan od načina procjene adhezije na međupovršini jest proračun parametara adhezije: termodinamičkog rada adhezije,  $W_{12}$  (jednadžba 10), slobodne međupovršinske energije  $\gamma_{12}$  (jednadžba 11) i koeficijenta razlijevanja,  $S_{12}$  (jednadžba 12). [24]

$$W_A = \gamma_{punilo} + \gamma_{matrica} - \gamma_{punilo/matrica} \quad (10)$$



$$\gamma_{pm} = \gamma_p + \gamma_m - \frac{4 \gamma_p^d \gamma_m^p}{\gamma_p^d + \gamma_m^p} - \frac{4 \gamma_p^d \gamma_m^p}{\gamma_p^d + \gamma_m^p} \quad (11)$$

$$S = \gamma_{punilo} - \gamma_{matrica} - \gamma_{punilo/matrica} \quad (12)$$

Prisutnost interakcija na međupovršini matrica / punilo, iako važan, predstavlja samo jedan od čimbenika koji utječu na svojstva kompozita. Prilikom razmatranja kompozita od izuzetne su važnosti i veličina površine kontakta, jednolikost raspodjele čestica punila i morfologija kompozita. Stoga je za dobivanje boljeg uvida u promjene u strukturi kompozita potrebno uzeti u obzir većinu čimbenika. Prema literaturnim spoznajama, neki od uvjeta optimalne adhezije su:  $W_{p/m}$  = maksimalan,  $S_{p/m} > 0$ ,  $\gamma_{p/m}$  = minimalna ( $\rightarrow 0$ ). [24]

Tablica 4. Parametri adhezije para PLA/D

Par komponenata	Parametri adhezije / mJm <sup>-2</sup>		
	$\gamma_{12}$	$W_{12}$	$S_{12}$
PLA/dijatom	8,42 <sup>OW</sup>	106,54 <sup>OW</sup>	22,84 <sup>OW</sup>
	11,13 <sup>Wu</sup>	113,78 <sup>Wu</sup>	18,07 <sup>Wu</sup>

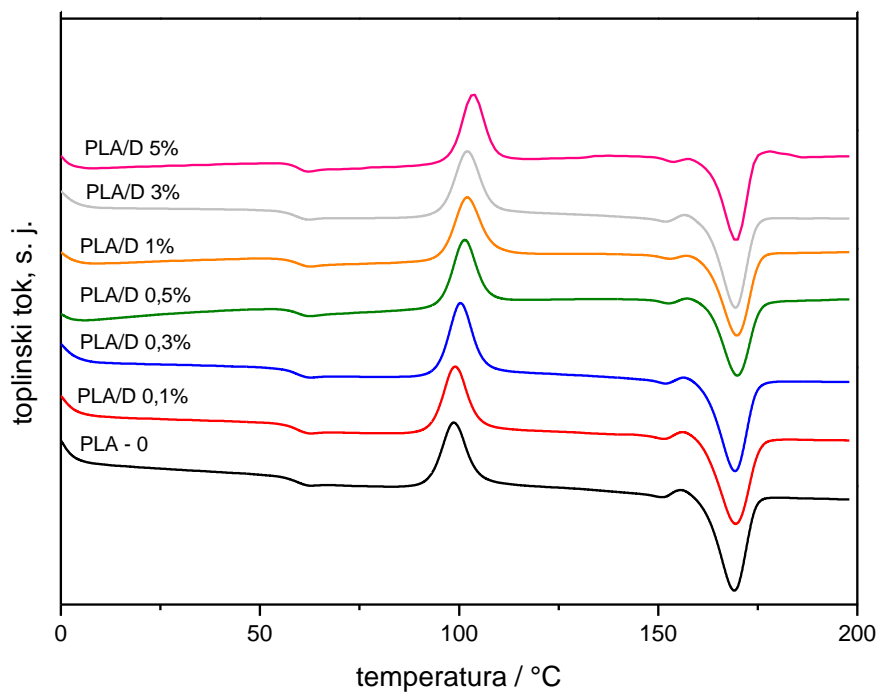
Vidljivo je da istraženi par kompozita PLA/dijatom zadovoljava uvjete optimalne adhezije. Visoka vrijednost rada adhezije, niska vrijednost međupovršinske energije i pozitivan koeficijent razlijevanja upućuju na dobro vlaženje dijatoma PLA matricom.

Može se očekivati da će se pretpostavljena svojstva međupovršine na osnovi proračuna parametara adhezije odraziti na toplinska i mehanička svojstva PLA/D kompozita.

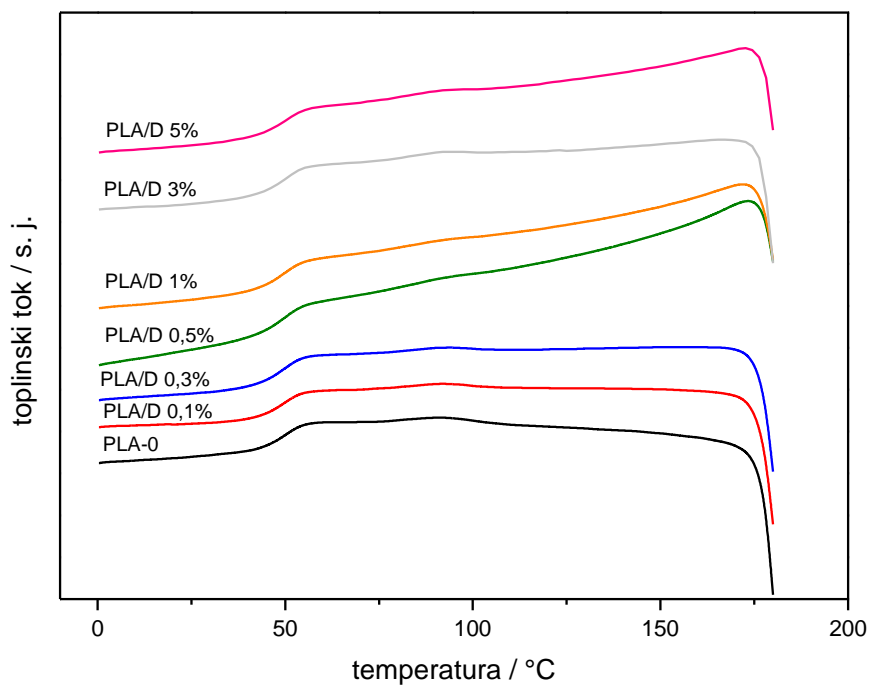
## 4.2. Toplinska svojstva PLA/dijatom kompozita

### 4.2.1 Rezultati DSC analize

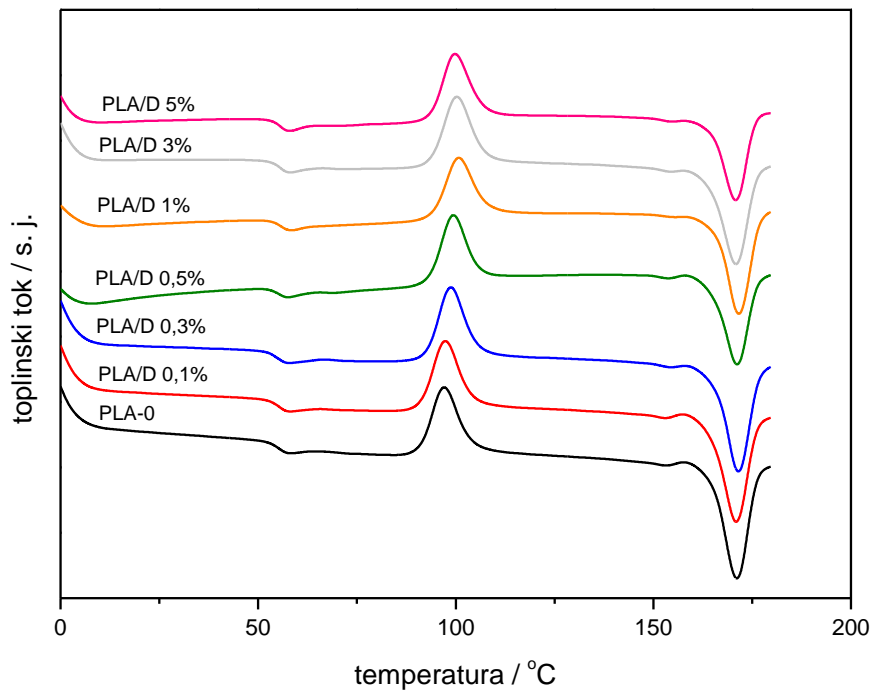
Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom provedena je analiza ishodnog PLA polimera i PLA/D kompozita različitog sastava. Usporedni DSC termogrami dobiveni u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja, te termogrami dobiveni u ciklusu hlađenja prikazani su na slikama 17 -19. Značajke očitane iz 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja dane su u tablici 5.



Slika 17. Usporedne DSC krivulje 1. ciklusa zagrijavanja ishodnog PLA polimera i PLA/dijatom kompozita



Slika 18. Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja ishodnog PLA polimera i PLA/dijatom kompozita



Slika 19. Usporedne DSC krivulje 2 ciklusa zagrijavanja ishodnog PLA polimera i PLA/dijatom kompozita

Tablica 5. Toplinska svojstva ishodnog PLA polimera i PLA/dijatom kompozita

Kompozit	2. ciklus zagrijavanja					ciklus hlađenja		$\chi_c$ / %
	$T_g$ / °C	$T_{cc}$ / °C	$\Delta H_{cc}$ / Jg <sup>-1</sup>	$T_m$ / °C	$\Delta H_m$ / Jg <sup>-1</sup>	$T_c$ / °C	$\Delta H_c$ / Jg <sup>-1</sup>	
PLA-0	58,6	98,8	35,7	169,3	39,3	92,3	2,4	3,87
PLA/D 0,1%	58,6	99,1	36,9	169,6	38,1	91,6	1,5	2,5
PLA/D 0,3%	54,1	98,8	34,8	171,6	36,4	91,1	1,1	1,73
PLA/D 0,5%	58,6	101,4	35,7	169,9	37,4	92,9	0,6	1,84
PLA/D 1 %	58,8	102,2	33,6	169,5	36,3	92,3	0,6	2,93
PLA/D 3 %	58,3	102,3	31,8	168,9	34,2	92,3	2,0	2,7
PLA/D 5%	59,0	103,7	29,0	169,1	31,0	91,1	1,1	2,3

PLA je semikristalasti polimer tako da se na njegovom termogramu uočavaju dva prijelaza karakteristična za amorfnu i kristalnu fazu, slika 17 i 19. U ciklusu zagrijavanja pri temperaturi od 58,6°C javlja se prijelaz koji odgovara staklištu PLA, karakterističan za amorfnu fazu. Obzirom da je PLA izrazito osjetljiv na proces hlađenja koji utječe na stupanj kristalizacije, u

području temperatura od 75 do 120°C uočava se egzoterman prijelaz hladne kristalizacije s maksimumom kod 98,8°C.

Nakon prijelaza hladne kristalizacije, dolazi do taljenja lošije kristaliziranih faza nastalih tijekom hladne kristalizacije, a egzoterm koji se javlja u području od 150 do 160°C odgovara rekristalizaciji u pravilnije kristalne oblike.

Kod viših temperatura, na samom kraju ciklusa zagrijavanja javlja se endotermni prijelaz taljenja u kojem se nastali kristaliti tale i taj prijelaz odgovara taljenju kristalnih oblika PLA pri temperaturi od 169,3°C.

Dodatkom različitih udjela dijatoma ne dolazi do znatne promjene temperature staklastog prijelaza, što upućuje na to da se fleksibilnost PLA makromolekula ne mijenja dodatkom punila. U literaturi [33] istraživani su kompoziti PLA/dijatomejska zemlja gdje je utvrđeno da se staklište vrlo malo pomiče prema nižoj temperaturi što povezuju s plastificirajućim učinkom dodatka maleiniranog ulja lana.

Dodatkom manjeg udjela punila dijatoma (0,1 i 0,3%) nema promjene temperature hladne kristalizacije. Daljnjim porastom količine punila, od 0,5% do 3% vrijednost  $T_{cc}$  se pomiče prema višoj temperaturi,  $T_{cc} = 101,4^{\circ}\text{C}$  te s još većom količinom od 5% dijatoma pomiče se prema još višoj temperaturi,  $T_{cc} = 103,7^{\circ}\text{C}$ . Čini se da manji udio dijatoma (0,1-0,3%) nema znatan utjecaj na kristalizaciju PLA dok s 5% dijatoma, pomak na višu temperaturu ukazuje da čestice dijatoma predstavljaju smetnju kristalizaciji PLA. U literaturi [34] su dobiveni nešto drugačiji rezultati. U radu [34] autori istražuju kompozit PLA s 10 % punila dijatomejske zemlje, i utvrđuju da dolazi do pomaka  $T_{cc}$  prema nižoj temperaturi i zaključuju da dijatom u njihovom istraživanju djeluje kao nukleacijsko sredstvo te da potiče kristalizaciju PLA matrice.

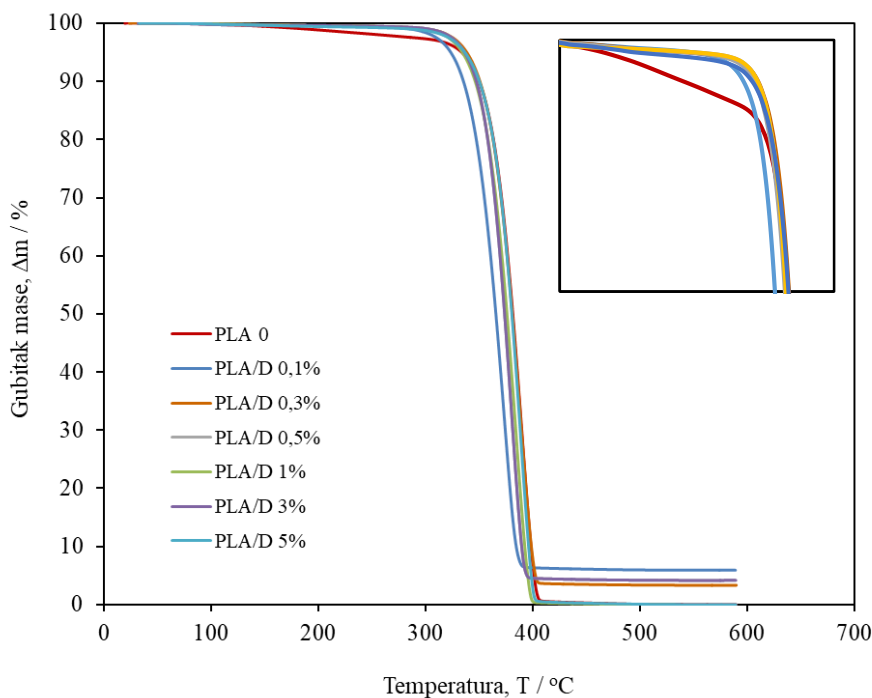
Temperatura taljenja,  $T_m$  (ciklus zagrijavanja) PLA matrice ne mijenja se dodatkom dijatoma, neovisno o dodanoj količini. Iz vrijednosti stupnja kristalnosti proračunatih prema jednadžbi 9, vidi se trend sniženja stupnja kristalnost s porastom udjela dijatoma. Stupanj kristalnosti ishodne PLA matrice iznosi 3,9%, dok se dodatkom dijatoma do 5%, snižava na 2,3% što ukazuje da dijatom ometa kristalizaciju PLA.

Na krivulji hlađenja, slika 18, javlja se mali prijelaz u širokom temperaturnom području (50 - 170°C) s maksimumom kod 110,6°C koji odgovara kristalizaciji PLA što ukazuje na sporu kristalizaciju u danim uvjetima mjerenja.

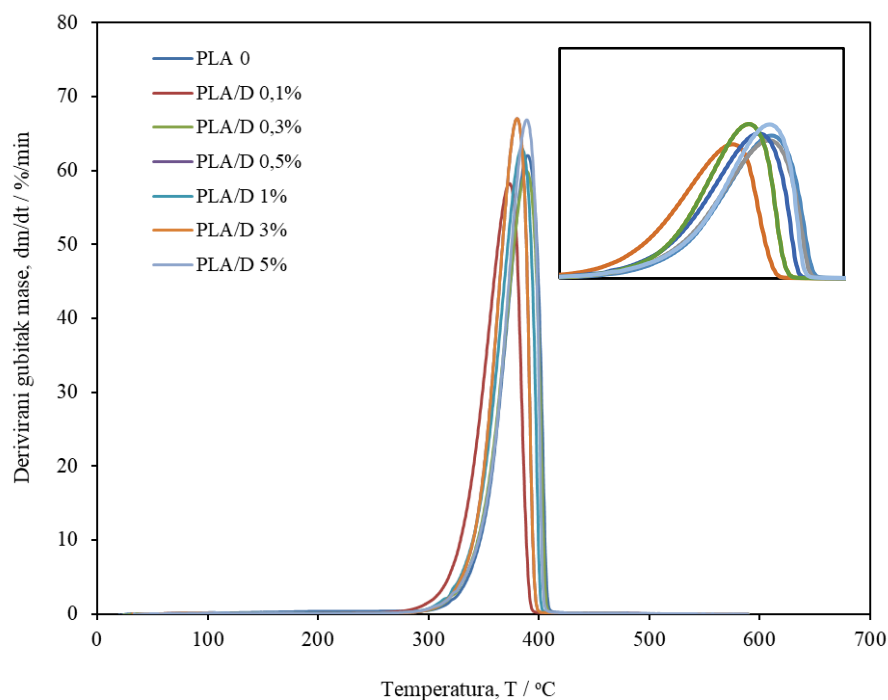
Vidljivo je da dodatkom dijatoma ne dolazi do promjene temperature kristalizacije u odnosu na ishodni PLA, neovisno o dodanoj količini dijatoma. Iz vrijednosti entalpije kristalizacije,  $\Delta H_c$ , vidljivo je da se vrijednost  $\Delta H_c$  smanjuje s porastom udjela dijatoma.

#### 4.2.2 Rezultati TGA analize

Toplinska stabilnost PLA polimera i PLA/D kompozita različitog sastava provedena je termogravimetrijskom analizom u neizotermnim uvjetima u inertnoj struji dušika. Na slici 20 su prikazane usporedne TG krivulje a na slici 21 usporedne DTG krivulje ispitivanih kompozita. Karakteristične vrijednosti očitane iz krivulja nalaze se u tablici 6.



Slika 20. Usporedne TG krivulje ishodnog PLA polimera i PLA/D kompozita



Slika 21. Usporedne DTG krivulje ishodnog PLA polimera i PLA/D kompozita

Tablica 6. Rezultati TGA analize PLA/dijatoma kompozita

Kompozit	$T_{\text{poc}}$ /°C	$T_{\text{knj}}$ /°C	$T_s$ /°C	$T_{10}$ /°C	$T_{55}$ /°C	R /%	$T_{\text{max}}$ /°C
PLA-0	350,2	401,4	333,6	381,1	400,6	0,0	389,4
PLA/D 0,1%	330,1	384,3	323,4	356,4	584,0	0,3	371,6
PLA/D 0,3%	346,6	400,4	338,3	380,7	402,3	3,3	389,8
PLA/D 0,5%	340,2	390,6	336,2	373,5	394,4	4,2	379,9
PLA/D 1 %	343,9	395,7	333,2	374,7	392,5	0,0	384,3
PLA/D 3 %	333,4	387,0	328,2	368,3	388,7	1,5	377,4
PLA/D 5%	347,4	399,1	335,0	378,6	394,8	5,9	388,9

Iz rezultata TGA analize PLA/D kompozita vidljivo je da se PLA razgrađuje u jednom stupnju u užem temperaturnom području,  $\Delta T = 51,2^\circ\text{C}$ . Temperatura početka razgradnje PLA iznosi  $350,2^\circ\text{C}$  i nešto je viša od temperature početka razgradnje ostalih kompozita PLA/D što ukazuje na veću toplinsku stabilnost ishodnog PLA.

Temperatura početka razgradnje u PLA/D kompozitima s povećanjem udjela od 0,1% do 5% dijatoma neznatno se pomiče prema nižim vrijednostima što ukazuje na zadržavanje toplinske stabilnosti dodatkom punila. Valja uzeti u obzir da je toplinska stabilnost povezana s

interakcijama između polimerne PLA matrice i punila dijatoma. Gonzalez i suradnici istražuju kompozit PLA s 10 % punila dijatomejske zemlje, i utvrđuju da dolazi do povećanja toplinske stabilnosti dodatkom neobrađenog dijatoma. Na kraju razgradnje kod 700°C preostaje nerazgradivi ostatak koji odgovara udjelu dodanog punila, odnosno nerazgrađenom dijatomu. Naime, dijatomeje su anorganske čestice silicijevog dioksida koje se ne razgrađuje u temperaturnom području od 25° do 700°C.

### 4.3. Rezultati mehaničkih ispitivanja

Rastezna svojstva ishodnog PLA polimera i PLA/D kompozita određena su na mehaničkoj kidalici. Kao rezultat ispitivanja dobivene su krivulje naprezanje – istezanje iz kojih su očitane karakteristične veličine: prekidna čvrstoća ( $\sigma_m$ ), prekidno istezanje ( $\epsilon_m$ ), rastezni modul ( $E$ ), sekantni modul ( $E_s$ ) i rad ( $W$ ) potreban za kidanje epruvete. Dobiveni rezultati su prikazani u tablici 7.

Tablica 7. Vrijednosti značajki dobivene rasteznim ispitivanjem PLA i PLA/dijatoma kompozita

Kompozit	$\sigma_m$ / MPa	$\epsilon_m$ / %	$E$ / MPa	$W$ / Nm
PLA-0	60,3 ± 1,8	8,3 ± 1,1	2076,5 ± 278,5	0,68 ± 0,1
PLA/D 0,1%	57,7 ± 5,8	3,5 ± 0,5	1851,7 ± 81,6	0,54 ± 0,1
PLA/D 0,3%	49,9 ± 8,5	3,2 ± 0,7	1800,5 ± 43,4	0,47 ± 0,2
PLA/D 0,5%	54,2 ± 3,5	3,4 ± 0,4	1839,1 ± 58,6	0,49 ± 0,1
PLA/D 1 %	47,8 ± 8,1	2,9 ± 0,6	1853,1 ± 86,2	0,41 ± 0,2
PLA/D 3 %	52,7 ± 1,2	3,5 ± 0,3	1941,4 ± 58,9	0,51 ± 0,1
PLA/D 5%	49,2 ± 5,1	3,1 ± 0,6	1950,6 ± 101,8	0,44 ± 0,1

Iz prikazanih rezultata je vidljivo da PLA ima visoku vrijednost prekidne čvrstoće (60,3 ± 1,8 MPa), ali i nisku vrijednost prekidnog istezanja što znači da je krt i čvrst materijal. Visoka vrijednost rasteznog modula (2076,5 ± 278,5 MPa) ukazuje na njegovu krutost dok niska vrijednost rada (0,68 ± 0,1 Nm) ukazuje na nisku žilavost.

Dodatak dijatoma u PLA matricu rezultira sniženjem čvrstoće za oko 4% dodatkom 0,1% dijatoma te za oko 18% s 5% dijatoma. Uz sniženje čvrstoće smanjuje se i istezljivost kompozitnih sustava s punilom dijatoma, za oko 60% u odnosu na ishodnu PLA matricu.

Sniženje vrijednosti modula ukazuje na izvjesno sniženje krutosti materijala dok sniženje vrijednosti rada loma ukazuju na sniženje žilavosti.

Budući da dodatkom punila dijatoma nije došlo do značajnog sniženja čvrstoće može se zaključiti da rezultati ukazuju na prisutnost značajnih interakcija na međupovršini PLA/D kako je predviđeno na osnovi proračuna parametara adhezije. Uz navedeno je moguće da visoka poroznost čestica punila dijatoma doprinosi čvrstoći mehaničkim blokiranjem polimerne matrice u šupljinama punila.



## 5. Zaključak

- ✓ U ovom radu provedena su ispitivanja toplinskih, mehaničkih i površinskih svojstava PLA i PLA/dijatoma kompozita.
- ✓ Iz rezultata mjerenja kontaktnog kuta s vodom na površini PLA polimera vidljivo je slabije vlaženje i njegova hidrofobna priroda što je posljedica nepolarnosti površine polimera. S druge strane niža vrijednosti kontaktnog kuta s vodom na površini punila dijatoma ukazuje na značajno vlaženje odnosno prisutnost jakih interakcija s polarnom kapljevinom i hidrofilnu prirodu površine.
- ✓ Dobivene vrijednosti slobodne površinske energije ukazuju na značajne razlike između punila i polimera. Niža vrijednost polarne komponente PLA, ukazuje na nisku polarnost površine ovog polimera u odnosu na punilo dijatoma što ukazuje na značajniji doprinos polarnih sila na površini dijatoma. Visoke vrijednosti polarne komponente punila u odnosu na polimer odražava polarnu prirodu površine punila, zbog prisutnih hidroksilnih skupina.
- ✓ Parametri adhezije upućuju na to da istraženi par kompozita PLA/dijatoma zadovoljava uvjete optimalne adhezije. Visoka vrijednost rada adhezije, niska vrijednost međupovršinske energije i pozitivan koeficijent razlijevanja upućuju na dobro vlaženje dijatoma PLA matricom.
- ✓ Rezultati DSC analize ukazuju na prisutnost hladne kristalizacije u uzorcima, koja je posljedica složenih molekularnih struktura PLA koje vrlo sporo kristaliziraju. Dodavanje dijatoma nije znatno utjecalo na temperature staklastog prijelaza ( $T_g$ ) i taljenje ( $T_m$ ), što upućuje na to da se fleksibilnost PLA makromolekula ne mijenja dodatkom punila.
- ✓ Manji udio dijatoma (0,1-0,3%) nema znatan utjecaj na kristalizaciju PLA dok s 5% dijatoma, pomak na višu temperaturu ukazuje da čestice dijatoma predstavljaju smetnju kristalizaciji PLA. To ukazuje na važnu ulogu dijatoma kao punila u usporavanju ili modificiranju kristalizacije polimera.
- ✓ Iz rezultata TGA analize PLA/D kompozita vidljivo je da se PLA razgrađuje u jednom stupnju u užem temperaturnom području,  $\Delta T = 51,2^\circ\text{C}$ . Temperatura početka razgradnje PLA iznosi  $350,2^\circ\text{C}$  i nešto je viša od temperature početka razgradnje ostalih kompozita PLA/D što ukazuje na veću toplinsku stabilnost ishodnog PLA.
- ✓ Temperatura početka razgradnje u PLA/D kompozitima s povećanjem udjela od 0,1% do 5% dijatoma neznatno se pomiče prema nižim vrijednostima što ukazuje na zadržavanje toplinske stabilnosti dodatkom punila. Na kraju razgradnje kod  $700^\circ\text{C}$  preostaje nerazgrađivi ostatak koji odgovara udjelu dodanog punila, odnosno nerazgrađenom dijatomu. Ovaj rezultat ukazuje na mogućnost primjene PLA/dijatoma kompozita u uvjetima povišenih temperatura, pri čemu se zadržava toplinska stabilnost sustava.
- ✓ Mehanička ispitivanja pokazala su da PLA ima visoku vrijednost prekidne čvrstoće, ali i nisku vrijednost prekidnog istezanja što znači da je krk i čvrst materijal. Visoka vrijednost rasteznog modula ukazuje na njegovu krutost dok niska vrijednost rada ukazuje na nisku žilavost.
- ✓ Budući da dodatkom punila dijatoma nije došlo do značajnog sniženja čvrstoće može se zaključiti da rezultati ukazuju na prisutnost značajnih interakcija na međupovršini PLA/D. Dodatak dijatoma utječe na modul elastičnosti ( $E$ ), pri čemu dolazi do povećanja krutosti materijala. Ovi rezultati sugeriraju da dijatom djeluje kao kruto punilo, što je korisno za primjene u kojima je potrebna veća krutost i otpornost na deformacije.

## 6. Literatura

- [1] I. S. J. M. Pramendra Kumar Bajpai, »Development and characterization of PLA-based green composites: A review,« *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, pp. 52-81, 2014..
- [2] X. Z. Z. T. P. X. C. Xuan Pang, »Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization,« *Biotechnology journal*, pp. 1125-1136, 5. 11. 2010..
- [3] K. J. Mengjie Yu, »Chapter Five - Evolution of the Plastid Genomes in Diatoms,« u *Advances in Botanical Research*, Elsevier, 2024., pp. 129-155.
- [4] . Y. K. Ali Akbar Jamali, »Applications of Diatoms as Potential Microalgae in Nanobiotechnology,« *Bioinpects*, pp. 83.-89, 12. svibanj 2012..
- [5] D. S. Tao Li, »High-performance polylactic acid composites reinforced by artificially cultured diatom frustules,« *Materials & Design*, listopad 2020..
- [6] B. P. C. Yutaka Tokiwa, »Biodegradability and biodegradation of poly(lactide),« *Applied Microbiology and Biotechnology*, pp. 244-251, 6. srpanj 2006..
- [7] E.-K. Lalit Ranakoti, »Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites,« *Materials*, 15. lipanj 2022..
- [8] D. G. A. R. L. Shady Farah, »Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,« *Advanced Drug Delivery Reviews*, pp. 367-392, 4. lipanj 2016..
- [9] S. Fiori, »CHAPTER 13: Industrial Uses of PLA,« u *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, Royal Society of Chemistry, 2014., pp. 217-332.
- [10] S. Sabater, »Encyclopedia of Inland Waters,« u *Earth Systems and Environmental Sciences*, Academic Press, 2009., pp. 149.-156..
- [11] K. M. J. S. L. P. D. Miguel Diaz Moreno, »Acta Biomaterialia,« u *An integrated approach for probing the structure and mechanical properties of diatoms: Toward engineered nanotemplates*, Elsevier, 2015., pp. 131.-324..
- [12] J. N. D. J. Kalina M. Manoylov, »Changes in Epipellic Diatom Diversity from the Savannah River Estuary,« *Journal of Environmental Protection*, pp. 172.-179., 2013..
- [13] B. L. S.-K. K. Jayachandran Venkatesan, »Chapter 15 - Application of Diatom Biosilica in Drug Delivery,« u *Handbook of Marine Microalgae*, Academic press, 2015., pp. 245.-254.
- [14] D.-P. Nikunj Sharma, »Diatoms Biotechnology: Various Industrial Applications for a Greener Tomorrow,« *Frontiers in Marine Science*, 23. veljača 2021..
- [15] P. Cermeño, »The geological story of marine diatoms and the last generation of fossil fuels,« u *Perspectives in Phycology*, Vol. 3, 2016, pp. 53.-60..
- [16] P. Y. Sha Lyu, »Microstructure characterization and mechanical properties of Al-matrix composites reinforced by artificially-cultured diatom frustules,« *Materials & Design*, 22. travanj 2021..
- [17] L.-O. A.P. Nowak, »Electrochemical behavior of a composite material containing 3D-structured,« *Algal Research*, 16. svibanj 2019..
- [18] K. J. K. G. Josmin P. Jose, Part One Advances in Polymer Composites: Macro- and Microcomposites – State of the Art, New Challenges, and Opportunities, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012..
- [19] M. H. R. N. Rother, »General Principles guiding selection and use of particulate materials,« *Longman Scientific & Technical, Essex*, pp. 1.-45., 1995..

- [20] Y. S. Lipatov, Polymer Reinforcement, Ontario: Chem. Tec. Publishing, 1995..
- [21] M.R. Piggot, »Composite Interfaces,« *North Holland, New York*, 109. 1986..
- [22] B. Pukanszky, »Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future,« *European Polymer Journal* , br. 41, pp. 645.-662., 2005..
- [23] J. L. Kardos, »The Role of the Interface in Polymer Composites — Some Myths, Mechanisms, and Modifications,« u *Molecular Characterization of Composite Interfaces* Editors: *Hatsuo Ishida, Ganesh Kumar*, New York, Plenum, 1985., pp. 1.-11..
- [24] K. L. Mittal, Adhesion measurement of thin films, *Electrocomponent Science and Technology*, 3 (1976) 21.
- [25] R. Good, »Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review,« u *Contact Angle, Wettability and Adhesion* (Ed. *K. L. Mittal*), Utercht, VSP, 1992., pp. 3.-36..
- [26] D. K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 1741-1747
- [27] S. Wu, »Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion,« *The Journal of Adhesion*, pp. 39.-55., 1973..
- [28] K. d. S. Flávio A. de Freitas, »Lignocellulose Characterization And Exploitation,« u *Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier, 2024..
- [29] Q. H. Xingmin Rong, »Calorimetric analysis,« u *Encyclopedia of Soils in the Environment*, Elsevier, 2023., pp. 662.-669..
- [30] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li, C. B. Park, Poly(lactic acid) crystallization. *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 1657–1677.
- [31] S. F. G. C. Maria Cristina Tanzi, *Foundations of Biomaterials Engineering*, Academic Press, 2019..
- [32] F. Bomo, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, 23 (1989) 321
- [33] L. Gonzalez, A. Agüero, L. Quiles-Carrillo, D. Lascano i N. Montanes, Loading of an Environmentally Friendly Compatibilizer Derived from Linseed Oil Optimization of the in Poly(Lactic Acid)/Diatomaceous Earth Composites Materials 12 (1627) (2019) 1-15.

## 7. Životopis

Osnovni podaci:

Ime i Prezime: Sanja Povrženić

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Obrazovanje:

2022.-2024. Diplomski studij: Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb

2017.-2022.- Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb

2013.-2017. Gimnazija Karlovac, Karlovac

2005.-2013. Osnovna škola Kardinal Alojzije Stepinac, Krašić; Osnovna škola "Braća Seljan",  
Karlovac

Jezici:

Engleski jezik, B2 razina