

Utjecaj morfologije polimernih mješavina na osnovi PLA na mehanička svojstva

Marolt, Mateja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:207433>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mateja Marolt

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mateja Marolt

**UTJECAJ MORFOLOGIJE POLIMERNIH
MJEŠAVINA NA OSNOVI PLA NA MEHANIČKA
SVOJSTVA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

doc. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, srpanj 2017.

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

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

Zahvaljujem roditeljima, baki, bratu i sestri koji su me uvijek podržavali i bili uz mene.

Također zahvaljujem Petru, Tei i Mariji na moralnoj podršci i razumijevanju, kao i svim svojim prijateljima i kolegama.

Hvala vam na svemu.

SAŽETAK

Cilj ovoga rada bio je ispitati svojstva čistih komponenata polilaktida (PLA-S, PLA-N), polietilena visoke gustoće (PE-HD) i polietilena niske gustoće (PE-LD). Također, su ispitana svojstva pripremljenih polimernih mješavina PLA-S/PE-HD, PLA-S/PE-LD, PLA-N/PE-HD i PLA-N/PE-LD 95/5 i 90/10 bez i uz dodatak punila (TiO₂, silika).

Uzorci su umješavani u Brabender gnjetilici. Određena su mehanička i toplinska svojstva čistih komponenata i pripremljenih polimernih mješavina. Također, je ispitana morfologija na temelju mehaničkih svojstava odabranih uzoraka. Snimljeni su FTIR spektri čistih komponenata.

Na temelju dobivenih rezultata zaključeno je da polimerne mješavine bez dodatka punila imaju manju prekidnu čvrstoću i rad loma u odnosu na čiste komponente. U mješavinama PLA-N kao bolje punilo se pokazao TiO₂, dok je u mješavinama s PLA-S kao bolje punilo odabrana silika. Proučavanjem morfologija mješavina, zaključeno je da najveći utjecaj na mehanička svojstva ima raspodjela veličina čestica i dispergiranost faza.

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

ABSTRACT

The influence of PLA polymer blend morphology on the mechanical properties

The aim of this study was to determine the properties of 95/5 and 90/10 PLA-S/PE-HD, PLA-S/PE-LD, PLA-N/PE-HD and PLA-N/PE-LD polymer mixtures prepared without and with filler addition (TiO₂, silica). Also, properties of pure polylactide (PLA-S, PLA-N), high density polyethylene (PE-HD) and low-density polyethylene (PE-LD) have been tested. Samples were blended in the Brabender mixer. Mechanical and thermal properties of pure components and prepared polymer blends were obtained. The morphology of selected samples was tested. FTIR spectra of pure components were recorded.

Based on the obtained results, it was concluded that the polymer blends without the addition of filler have lower strength at break than the pure component. In PLA-N blends, TiO₂ has been shown, as a better filler, while in PLA-S blends silica was a better choice. Morphology studies showed that particle size distribution and phase dispersion have the greatest influence on the mechanical properties of the blends.

Keywords: polymer blends, PLA, PE-HD, PE-LD, mechanical properties, thermal properties, morphology.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Polimeri	2
2.1.1. Podjela polimera	2
2.1.2. Nadmolekulska struktura polimera	4
2.1.3. Mehanička svojstva polimera	5
2.2. Polilaktid (PLA)	7
2.3. Polietilen (PE).....	11
2.4. Polimerne mješavine.....	14
2.4.1. Priprava polimernih mješavina	15
2.4.2. Kompatibilizacija polimernih mješavina	16
3. Eksperimentalni dio.....	19
3.1. Materijali	19
3.1.1. Polilaktid (PLA-S, PLA-N)	19
3.1.2. Polietilen visoke gustoće (PE-HD)	19
3.1.3. Polietilen niske gustoće (PE-LD).....	19
3.1.4. Titanijev dioksid (TiO ₂).....	19
3.1.5. Silika (SiO ₂)	19
3.2. Priprava polimernih mješavina	20
3.3. Karakterizacija čistih tvari i mješavina	22
3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR)	22
3.3.2. Rastežno ispitivanje	23
3.3.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)	24
3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. FTIR spektri čistih komponenata	27
4.2. Mehanička svojstva čistih komponenata i polimernih mješavina	28
4.3. Toplinska svojstva čistih materijala i polimernih mješavina.....	38
4.4. Morfologija polimernih mješavina	49
5. ZAKLJUČAK	57
6. SIMBOLI	60
7. LITERATURA	61
8. ŽIVOTOPIS	63

1. UVOD

Polimeri su makromolekule koje imaju sve veću važnost u svakodnevnom životu. Ovi kemijski spojevi mogu biti prirodnog ili sintetskog podrijetla. Sintetski polimeri mogu se pripremiti različitim postupcima polimerizacije kako bi se dobili materijali različite molekulske mase, strukture ili kristalnosti, a samim time i različitih željenih svojstava. Sve te razlike omogućuju dobivanje polimera različitih fizikalnih i kemijskih svojstva. Poznavanje njihovih svojstava i strukture od velike je važnosti za njihovu primjenu. Primjenjuju se u tekstilnoj, prehrambenoj i automobilskoj industriji, elektronici, medicini te kao konstrukcijski materijali.¹

Sirovine za proizvodnju polimera mogu se dobiti iz nafte i njezinih derivata, a recikliranje tih polimera ponekad nije ekonomično. U današnje vrijeme teži se dobivanju polimera iz poljoprivrednih kultura (iz kukuruza ili šećerne trske) poljoprivrednom proizvodnjom, od mikroorganizama i biotehnikom s pomoću konvencionalne sinteze. Ovako dobiveni polimeri pokazuju veliki potencijal da zamijene tradicionalnu plastiku na osnovi nafte. Na tržištu je sve veći broj bioizvornih polimernih materijala kao što su polilaktid i bio-polietilen. Bioplastični materijali se najviše upotrebljavaju za ambalažu, ali sve više nalaze svoju primjenu i u drugim industrijama. Materijal koji se u radu koristio je polilaktid (PLA), te on predstavlja moguće rješenje zbrinjavanja otpada.²

Polilaktid je biodegradibilni kruti i kruti polimer. Kako bi mu se modificirala mehanička svojstva, miješa se s polimerom odgovarajućih svojstava. U slučaju kada polimeri tvore nemješljive mješavine dodaje se treća komponenta kako bi se poboljšala adhezija između faza mješavine i poboljšala svojstva pripremljene polimerne mješavine.

Cilj ovoga rada je ispitati utjecaj morfologije polimernih mješavina PLA, PE-HD i PE-LD na mehanička svojstva. Svrha dodavanja PE u PLA je dobivanje polimerne mješavine koja će zadržati sva pozitivna svojstva PLA. Bitna svojstva PLA su biodegradibilnost i netoksičnost s aspekta zaštite okoliša, te velika čvrstoća. Dodavanjem PE u PLA želi se poboljšati žilavost i toplinska stabilnost PLA. Potrebno je istražiti utjecaj punila (TiO_2 , SiO_2) na mehanička svojstva i morfologiju polimernih mješavina. Dodatak punila ima veliki utjecaj na morfologiju polimernih mješavina. Spomenuta morfologija, odnosno različite veličine i oblici domena imaju različit utjecaj na mehanička svojstva polimernih mješavina, te se rastezanim ispitivanjima određuju mehanička svojstva pojedinog uzorka. Također se u radu uspoređuju dva različita PLA i njihova svojstva, te svojstva njihovih pripremljenih polimernih mješavina.

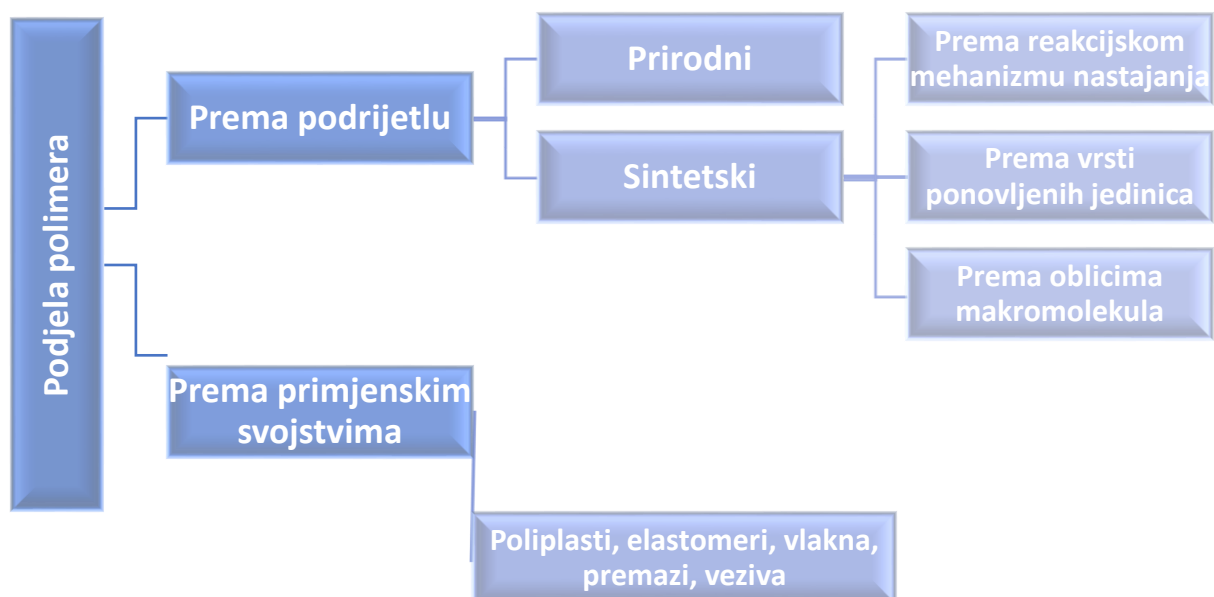
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimeri

Polimeri su kemijski spojevi koji se sastoje od velikog broja atomskih skupina povezanih kovalentnim vezama. To su makromolekule koje imaju jednak kemijski sastav, a razlikuju se po veličini relativnih molekulskih masa koje se kreću od nekoliko tisuća pa i do nekoliko milijuna. Polimerne molekule dobivaju se reakcijom polimerizacije iz odgovarajućeg monomera ishodnog materijala. Polimeri su najčešće organskog podrijetla, a građeni su pretežito od ugljika, vodika, kisika i dušika, ali mogu sadržavati i anorganske elemente kao bor, silicij, sumpor, fluor i klor.³

2.1.1. Podjela polimera







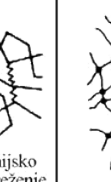
Polimeri se dijele na različite načine (slika 1.). Glavna podjela je prema podrijetlu te prema primjenskim svojstvima.



Slika 1. Podjela polimera.

Polimeri mogu biti prirodnog ili sintetskog podrijetla. Prirodne polimere nalazimo u prirodi i oni su sastavni dio živih organizama. Od njih su sastavljeni dijelovi biljnih i životinjskih tkiva. Primjeri prirodnih polimera su škrob, kaučuk, celuloza, pamuk te biopolimeri. Biopolimeri čine posebnu skupinu prirodnih polimera. Takvi materijali potječu iz obnovljivih izvora i grade žive organizme. To su bjelančevine, ugljikohidrati, nukleinske kiseline (DNA) i dr.^{3,4} Sintetski polimerni materijali dobivaju se nizom procesa iz prirodnih sirovina uz brojne dodatke.⁵ Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja, sintetski polimeri mogu biti lančani (adicijski) i stupnjeviti (postupni, kondenzacijski). S obzirom na vrstu ponovljenih jedinica, sintetske polimere dijelimo na homopolimere koji sadrže jednu vrstu ponovljenih jedinica i kopolimere koji se sastoje od dvije ili više vrsta monomera. Sintetski polimeri, prema oblicima makromolekula, mogu biti linearni, granati, umreženi i trodimenzionalni.³

Primjenska svojstva polimera funkcija su njihove molekulske mase, strukture, kristalnosti, te konfiguracije, konformacije te ponašanje polimernih materijala pri povišenim temperaturama. Prema primjenskim svojstvima polimerni materijali mogu biti poliplasti (plastomeri i duromeri), elastomeri, elastoplastomeri, vlakna, premazi, veziva te funkcionalni polimeri. Duromeri su polimerni materijali koji su građeni od gusto umreženih makromolekula. Oni su netaljivi, netopivi i ne bubre. Ovu vrstu poliplasta čine materijali koji se ne mogu preoblikovati zagrijavanjem. Za razliku od duromera koji su prostorno umreženi polimeri, elastomeri su sintetički rahlo umreženi polimeri. Molekule elastomera su međusobno povezane poprečnim vezama zbog čega su oni netaljivi, netopivi, ali bubre i savitljivi su pri sobnoj temperaturi. Plastomeri ili termoplasti su skupina polimera koji su taljivi i topivi. Građeni su od dugih, linearnih ili razgranatih lanaca. Njihovo glavno primjensko svojstvo je da zagrijavanjem omekšavaju, a hlađenjem očvrstnu ne mijenjajući svojstva.⁵

	PLASTOMERI				ELASTOMERI		DUROMERI
	amorfni		kristalasti		elasto-plastomeri	umreženi	
Grada makromolekula	linearna	granata	linearna		rahlo umrežena		prostorno umrežena
Shematski prikaz strukture							
Strukturna uređenost	amorfna		djelomice kristalna, izotropna	djelomice kristalna, anizotropna	amorfna do slabo sređena		amorfna

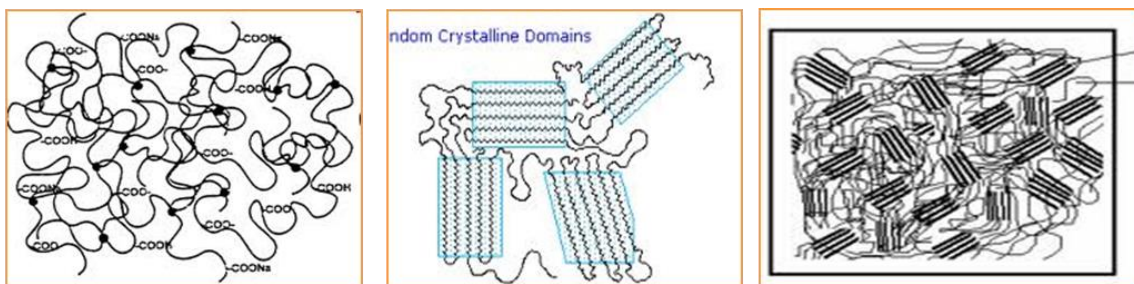
Slika 2. Podjela polimera prema primjenskim svojstvima i njihova struktura.

Na slici 2. vidimo da plastomeri mogu biti amorfni i djelomično kristalni. Za razliku od plastomera, struktura elastomera i duromera je amorfna do slabo sređena. U posebnu skupinu polimera pripadaju elastoplastomeri koji imaju svojstva i elastomera i plastomera. Na sobnim temperaturama ponašaju se kao elastomeri, a na povišenim temepraturama postaju kao plastomeri. Takvo ponašanje uzrokovano je međusobnim povezivanjem molekula slabijim fizikalnim vezama.⁶

2.1.2. Nadmolekulska struktura polimera

Polimerne makromolekule najčešće se sastoje od ugljikovih i vodikovih atoma, te ponekad kisika ili dušika povezanih kovalentnim vezama. Osim kovalentnih veza, u polimerima djeluju i međumolekulske i unutarmolekulske privlačne sile. Ove privlačne sile nazivaju se i sekundarnim vezama, a po svojoj prirodi mogu biti van der Waalsove, polarne i vodikove veze. Polimeri zahvaljujući jakim međumolekulskim silama koje se ostvaruju velikim brojem sekundarnih veza imaju dobra fizička svojstva. Jakost sila raste s porastom duljina lanca makromolekula stoga takve tvari ne isparavaju i teže se otapaju.³

U polimernom sustavu postoji veći broj makromolekula koje su međusobno povezane intermolekulskim vezama. Njihov način povezivanja određuje nadmolekulsku strukturu koja može biti različitog stupnja sređenosti. Na slici 3. prikazane su morfološke građe polimernih molekula. Amorfni polimeri imaju potpuno nesređenu strukturu sličnu strukturi koju susrećemo u kapljevinama. Kod kristalnih polimera postoji sređenost, odnosno pravilnost u slaganju makromolekula. Polimerni materijali najčešće su semikristalne odnosno djelomično kristalne strukture.^{4,7}



Slika 3. Morfološka građa polimernih molekula- amorfna, kristalna, semikristalna.

2.1.3. Mehanička svojstva polimera

Mehanička svojstva materijala od iznimne su važnosti te utječu na primjenska svojstva materijala. Ona upućuju na ponašanje materijala pod utjecajem mehaničkog naprezanja, koje može biti statičko ili dinamičko. Naprezanja u materijalu ovise o kemijskoj prirodi i strukturi materijala (molekulska masa, raspodjela molekulske mase, stupanj kristalnosti i umreženosti, dodaci).³

Mehanička svojstva određuju se raznim metodama. Najčešće primjenjivana metoda određivanja mehaničkih svojstava je pod utjecajem mehaničkog naprezanja. Ovom metodom određuje se i sklonost materijala prema lomu, odnosno njezino djelovanje na produljenje ispitnog tijela-epruvete. Tu metodu nazivamo i rastezno ispitivanje. Prilikom rasteznog ispitivanja bitno je definirati debljinu i širinu epruvete, odnosno poprečni presjek. Utjecaj sile naprezanja (σ) određuje se na temelju ukupnog produljenja epruvete, jednadžba 1. Ukupno produljenje epruvete, ε , jednako je:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (1)$$

(gdje je l – konačna duljina epruvete, l_0 – početna duljina epruvete.

Naprezanje (σ) se definira omjerom primijenjene sile (F) i površine poprečnog presjeka ispitivanog uzorka (A), jednadžba 2.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

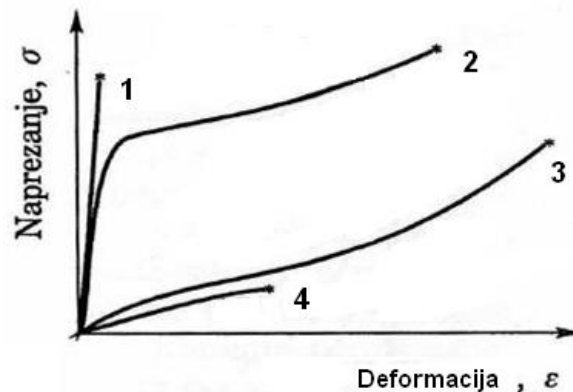
Naprezanje je proporcionalno deformaciji što definira Hookov zakon:

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

gdje je σ – sila naprezanja, E – Youngov modul ili modul elastičnosti, odnosno konstanta proporcionalnosti.

Rasteznim ispitivanjem, mjerenim po jedinici površine presjeka, dobivaju se vrijednosti koje karakteriziraju mehanička svojstva materijala. To su granica proporcionalnosti (σ_H), granica elastičnosti (σ_e), prekidna čvrstoća (σ_M), rastezna čvrstoća (σ_b) dok se u odnosu na početnu duljinu epruvete dobiva prekidno odnosno ukupno istežanje (ε_b). Prekidna čvrstoća materijala (σ_M) govori o maksimalnoj sili kojom se može djelovati na materijal prije nego on pukne. Svojstvo materijala da se deformira pod utjecajem sile naziva se istežanje (ε). Iz Hookovog zakona, jednadžba 3., određuje se modul elastičnosti ili Youngov modul (E) koji je mjera krutosti materijala. Što je modul elastičnosti veći to je materijal više krut. Površina ispod krivulje (slika 4.) naprezanje istežanje predstavlja žilavost materijala odnosno rad loma

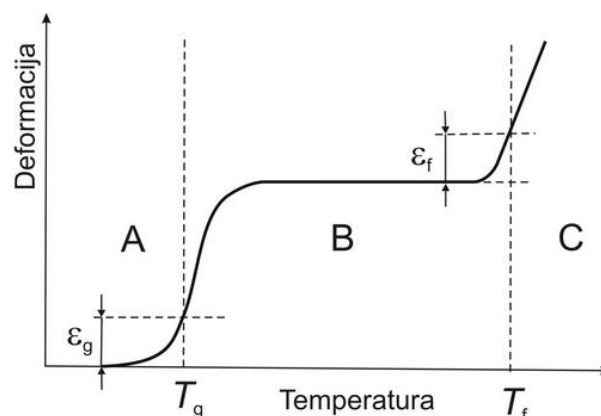
materijala (W). Rad loma predstavlja količinu energije koju materijal može primiti prije nego što pukne.³



Slika 4. Deformacijske krivulje naprezanja-istezanja za karakteristične polimerne materijale.

Krivulje naprezanja istezanja karakteristične su za svaki pojedini polimerni materijal. Na slici 4. krivulja 1 prikazana je krivulja za krute i krte plastomere. Ove materijale karakterizira velika vrijednost modula elastičnosti, no vrlo malo prekidno istežanje. Kruti i žilavi materijali (slika 4. krivulja 2) imaju relativno veliku prekidnu čvrstoću i prekidno istežanje. Modul elastičnosti kod ovih materijala srednje je vrijednosti. Na slici 4. krivulja 3 prikazan je savitljivi i žilavi elastomerni materijali koji postiže veliko prekidno istežanje, ima veliku prekidnu čvrstoću, te malu vrijednost modula elastičnosti. Savitljive i lomljive materijale (slika 4. krivulja 4) karakterizira vrlo mala prekidna čvrstoća i modul elastičnosti.³

Osim o primijenjenom naprezanju, mehanička svojstva polimernih materijala ovise i o temperaturi. Termomehaničkom krivuljom (slika 5.) prikazuje se ovisnost deformacije (uzrokovane nekom vanjskom silom) o temperaturi.⁶



Slika 5. Termomehanička krivulja linearnog amorfno polimernog materijala.

U grafičkom prikazu ovisnosti deformacije o temperaturi (slika 5.) mogu se uočiti tri različita deformacijska stanja polimernog materijala. Razlikuju se staklasto stanje (A), viskoelastično (B) i viskofluidno (C) stanje. Svaki prijelaz stanja određen je karakterističnom temperaturom. Prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje određeno je temperaturom staklastog prijelaza ili staklištem (T_g). Staklište je temperatura pri kojoj dolazi do koordinativnog gibanja makromolekulnih dijelova.⁶ Kod amorfni materijala približavanjem T_g dolazi do smanjenja modula elastičnosti, kod kristalnih polimera manja je ta ovisnost, dok kod umreženih materijala modul elastičnosti gotovo da i ne ovisi o temperaturi.³

U staklastom stanju ograničeno je gibanje makromolekula, ne može doći do promjene mjesta cijele jedne makromolekule. Također, spriječeno je gibanje dijelova lanaca makromolekula. Kada je temperatura veća od temperature staklastog prijelaza polimer se nalazi u viskoelastičnom stanju (B) kod kojeg se isprepletene makromolekule istežu u smjeru djelovanja primijenjene vanjske sile. Makromolekule se nastoje vratiti u sklupčano stanje iako je omogućeno gibanje dijelova lanaca. Kod amorfni plastomera prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje određeno je tecištem, T_f , a kod kristalastih polimera prijelaz u kapljusto stanje predočuje talište, T_m . Kada je temperatura iznad tecišta polimer se nalazi u viskofluidnom stanju u kojemu je moguća promjena mjesta cijele jedne makromolekule jer je došlo do pucanja sekundarnih veza.⁶

Temperaturno područje uporabe polimernih materijala određuje utjecaj temperature na mehanička svojstva.³

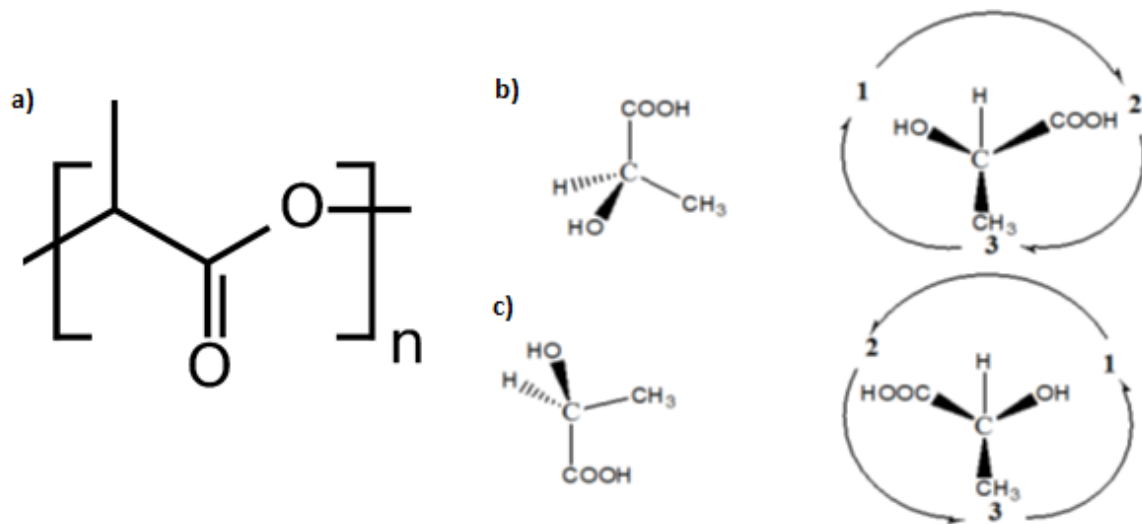
2.2. Polilaktid (PLA)

Polilaktid ili poli(mliječna kiselina) (PLA) je biorazgradivi i kompostabilni polimer. Pripada u skupinu alifatskih poliestera. PLA je termoplastični polimer, kojeg karakterizira velika vrijednost prekidne čvrstoće i modula elastičnosti.⁸ PLA je bezbojan materijal koji je na sobnoj temperaturi krt neovisno o stupnju kristalnosti. Ima relativno nisku otpornost na propuštanje kisika i vodene pare.⁹

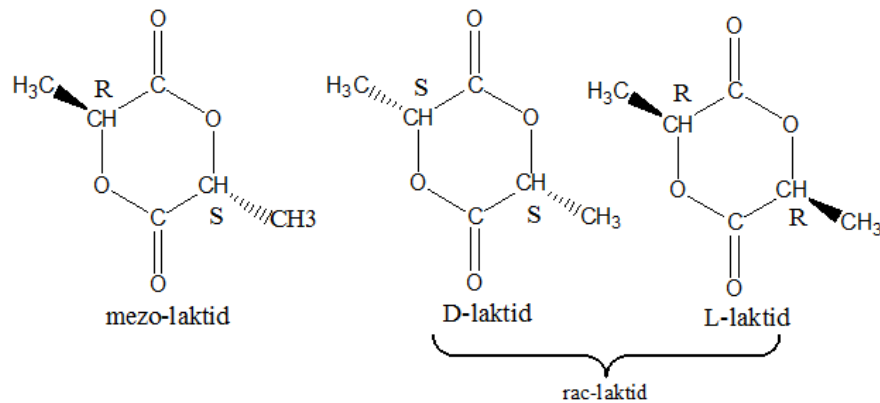


Slika 6. Granule PLA.

Polilaktid se dobiva polimerizacijom iz monomera mliječne kiseline (slika 7.a). Ova kiselina se javlja u 3 optičke forme zahvaljujući asimetričnom ugljikovom atomu, 2 aktivne (slika 7.b i 7.c) te jedna neaktivna forma. Ekvimolarna smjesa L- i D - laktida naziva se racemična smjesa i ona je optički neaktivna. Postojanje tri stereoizomerne forme omogućava dobivanje tri vrste laktida: optički aktivnih L-laktid (S,S) i D-laktid (R,R), te optički neaktivan *mezo*-laktid (R,S) (slika 8.). PLA se obično dobiva iz smjese L- i D,L-laktida.¹⁰



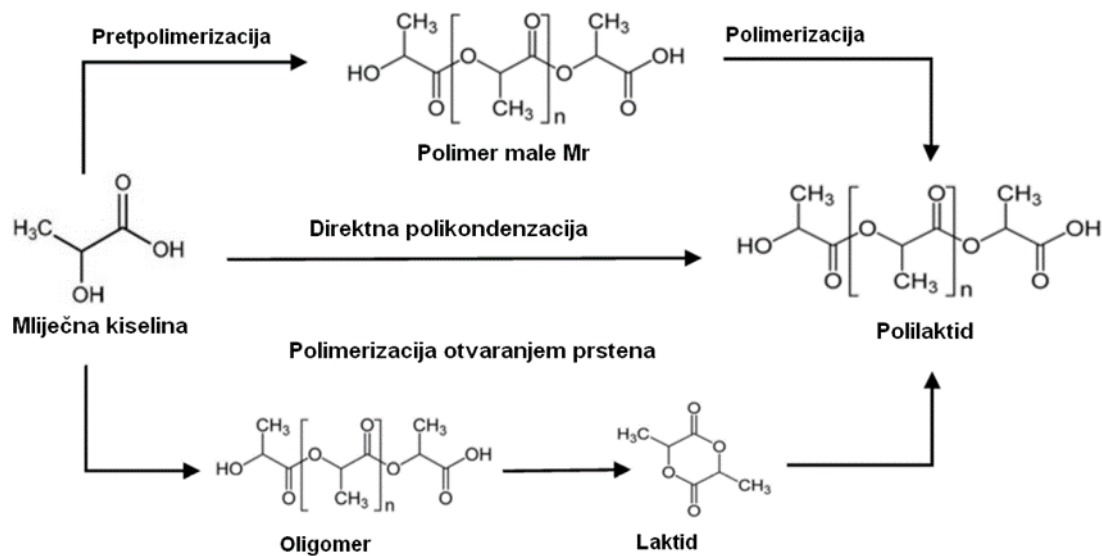
Slika 7. Monomer PLA (a); D-laktidna kiselina (b); L-laktidna kiselina (c).



Slika 8. Konfiguracije *mezo*-, L- i D-laktida.

Postojanje tri vrste izomera mliječne kiseline (L-, D- i DL-) omogućava postojanje i tri vrste polimera polilaktida koji se međusobno razlikuju po fizičkim i mehaničkim svojstvima, te degradaciji. Polimer poli(L-laktid) (PLLA) i poli(D-laktid) (PDLA), dobiven iz monomera L-laktida odnosno D-laktida je djelomično kristalne strukture (oko 37 %), temperature taljenja oko 170 °C do 183 °C i staklišta 55 °C do 65 °C. Ove materijale karakterizira velika vrijednost prekidne čvrstoće, no mala vrijednost prekidnog istezanja. PLLA i PDLA su topivi u kloriranim otapalima i benzenu pri povišenim temperaturama. Iz *mezo*- i DL-laktid se dobiva poli(DL-laktid) (PDLLA) koji je amorfni materijal, temperature staklastog prijelaza 59 °C. Topiv je u većini organskih otapala (benzenu, kloroformu, tetrahidrofuranu). Zbog svoje amorfne strukture, ovaj materijal ima manju vrijednost prekidne čvrstoće, ali veće prekidno istezanje te mu je vrijeme raspada kraće u odnosu na PLLA i PDLA.^{8,11}

PLA se dobiva iz monomera mliječne kiseline na dva načina: reakcijom polikondenzacije ili reakcijom otvaranja prstena (polimerizacija laktida). Kako bi došlo do reakcije polimerizacije potrebno je da monomer bude izuzetno čist, da je uklonjena sva voda i moguće kiseline.

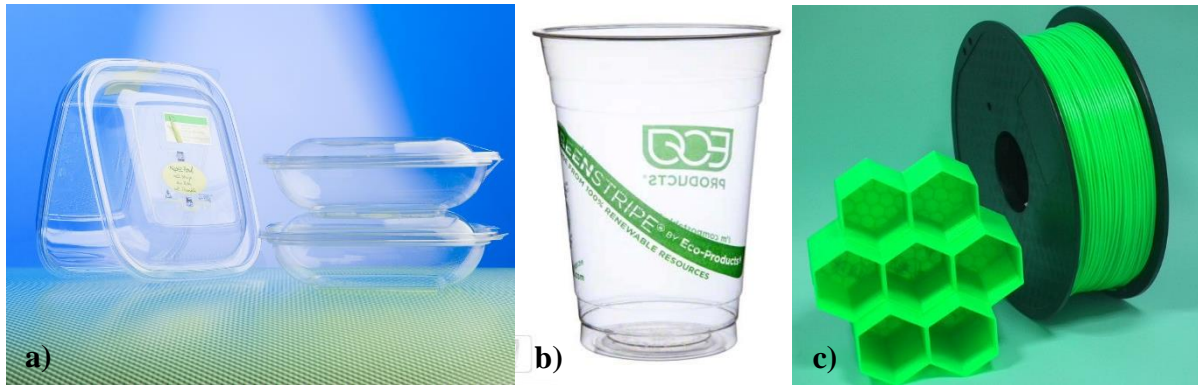


Slika 9. Shematski prikaz polimerizacije PLA.

Na slici 9. prikazan je shematski prikaz polimerizacije laktida. Sinteza dobivanja PLA započinje direktnom kondenzacijom kiseline u oligo-laktid uz otklanjanje vode zagrijavanjem i koristeći vakuum. U drugom koraku se iz oligomera uz prisustvo katalizatora dobiva ciklički di-ester mliječne kiseline. Slijedi reakcija otvaranja prstena kojom se dobivaju polimeri visokih molekulskih masa. Reakcija otvaranja prstena može biti anionska, kationska, enzimska, polimerizacija u čvrstom stanju te polimerizacija mehanizmom koordinacijskog umetanja. Reakcija polimerizacije PLA se mora odvijati pri povišenim temperaturama od 200 °C do 300 °C pod vakuumom uz stalno odvođenje vode.^{8,10}

U današnje vrijeme kada sve više raste svijest i briga o zaštiti okoliša, polilaktid sve više pronalazi svoju primjenu. Prednost ovog materijala je ta što je bidegradibilni polimer koji se dobiva iz obnovljivih izvora na primjer iz šećerne repe i kukuruznog škroba. Mogućnost dobivanja PLA iz različitih enantiomera mliječne kiseline omogućava specifična svojstva PLA koja utječu na širinu njegove primjene. Svojstva PLA usporediva su sa svojstvima konvencionalnih polimera. PLA ima veliku vrijednost prekidne čvrstoće i modula elastičnosti, jednostavno se obrađuje te mu je temperatura staklastog prijelaza veća od sobne temperature zbog čega se primjenjuje za izradu ambalaže u prehrambenoj industriji (slika 10.a i 10.b). Također se primjenjuje u tekstilnoj industriji, u 3D tiskanju (slika 10.c), te u poljoprivredi za dobivanje folija za prekrivanje obradivih površina. Velika prednost uporabe ambalaže na osnovi PLA je u vremenu degradacije koje je u trajanju od 6 mjeseci do 2 godine, što je vrlo

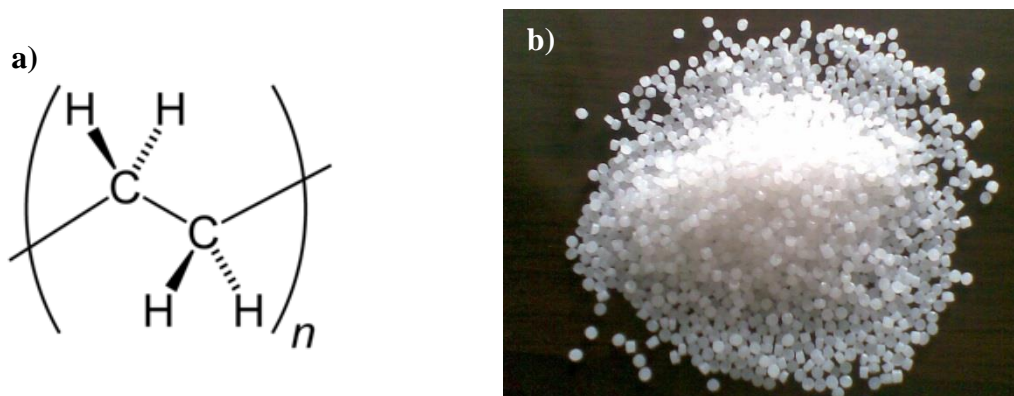
malo u odnosu na 500 do 1000 godina potrebnih za razgradnju ambalaže na osnovi polietilena ili polistirena. Osim prednosti, PLA ima i nedostatke kao što su nezadovoljavajuća svojstva žilavosti i propusnost na plinove.^{8,12}



Slika 10. Primjena polilaktida: a,b) ambalažni materijal; c) za 3D printanje.

2.3. Polietilen (PE)

Polietilen (PE) je najjednostavniji poliugljikovodik, koji se dobiva polimerizacijom iz etilena ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) (slika 11.a) . Na slici 11.b. prikazane su granule polietilena.



Slika 11. Monomerna jedinica PE (a); granule PE (b).

Polietilen je termoplastični polimer koji ima široku primjenu (godišnje se proizvedu milijuni tona PE). To je žilav materijal, voskastog izgleda te nepotpune prozirnosti. Karakterizira ga velika vrijednost prekidnog istezanja te mala vrijednost prekidne čvrstoće. Mehanička svojstva kao što su modul elastičnosti, krutost i tvrdoća linearno rastu s povećanjem njegove gustoće, dok se udarna žilavost postupno smanjuje. Na svojstva polietilena, osim njegove strukture, utječe molekulska masa i raspodjela molekulske mase. Pokazuje otpornost na brojne kemijske tvari. Na sobnoj temperaturi je netopiv u svim otapalima, a iznad $60\text{ }^\circ\text{C}$ se

postupno otapa u ugljikovodičnim i kloriranim otapalima. Podjela polietilena na temelju molekulske strukture i svojstva prikazana je u tablici 1.^{3,13}

Tablica 1. Podjela polietilena s obzirom gustoću.

NAZIV	KRATICA	GUSTOĆA/ (g cm ⁻³)
Polietilen vrlo niske gustoće	PE – VLD	<0,910
Linearni polietilen niske gustoće	PE – LLD	0,925-0,940
Polietilen niske gustoće	PE – LD	0,910-0,925
Polietilen srednje gustoće	PE – MD	0,926-0,940
Polietilen visoke gustoće	PE – HD	0,941-0,960

Polietilen vrlo niske gustoće (PE-VLD, engl. *very low density polyethylene*) je mekan i fleksibilan materijal koji se lako deformira. PE-VLD je elastičan, voskastog izgleda i gotovo proziran. Sadrži veliki broj kratkih bočnih skupina. Vrlo lako se oblikuje u tanke filmove. Udio kristalne faze je do 22 %. Temperatura taljenja PE-VLD je 60 °C do 100 °C. Linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD, engl. *linear low density polyethylene*) je bijele boje, voskastog izgleda. PE-LLD može biti prilično fleksibilan do krut materijal ovisno o sadržaju komonomera. Može se oblikovati u tanke prozirne filmove koji su otporni na lom. Udio kristalne faze je od 22 % do 55 %, a talište od 100 °C do 125 °C. Polietilen niske gustoće (PE-LD, engl. *low density polyethylene*) nastaje lančanom polimerizacijom. Polimerizacija se odvija radikalskim mehanizmom što dovodi do velike granatosti makromolekula. PE-LD je vrlo savitljiv, bezbojan, voskastog izgleda, te ima veliku vrijednost prekidnog istezanja. 30 % do 54 % iznosi udio kristalne faze, a počinje se taliti pri temperaturi od 112 °C. Polietilen visoke gustoće (PE-HD, engl. *high density polyethylene*) ima linearnu strukturu makromolekula. Bijele je boje i voskastog izgleda. Ima veliki udio kristalne faze (55 % do 77 %). Talište PE-HD je oko 135 °C.^{14,15,16}

Polietilen se industrijski proizvodi polimerizacijom iz etilena. Postupci proizvodnje dijele se na one uz visok tlak i postupke uz nizak tlak.³ Polietilen niske gustoće se dobiva postupcima uz visok tlak (100 MPa do 300 MPa) i povišenu temperaturu od 150 °C do 300 °C. Egzotermna reakcija polimerizacije provodi se radikalskim mehanizmom. Kao inicijatori se koriste organski peroksidi, azospojevi s malim vremenom poluraspada i elementarni kisik.

Postupak proizvodnje PE-LD započinje stlačivanjem vrlo čistog etilena do radnog tlaka. Nakon toga se dozira inicijator, te se smjesa zagrijava na radnu temperaturu u pogodnom reaktoru (kotlasti ili cijevni reaktor). Slijedi odvajanje polimera od neizreagirano monomera, te granuliranje i homogeniziranje. Neizreagirani etilen se vraća u proces.³

Za razliku od proizvodnje PE-LD, proizvodnja PE-HD se odvija uz niske tlakove (do 20 MPa). U procesu proizvodnje se koriste metal-organski koordinativni katalizatori. Dva najčešće primijenjena postupka su Zieglerov postupak i Phillipsov postupak. Ova dva postupka razlikuju se po primijenjenim katalizatorima. Zieglerov postupak se provodi pri tlaku od 10 MPa i temperaturi od 60 °C do 75 °C, uz prisustvo neutralnih ugljikovodika. Proces proizvodnje može biti kontinuiran ili diskontinuiran. Kod Phillipsovog postupka kao katalizator se koristi kromov oksid na Al_2O_3/SiO_2 nosaču. Uvjeti rada su 200 bara i 65 °C do 180 °C.³

Polietilen niske gustoće (PE-LD) primjenjuje se za ekstruziju folija i folija za pakiranje, za vodonepropusne barijere u graditeljstvu, te kao posude i boce manjeg volumena. Najveća primjena PE je u obliku plastičnih vrećica. PE-LD se primjenjuje u elektrotehnici za izolaciju kablova, te u građevini za zaštitu i izolaciju materijala. Svoju primjenu pronalazi i u izradi staklenika. Linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) postepeno zamjenjuje PE-LD, posebno u proizvodnji ambalažnih materijala. Omogućava izradu tanjih filmova i folija zbog veće čvrstoće. Polietilen visoke gustoće (PE-HD) se primjenjuje u izradi boca i posuda za ambalažu u prehrambenoj, farmaceutskoj i kemijskoj industriji. Također se koristi za izradu cijevi. Ojačan PE-HD sa staklenim vlaknima koristi se u izradi čamaca i brodova. Na slici 12. prikazane su neke od primjena polietilena.¹⁷



Slika 12. Primjena PE.

2.4. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine su smjese dva ili više polimera. Cilj miješanja dva ili više polimera je dobivanje smjese poboljšanih svojstva (najčešće mehaničkih) u odnosu na pojedinu komponentu u mješavini. Ta svojstva, ovise o sastavu smjese i stupnju mješljivosti, te o kompatibilnosti sastojaka smjese. Polimerne mješavine mogu biti mješljive, djelomično mješljive i nemješljive. Mješljive polimerne mješavine su homogene smjese na molekulskoj razini, optički prozirne i dobrih mehaničkih svojstava. Kod ove vrste mješavina između polimera postoje interakcije (privlačenja polimer-polimer) za svladavanje međumolekulskih kohezijskih sila pojedinog polimera. Nemješljive polimerne mješavine su heterogene smjese, koje se razdvajaju u dvije faze, optički su neprozirne i lošijih mehaničkih svojstava od pojedinih sastojaka mješavine. Kod djelomično mješljivih polimernih mješavina mogu se razaznati komponente mješavine, no ipak je došlo do poboljšanja fizikalnih i kemijskih svojstava mješavine.¹⁸

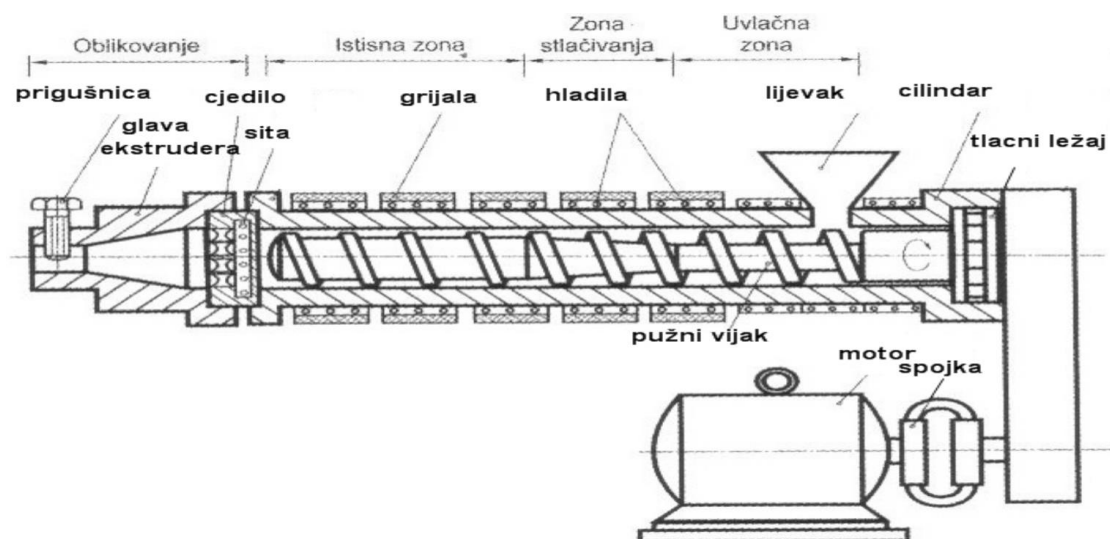
Faktori koji utječu na to da li će mješavina biti mješljiva ili nemješljiva su struktura odnosno polarnost, omjer pojedinih faza mješavine, udio kristalne faze, molekulska masa. Što je sličnija struktura komponenata mješavine, to će one lakše tvoriti mješljivu mješavinu. Niža molekulska masa pojedinih komponenata mješavine, rezultira boljom mješljivošću. Također, polimeri sličnih molekulskih masa tvore mješljive mješavine, u odnosu na polimere koji se jako razlikuju u vrijednosti molekulskih masa. Omjer pojedinih komponenata mješavine od iznimne je važnosti prilikom pripreme polimerne mješavine. Ponekad se dva polimera ne miješaju kada se pripravljaju u jednakim omjerima, no moguće je da tvore mješljivu mješavinu kada se manja količina jednog polimera pomiješa s drugim polimerom.¹⁹

Mješljivost polimernih mješavina određuje se na temelju temperature staklastog prijelaza ili staklišta (T_g). Iz položaja i broja staklišta dobiva se informacija o tipu polimerne mješavine. Mješljive polimerne mješavine imaju samo jedno staklište koje je prosječna vrijednost staklišta pojedinih sastojaka i njihovih udjela u sastavu smjese. Kod nemješljivih polimernih mješavina može se detektirati onoliko temperatura staklastog prijelaza koliko je komponenata u mješavini, te su ona približnih vrijednosti staklišta pojedinih polimera. Kod djelomično mješljivih mješavina, također, se može odrediti onoliko staklišta koliko ima komponenata u polimernoj mješavini, no njihove vrijednosti su između vrijednosti onih pojedinačnih polimera.¹⁸

2.4.1. Priprava polimernih mješavina

Polimerne mješavine najčešće se pripravljaju u svrhu poboljšanja fizikalnih mehaničkih svojstava polimernog materijala. Ostali razlozi su smanjenje cijene materijala umješavanjem s nekim jeftinijim materijalom željenih svojstava, prilagodba svojstva mješavine željama kupca. Pri preradbi polimernih mješavina dolazi do promjene u nadmolekularnoj strukturi mješavine. Cilj umješavanja je dobivanje homogene mješavine. To se provodi mehaničkim miješanjem, otapanjem u pogodnom otapalu (dobivanje filma, sušenje), polimerizacijom i reaktivnim miješanjem. S ekonomskog stanovišta najčešće se primjenjuje mehaničko miješanje. To je najjednostavniji i najjeftiniji postupak umješavanja polimera. Mehaničkim miješanjem vrlo često se dobiju loše dispergirane mješavine, stoga je potrebno da temperatura tijekom miješanja bude veća od temperature taljenja (no ne prevelika da ne bi došlo do degradacije polimera) kako bi se dobila homogena mješavina. Svojstva pripremljene mješavine ovise o brzini i temperaturi miješanja. Najčešći načini pripreme polimerne mješavine mehaničkim miješanjem su ekstruzija i umješavanje u gnjetilici.

Ekstruzija je kontinuiran proces pripreme polimerne mješavine potiskivanjem rastaljene mješavine kroz mlaznicu ekstrudera. Postupak se provodi zagrijavanjem materijala, taljenjem materijala, umješavanjem i transportiranjem pužem do dize kroz koju se istiskuje ekstrudat. Na slici 13. dana je shema ekstrudera.

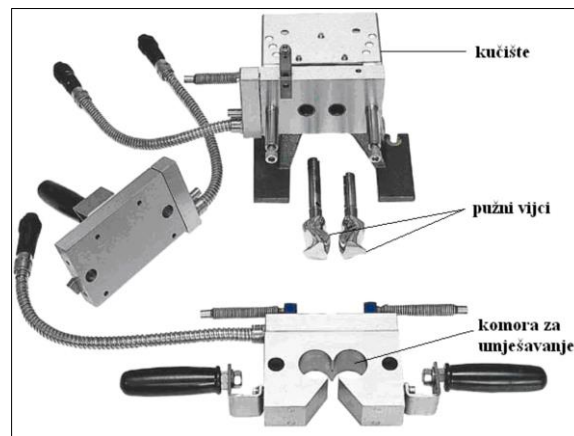


Slika 13. Shema ekstrudera.

Najvažniji dio ekstrudera je pužni vijak koji se nalazi unutar cilindra. Pužni vijak sastoji se od grijača i kanala za hlađenje, kako bi se mogla uspostaviti željena temperatura preradbe.

Također, uloga pužnog vijka je transport granula ili praha, umješavanje i homogenizacija rastaljene smjese, te transport taljevine do dize uz odgovarajući tlak. Rastaljena masa se po izlasku iz ekstrudera hladi i očvršćuje u tvorevinu. Prednosti ovog postupka pripreve mješavina su što nema uporabe otapala, vrijeme procesa je kratko, troškovi su mali. Nedostaci su duže vrijeme zadržavanja materijala u cilindru prilikom prolaska kroz pužni vijak uz visoku temperaturu što može dovesti do degradacije polimernog materijala.¹⁸

Za razliku od ekstruzije, umješavanje u gnjetilici je šaržni proces koji se upotrebljava za pripremu srednjih i vrlo viskoznih polimernih mješavina. Tijek umješavanja odvijaju se dva paralelna procesa: umješavanje sastojaka i povratno stlačivanje. Na slici 14. prikazani su glavni dijelovi gnjetilice.



Slika 14. Glavni dijelovi gnjetilice.

Umješavanje polimera se odvija u dvije povezane komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnom smjeru s uskim međuprostorom uz stjenku. Zagrijavanje se vrši pomoću grijača u valjcima i stjenkama. Po završetku umješavanja, komora se rastavlja, smjesa se uklanja i reže na manje komadiće. Prilikom umješavanja važni parametri su temperatura, brzina vrtnje valjka, te vrijeme umješavanja. Podešavanjem tih parametara mogu se dobiti homogene mješavine.¹⁸

2.4.2. Kompatibilizacija polimernih mješavina

Kompatibilizacija podrazumijeva postupak modifikacije svojstava na međupovršini u nemješljivoj polimernoj mješavini koji rezultira nastajanjem međufaza. Kako bi se postigla stabilna struktura potrebno je postići finu disperziju jedne komponente u drugoj smanjenjem međufazne napetosti. Kompatibilizacija se postiže dodavanjem treće komponente,

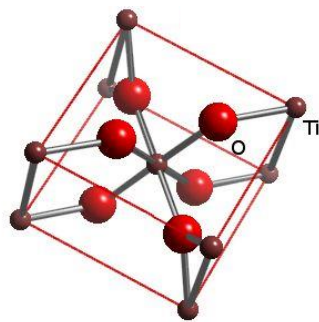
kompatibilizatora, u sustav. Kompatibilizatori su tvari koje smanjuju energiju aktivacije između polimera čime omogućuju bolje povezivanje, te bolja mehanička svojstva polimerne mješavine. Kompatibilizaciju je moguće provesti na dva načina dodatkom blok ili cijepljenog kopolimera (nereaktivna komaptibilizacija), ili dodatkom reaktivnog kopolimera.¹⁸

Kompatibilizacijom se dobiva kompatibilna polimerna mješavina. To je nemješljiva polimerna mješavina koja na makroskopskoj razini u cijelom svom volumenu ima jednaka fizikalna svojstva. Ova mješavina u odnosu na mješavinu bez dodatka kompatibilizatora ima bolja mehanička svojstva.²⁰

U ovom radu provedena je kompatibilizacija polimerne mješavine dodatkom mineralnih punila, titanijevog dioksida (TiO_2) i silike (SiO_2).

Komaptibilizacijom polimernih mješavina dodatkom mineralnih punila dobiju se mješavine veće čvrstoće, krutosti, toplinske stabilnosti i toplinske vodljivosti. Kako bi se postigla željena svojstva, punilo mora biti fino dispergirano u matrici. Karakteristike punila (kemijski sastav, oblik i veličina čestica, slobodna energija površine) utječu na svojstva kompatibilne polimerne mješavine. Bolji kontakt i adhezija između matrice i punila postiže se kada se koriste punila sitnijih čestica koje imaju veću specifičnu površinu.¹⁸

Titanijev dioksid (TiO_2) (slika 15.) je mineralno nanopunilo. TiO_2 je relativno jeftin, lako se proizvodi u velikoj količini, kemijski je stabilan tako da je mala vjerojatnost da će sudjelovati u neželjenim kemijskim reakcijama. Ima tri kristalne modifikacije, dvije tetragonske (rutil i anatas), te jednoj romboedarskoj (brukit).²¹



Slika 15. Titanijev dioksid.

TiO_2 se primjenjuje u kompatibilizaciji polimernih mješavina. Karakterizira ga velika pokrivna moć te se zbog toga koristi u bojama kao bijeli pigment. Primjenjuje se u kozmetičkoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji kao bojilo. Jedna od najvažnijih

primjena titanijevog dioksida je u fotokatalizi. Vrlo je djelotvoran katalizator, te se koristi u procesima pročišćavanja vode i zraka.^{21,22}

Osim titanijevog dioksida, kao nanopunilo se koristi i silika (SiO_2). Silika (slika 16.) je kristalna tvar, koja se najčešće nalazi u prirodi. Pojavljuje se u više različitih kristalnih i amorfni modifikacija. Ima vrlo široku primjenu u raznim industrijama. Primjene se kreću od strukturnih materijala do mikroelektronike do komponenti koje se koriste u prehrambenoj industriji. Osim kao mineralno punilo, primjenjuje se u različitim formulacijama boja i premaza, plastike, lijepila te izolacijskih materijala. U materijale se dodaje kako bi im se povećala čvrstoća i trajnost.²³



Slika 16. Silika.

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

3.1.1. Polilaktid (PLA-S, PLA-N)

U ovom radu korištena su dva različita polilaktida proizvođača *NatureWorks LLC*, USA naziva Ingeo™ Biopolymer 3251D (u daljnjem tekstu PLA-S) i Ingeo™ 4043D (u daljnjem tekstu PLA-N). Prema podacima proizvođača staklište PLA-S je između 55 °C i 60 °C, a talište između 155 °C i 170 °C. Primjenjuje se za injekcijsko oblikovanje i kalupljenje. U podacima proizvođača navedeno je da je staklište PLA-N također između 55 °C i 60 °C, dok je talište između 145 °C i 160 °C. Ovaj polimer primjenjuje se u 3D tiskanju za izradu filamenata s izvrsnim karakteristikama ispisivanja (mogućnost dobivanja preciznih detalja, dobro prijanjanje, malo savijanje). Oba polimera nalaze se u obliku granula.

3.1.2. Polietilen visoke gustoće (PE-HD)

U pripravi mješavina korišten je polietilen visoke gustoće proizvođača Dow Europe GmbH, Švicarska naziva HDPE KT 10000 UE. Na temelju podataka proizvođača, gustoća je 0,964 g/cm³, a temperatura taljenja 131 °C. Polimer je u obliku granula.

3.1.3. Polietilen niske gustoće (PE-LD)

Osim polietilena visoke gustoće, u pripravi polimernih mješavina korišten je i polietilen niske gustoće naziva LDPE 150E proizvođača Dow Europe GmbH, Švicarska. Proizvođač navodi da je gustoća PE-LD 0,921 g/cm³, talište iznosi 96 °C. Polimer je također u obliku granula.

3.1.4. Titanijev dioksid (TiO₂)

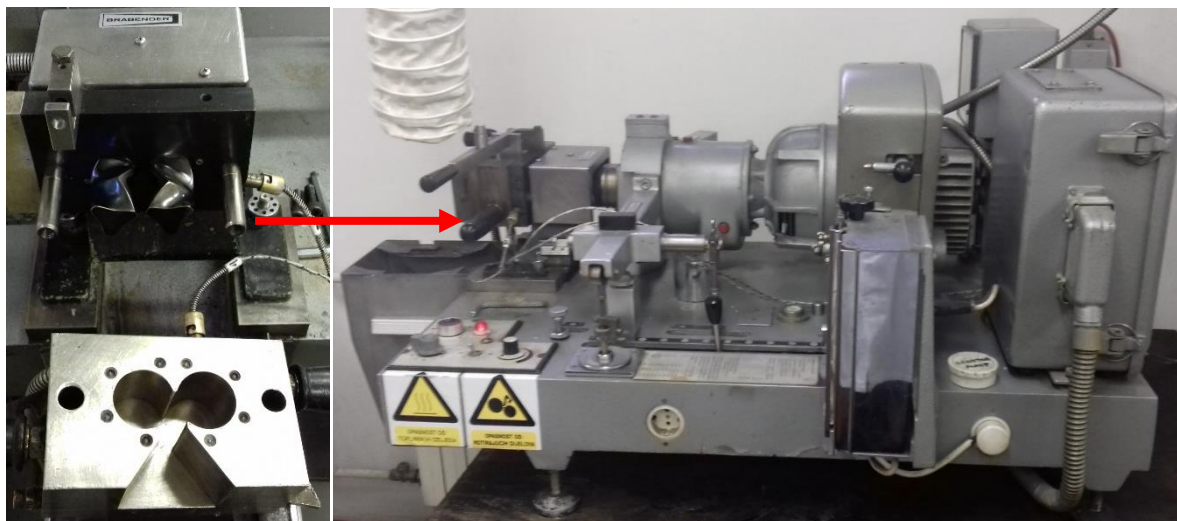
Za pripremu punjenih polimernih mješavina korišteno je punilo praškasti titanijev dioksid proizvođača Evonik Resource Efficiency GmbH naziva AEROXIDE®; TiO₂, P25. Prema podacima proizvođača, nasipna gustoća nanopunila je cca. 130 g/l, a specifična površina 50 ± 15 m²/g. Maseni omjer anatasa i rutila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

3.1.5. Silika (SiO₂)

U polimernim mješavinama je kao drugo punilo korištena pirogena silika (*Fumed Silica*) proizvođača Evonik Industries AG, Njemačka naziva AEROSIL 200. Proizvođač navodi da je specifična površina ovog praškastog nanopunila 200 ± 15 m²/g.

3.2. Priprava polimernih mješavina

Inicijalne polimerne mješavine PLA/PE-HD i PLA/PE-LD u omjerima 95/5 i 90/10 pripremljene su umješavanjem u Brabender gnjetilici prikazanoj na slici 17. Radni uvjeti bili su 190 °C, brzina miješanja bila je 60 o/min, te vrijeme miješanja 6 minuta. Ukupna masa smjese svakog uzorka bila je 40 grama. Čisti uzorci PLA-S, PLA-N, PE-HD i PE-LD podvrgnuti su istim uvjetima obrade.



Slika 17. Brabender gnjetilica, komora za umješavanje (lijevo).

Tablica 2. Maseni sastavi inicijalnih mješavina.

PLA-S, %	PLA-N, %	PE-HD, %	PE-LD, %
100	-	-	-
95	-	5	-
95	-	-	5
90	-	10	-
90	-	-	10
-	100	-	-
-	95	5	-
-	95	-	5
-	90	10	-
-	90	-	10
-	-	100	-
-	-	-	100

Nakon umješavanja, pripremljeni uzorci su izrezani na manje komadiće i prešani na hidrauličkoj preši Fontune prikazanoj na slici 18.a. Uzorci su prešani na temperaturi od 190 °C uz predgrijavanje u trajanju od 3 min, a zatim prešani 5 minuta. Masa uzorka za prešanje bila je 16 g do 17 g. Tlak prešanja bio je 11 MPa. Uzorci su nakon prešanja ohlađeni na sobnu temperaturu u hidrauličkoj preši Dake (slika 18.b).



Slika 18. Hidrauličke preše: Fontune (a); Dake (b).

Punjene polimerne mješavine (tablica 3. i 4.) također su pripremljene umješavanjem u Brabender gnjetilici pri istim uvjetima rada kao i kod priprave inicijalnih mješavina (190 °C, 60 o/min, 6 min). Korištena su dva nanopunila, praškasti titnijev dioksid i silika. Nakon umješavanja pripremljeni uzorci su izrezani, te prešani u hidrauličkoj preši kao i inicijalne mješavine.

Tablica 3. Maseni sastavi punjenih polimernih mješavina na osnovi PLA-S.

UZORAK	PLA-S, %	PE-HD, %	PE-LD, %	PUNILO
PLA-S 100/0	95,0	-	-	5 % TiO ₂
PLA-S/PE-HD 95/5	90,3	4,7	-	5 % TiO ₂
PLA-S/PE-LD 95/5	90,3	-	4,7	5 % TiO ₂
PLA-S/PE-HD 90/10	85,5	9,5	-	5 % TiO ₂
PLA-S/PE-LD 90/10	85,5	-	9,5	5 % TiO ₂
PLA-S 100/0	95,0	-	-	5 % silika
PLA-S/PE-HD 95/5	90,3	4,7	-	5 % silika
PLA-S/PE-LD 95/5	90,3	-	4,7	5 % silika
PLA-S/PE-HD 90/10	85,5	9,5	-	5 % silika
PLA-S/PE-LD 90/10	85,5	-	9,5	5 % silika

Tablica 4. Maseni sastavi punjenih polimernih mješavina na osnovi PLA-N.

UZORAK	PLA-N, %	PE-HD, %	PE-LD, %	PUNILO
PLA-N 100/0	95,0	-	-	5 % TiO ₂
PLA-N/PE-HD 95/5	90,3	4,7	-	5 % TiO ₂
PLA-N/PE-LD 95/5	90,3	-	4,7	5 % TiO ₂
PLA-N/PE-HD 90/10	85,5	9,5	-	5 % TiO ₂
PLA-N/PE-LD 90/10	85,5	-	9,5	5 % TiO ₂
PLA-N 100/0	95,0	-	-	5 % silika
PLA-N/PE-HD 95/5	90,3	4,7	-	5 % silika
PLA-N/PE-LD 95/5	90,3	-	4,7	5 % silika
PLA-N/PE-HD 90/10	85,5	9,5	-	5 % silika
PLA-N/PE-LD 90/10	85,5	-	9,5	5 % silika

3.3. Karakterizacija čistih tvari i mješavina

3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR)

Čisti uzorci (PLA-S, PLA-N, PE-HD i PE-LD) analizirani su na FTIR spektrofotometru Perkin-Elmer Spectrum (slika 19). Ova analiza daje informaciju o kemijskom sastavu i strukturi uzorka. Primijenjena je tehnika prigušene totalne refleksije kod koje se uzorak

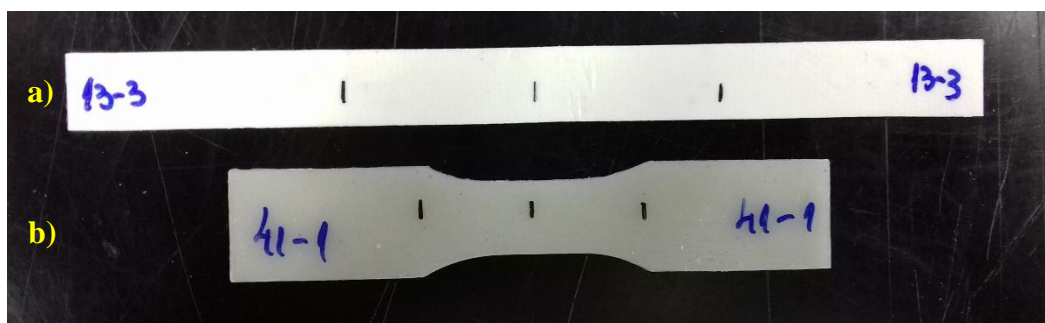
stavlja u bliski kontakt s prizmom materijala koji ima visok indeks loma (Ge, Si). Uzorak se izlaže kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, te adsorbira svjetlo kada energija upadnog zračenja bude jedna energiji vibracija veze atoma u molekuli.²⁴ Mjerno područje bilo je od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . Svaki uzorak skeniran je 4 puta. Kao rezultat se dobije spektrogram (ovisnost transmitancije o valnom broju) s karakterističnim signalima za ispitivani uzorak.



Slika 19. FTIR spektrofotometar Perkin-Elmer Spectrum.

3.3.2. Rastezno ispitivanje

Rastezno ispitivanje provedeno je kako bi se odredila mehanička svojstva dobivenih materijala te kako bi se utvrdio utjecaj sastava polimernih mješavina na mehanička svojstva. Prije provođenja rasteznog ispitivanja PLA i polimernih mješavina potrebno je izrezati epruvete (slika 20.a) širine jednog centimetra iz pločice dobivene prešanjem. Za mjerenje mehaničkih svojstva PE koriste se epruvete oblika vesla (slika 20.b) kako bi se spriječila mogućnost ispadanja epruvete iz čeljusti kidalice prilikom mjerenja. Također je izmjerena debljina epruveta pomoću mikrometarskog vijka te je ona iznosila oko 1 mm za sve uzorke.



Slika 20. a) epruveta; b) epruveta oblika vesla.

Izrezani uzorci se stavljaju u mehaničku kidalicu Zwick 1445 (slika 21.). Mjerenje se provodi pri brzini istezanja od 10 mm/min i razmaku čeljusti od 50 mm za epruvete pravokutnog oblika, te 30 mm/min za epruvete oblika vesla. Za svaki materijal mjerenje je provedeno 5 puta kako bi se odredila srednja vrijednost mehaničkih svojstava.



Slika 21. Mehanička kidalica Zwick 1445.

Rasteznim ispitivanjem određena su mehanička svojstva materijala koja su definirana vrijednostima prekidne čvrstoće (σ_M), prekidnog istezanja (ϵ_M), Youngovog modula odnosno modula elastičnosti (E) i rada loma (W).

3.3.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva čistih komponenata i polimernih mješavina odabranih na temelju mehaničkih svojstava određena su metodom razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC). Mjerenja su provedena na uređaju Mettler Toledo DSC 823e (slika 22). Ispitivanje je provedeno u inertnoj struji dušika s protokom 50 ml/min, brzinom zagrijavanja odnosno hlađenja 10 °C/min. DSC ispitivanja su provedena u dva ciklusa zarijavanja i hlađenja u intervalu od 20 °C do 200 °C. Prvim ciklusom zagrijavanja izbrisana je toplinska povijest uzorka, odnosno nastala naprezanja i nepravilnosti prilikom preradbe materijala.

Uzorci mase 10 mg do 12 mg najprije se hlade sa sobne temperature (25 °C) na početnu temperaturu od 20 °C i stabiliziraju se u vremenu od 3 min. Nakon toga se u prvom ciklusu zagrijavaju od 20 °C do 200 °C i stabiliziraju 3 min, te se nakon toga hlade s 200 °C na 20 °C

i ponovno stabiliziraju 3 min. U drugom ciklusu postupak je sličan, uzorci se griju s 20 °C na 200 °C, stabiliziraju 3 min i hlade s 200 °C na 25 °C.



Slika 22. Razlikovni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823e.

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

Izotermalna 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

Prilikom obrade rezultata analizirani su termogrami drugog zagrijavanja i drugog hlađenja, iz kojih su određene temperature staklastog prijelaza (T_g), tališta (T_m), temperature hladne kristalizacije (T_{cc1} i T_{cc2}), te odgovarajuće entalpije hladne kristalizacije (ΔH_{cc1} i ΔH_{cc2}) i entalpije taljenja (ΔH_m).

3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Površina loma uzoraka, odabranih na temelju dobivenih mehaničkih svojstava, ispitana je snimanjem SEM mikrografija. Ispitivanje morfologije uzoraka provedeno je metodom pretražne elektronske mikroskopije na uređaju VEGA 3 SEM proizvođača Tescan, koji je prikazan na slici 23.



Slika 23. Pretražni elektronski mikroskop VEGA 3 SEM.

Prije samog mjerenja uzorke je bilo potrebno naporiti zlatom kako bi im se povećala električna vodljivost (slika 24).

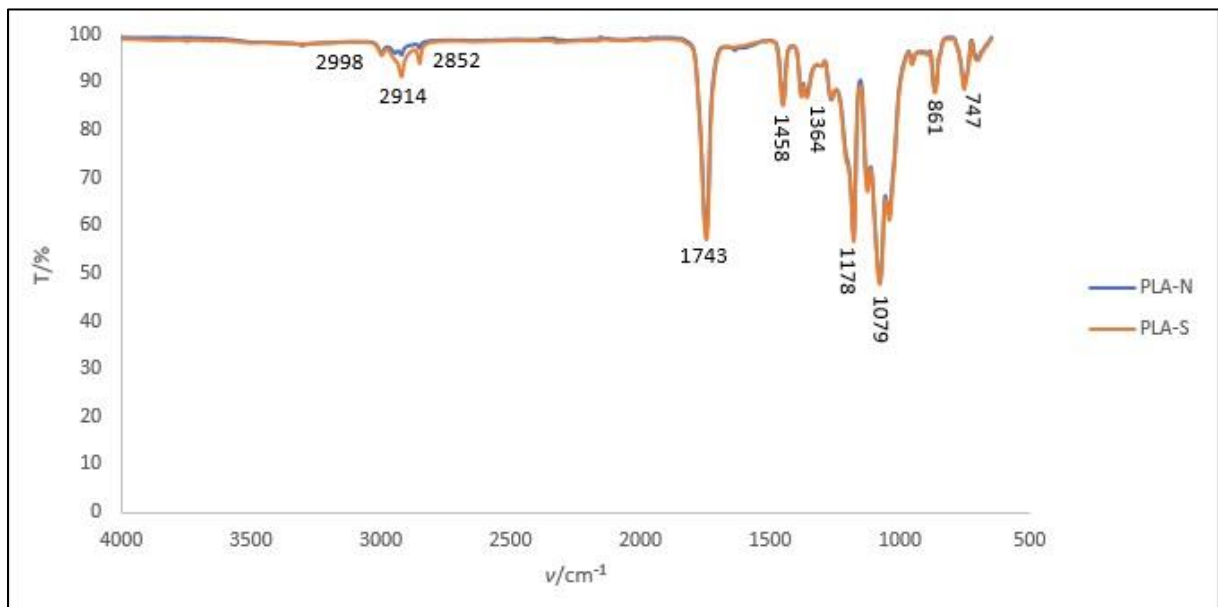


Slika 24. Uzorci napareni zlatom u komori mikroskopa.

4. REZULTATI I RASPRAVA

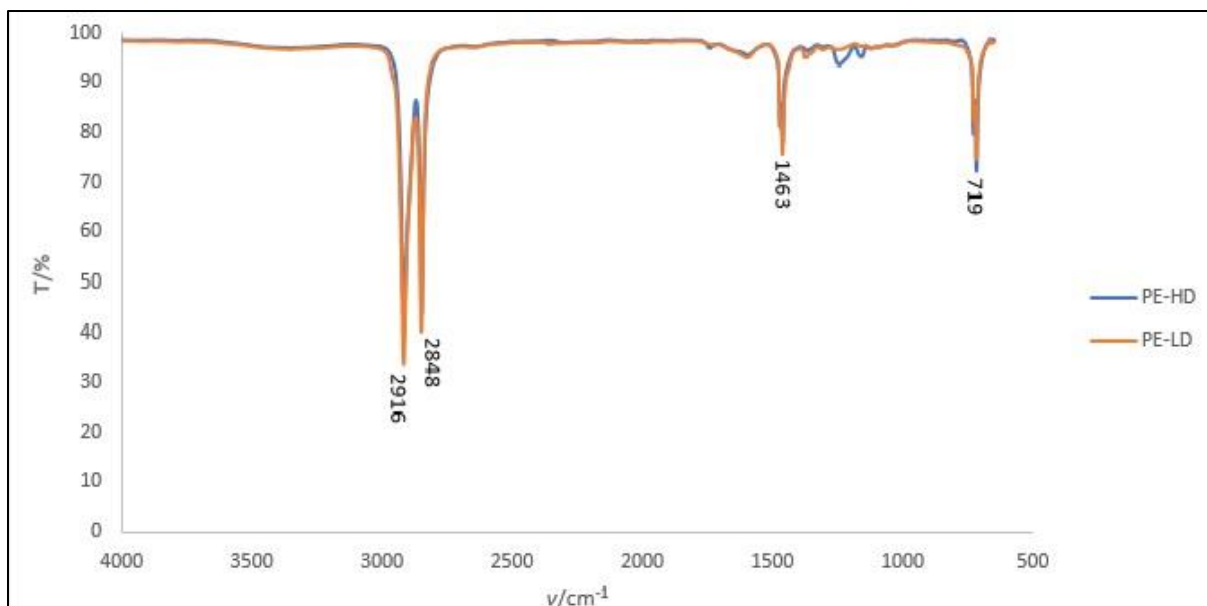
4.1. FTIR spektri čistih komponenata

Na slikama 25. i 26. prikazani su spektri čistih komponenata PLA-S, PLA-N, PE-HD i PE-LD dobiveni FTIR spektroskopijom te su na njima označeni signali karakteristični za pojedini materijal.



Slika 25. FTIR spektar čiste komponente PLA.

Na slici 25. prikazan je FTIR spektar (ovisnost transmitancije o valnom broju) PLA-S i PLA-N. Može se uočiti da gotovo ne postoji razlika između spektra PLA-S i spektra PLA-N. Signal na 2998 cm^{-1} i 2914 cm^{-1} odgovara simetričnom istezanju CH_3 i CH_2 skupine, a signal na 2852 cm^{-1} i 1458 cm^{-1} asimetričnom istezanju CH_3 i CH_2 skupine. Vrpca s minimumom na 1743 cm^{-1} svojstvena je esterima, kao što je i polilaktid, a odnosi se na istezanje $\text{C}=\text{O}$ veze. C-H asimetričnu deformaciju karakterizira signal na 1364 cm^{-1} . Osim $\text{C}=\text{O}$ veze, prisutne su i C-O-C veze čije je simetrično istezanje detektirano na 1178 cm^{-1} , a asimetrično istezanje na 1079 cm^{-1} . Na najmanjim detektiranim valnim brojevima (861 cm^{-1} i 747 cm^{-1}) nalaze se signali za CH_2 skupinu.²⁵



Slika 26. FTIR spektar čiste komponente PE.

FTIR spektri PE-HD i PE-LD prikazani su na slici 26. Vidljivo je da imaju jednake karakteristične signale, što je u skladu s očekivanjima jer se radi o istim materijalima koji se razlikuju po stupnju uređenosti strukture. Vrpce s minimumom na 2916 cm^{-1} i 2848 cm^{-1} karakteristične su za CH_3 i CH_2 istežanje. CH_2 uvijanje detektirano je signalom na 1463 cm^{-1} , a CH_2 njihanje signalom na 719 cm^{-1} .²⁶

4.2. Mehanička svojstva čistih komponenata i polimernih mješavina

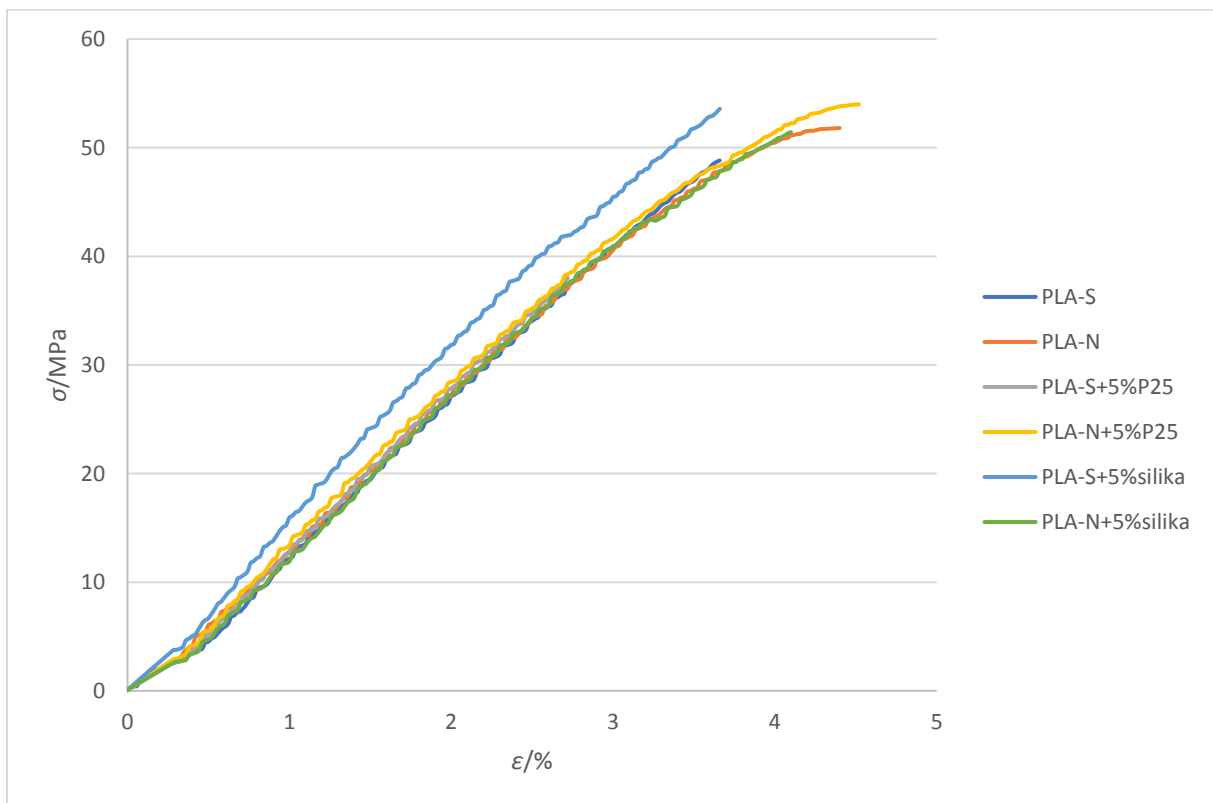
Mehanička svojstva čistih komponenata i polimernih mješavina određena su rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici. Rasteznim ispitivanjem određena je vrijednost prekidne čvrstoće (σ_M), prekidnog istežanja (ϵ_M), Youngov modul odnosno modul elastičnosti (E) i rad loma (W).

Tablica 5. Rezultati mehaničkih svojstava za čiste komponente.

UZORAK	σ_Y / MPa	ε_Y / %	σ_M / MPa	ε_M / %	σ_B / MPa	ε_B / %	E / MPa	W / N m
PLA-S	/	/	48,8 ± 3,6	3,6 ± 0,3	σ_M	ε_M	1347,6 ± 86,5	0,40 ± 0,06
PLA-N	/	/	52,3 ± 2,9	4,3 ± 0,3	σ_M	ε_M	1308,3 ± 33,4	0,59 ± 0,14
PE-HD	10,3 ± 0,1	14,3 ± 1,4	16,7 ± 0,5	1053,4 ± 68,5	σ_M	ε_M	150,8 ± 4,0	37,35 ± 1,88
PE-LD	9,4 ± 0,3	16,9 ± 0,2	15,1 ± 0,2	734,4 ± 23,6	σ_M	ε_M	125,2 ± 7,5	24,88 ± 0,72
PLA-S + 5 % TiO ₂	/	/	35,8 ± 1,9	2,8 ± 0,3	σ_M	ε_M	1304,2 ± 85,7	0,22 ± 0,04
PLA-N + 5 % TiO ₂	/	/	53,6 ± 1,8	4,3 ± 0,4	σ_M	ε_M	1412,5 ± 70,1	0,59 ± 0,12
PE-HD + 5 % TiO ₂	26,3 ± 0,2	8,8 ± 0,3	26,3 ± 0,2	8,8 ± 0,3	14,7 ± 0,3	713,5 ± 25,3	514,1 ± 34,4	29,53 ± 1,63
PE-LD + 5 % TiO ₂	10,3 ± 0,7	25,9 ± 13,7	14,2 ± 0,7	417,1 ± 50,3	σ_M	ε_M	95,9 ± 20,2	13,08 ± 1,93
PLA-S + 5 % silika	/	/	49,1 ± 6,3	3,2 ± 0,6	σ_M	ε_M	1531,5 ± 22,9	0,38 ± 0,13
PLA-N + 5 % silika	/	/	52,4 ± 5,5	4,2 ± 0,5	σ_M	ε_M	1336,8 ± 59,4	0,55 ± 0,15
PE-HD + 5 % silika	27,6 ± 0,3	8,4 ± 0,4	27,6 ± 0,3	8,4 ± 0,4	16,7 ± 1,5	519,9 ± 303,4	554,0 ± 25,1	22,38 ± 13,10
PE-LD + 5 % silika	10,1 ± 0,1	27,6 ± 14,1	12,6 ± 1,8	348,9 ± 114,1	σ_M	ε_M	90,9 ± 23,9	10,36 ± 4,12

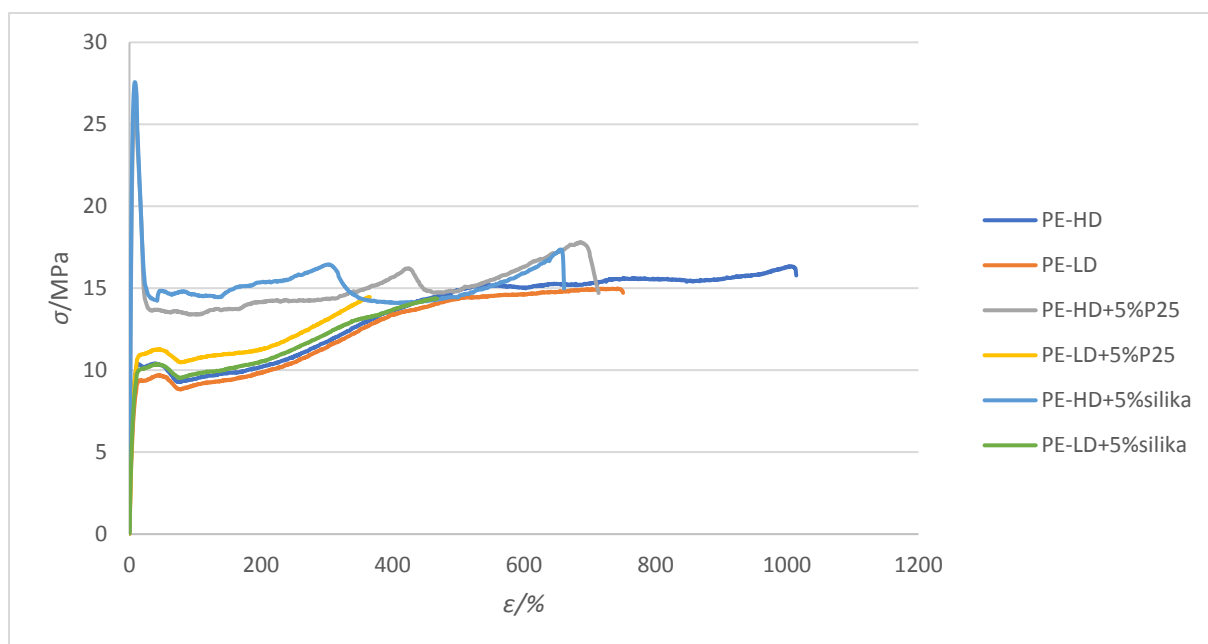
Naprezanje kod loma (σ_B) i istežanje kod loma (ε_B) kod nekih je uzoraka jednako vlačnoj čvrstoći (σ_M) i istežanju kod vlačne čvrstoće (ε_M).

Dobiveni rezultati za čiste komponente dani su u tablici 5. Na temelju dobivenih rezultata vidljivo je da PLA ima veliku vrijednost prekidne čvrstoće i modula elastičnosti. Usporedbom PLA-S i PLA-N možemo primijetiti da PLA-N ima veću vrijednost prekidne čvrstoće i rada loma od PLA-S. Dodatkom nanopunila TiO_2 došlo je do smanjenja prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja PLA-S, te do značajnog smanjenja rada loma. Također, možemo primijetiti da dodatak TiO_2 nije utjecao na mehanička svojstva PLA-N, ona su ostala gotovo nepromijenjena. Kompoziti PLA i silike imaju gotovo jednaka mehanička svojstva kao i čisti PLA. PE karakterizira velika vrijednost prekidnog istezanja i rada loma. Za razliku od PLA, PE ima malu vrijednost prekidne čvrstoće i modula elastičnosti. Dodatak punila u PE uzrokuje smanjenje vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja, te posebno rada loma koji se smanjio gotovo za pola u odnosu na čisti PE.



Slika 27. Grafički prikaz ovisnosti napreznaja o istezanju za PLA.

Na slici 27. dana je ovisnost napreznaja o istezanju za čisti PLA i s punilima. PLA je kruti i kruti materijal kojeg karakterizira velika vrijednost prekidne čvrstoće. Svi materijali imaju približno jednaka mehanička svojstva. Najveće prekidno istezanje ima kompozit PLA-N uz dodatak 5 % TiO_2 . Najmanje prekidno istezanje izmjereno je kod mješavine PLA-S i silike koja je korištena kao punilo.



Slika 28. Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istezanju za PE.

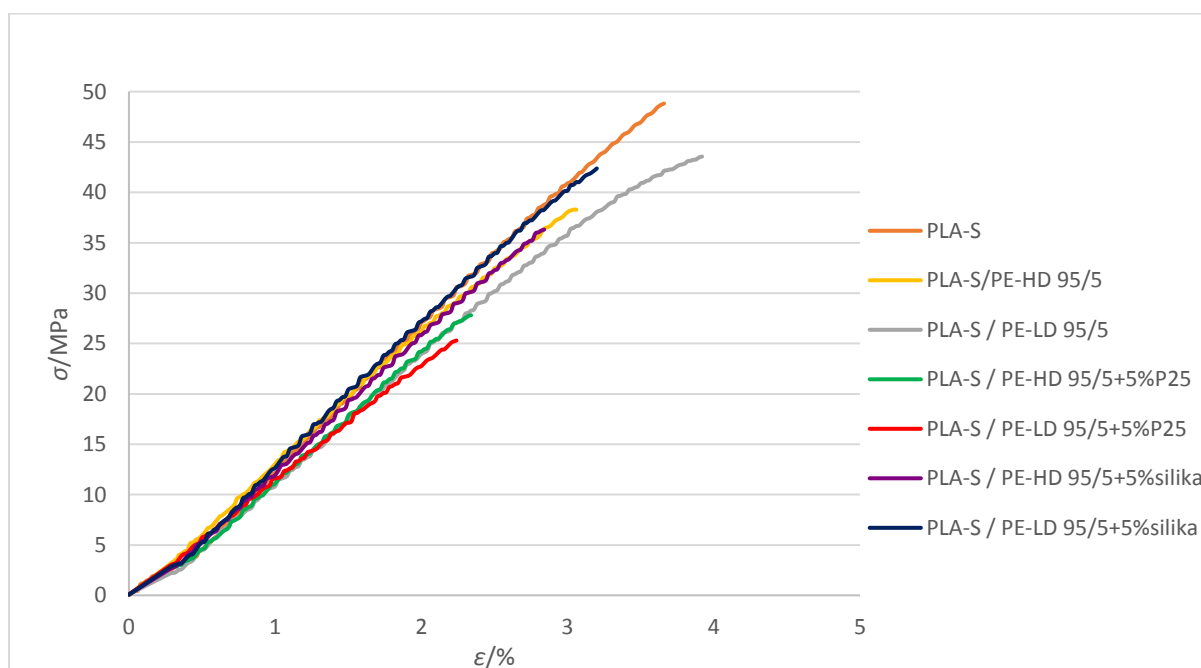
Na slici 28. grafički je prikazana ovisnost napreznja o istezanju za čiste PE i PE uz dodatak punila. PE je žilav materijal. Prekidno istezanje PE-HD iznosi 1053,4 %, a PE-LD 734,4 %. Dodatkom punila značajno se smanjilo prekidno istezanje ovih materijala.

Tablica 6. Rezultati mehaničkih svojstava za polimerne mješavine na osnovi PLA-S.

UZORAK	σ_Y / MPa	ϵ_Y / %	σ_M / MPa	ϵ_M / %	E / MPa	W / N m
PLA-S	/	/	$48,9 \pm 3,7$	$3,6 \pm 0,3$	$1347,6 \pm 86,5$	$0,40 \pm 0,06$
PLA-S/PE-HD 95/5	/	/	$39,2 \pm 3,8$	$3,3 \pm 0,4$	$1242,4 \pm 130,2$	$0,31 \pm 0,07$
PLA-S/PE-HD 95/5 + 5 % TiO ₂	/	/	$28,4 \pm 4,7$	$2,4 \pm 0,4$	$1163,2 \pm 64,9$	$0,16 \pm 0,04$
PLA-S/PE-HD 95/5 + 5 % silika	/	/	$38,9 \pm 2,4$	$2,8 \pm 0,1$	$1333,8 \pm 85,3$	$0,26 \pm 0,02$
PLA-S/PE-LD 95/5	/	/	$43,8 \pm 2,7$	$3,9 \pm 0,5$	$1230,9 \pm 51,8$	$0,46 \pm 0,13$
PLA-S/PE-LD 95/5 + 5 % TiO ₂	/	/	$33,0 \pm 6,5$	$3,1 \pm 0,9$	$1167,7 \pm 89,7$	$0,27 \pm 0,13$
PLA-S/PE-LD 95/5 + 5 % silika	/	/	$41,8 \pm 4,8$	$3,3 \pm 0,3$	$1310,9 \pm 64,8$	$0,33 \pm 0,07$
PLA-S/PE-HD 90/10	/	/	$38,8 \pm 0,9$	$3,5 \pm 0,2$	$1128,5 \pm 64,3$	$0,32 \pm 0,03$
PLA-S/PE-HD 90/10 + 5 % TiO ₂	/	/	$40,3 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$	$1241,6 \pm 43,7$	$0,30 \pm 0,02$
PLA-S/PE-HD 90/10 + 5 % silika	/	/	$37,7 \pm 1,4$	$2,9 \pm 0,2$	$1266,7 \pm 50,3$	$0,26 \pm 0,02$
PLA-S/PE-LD 90/10	/	/	$34,4 \pm 1,6$	$3,6 \pm 0,3$	$1031,2 \pm 37,4$	$0,31 \pm 0,05$
PLA-S/PE-LD 90/10 + 5 % TiO ₂	/	/	$31,7 \pm 3,5$	$2,8 \pm 0,4$	$1156,3 \pm 54,7$	$0,20 \pm 0,06$
PLA-S/PE-LD 90/10 + 5 % silika	/	/	$36,7 \pm 4,4$	$3,1 \pm 0,2$	$1228,9 \pm 83,5$	$0,27 \pm 0,05$

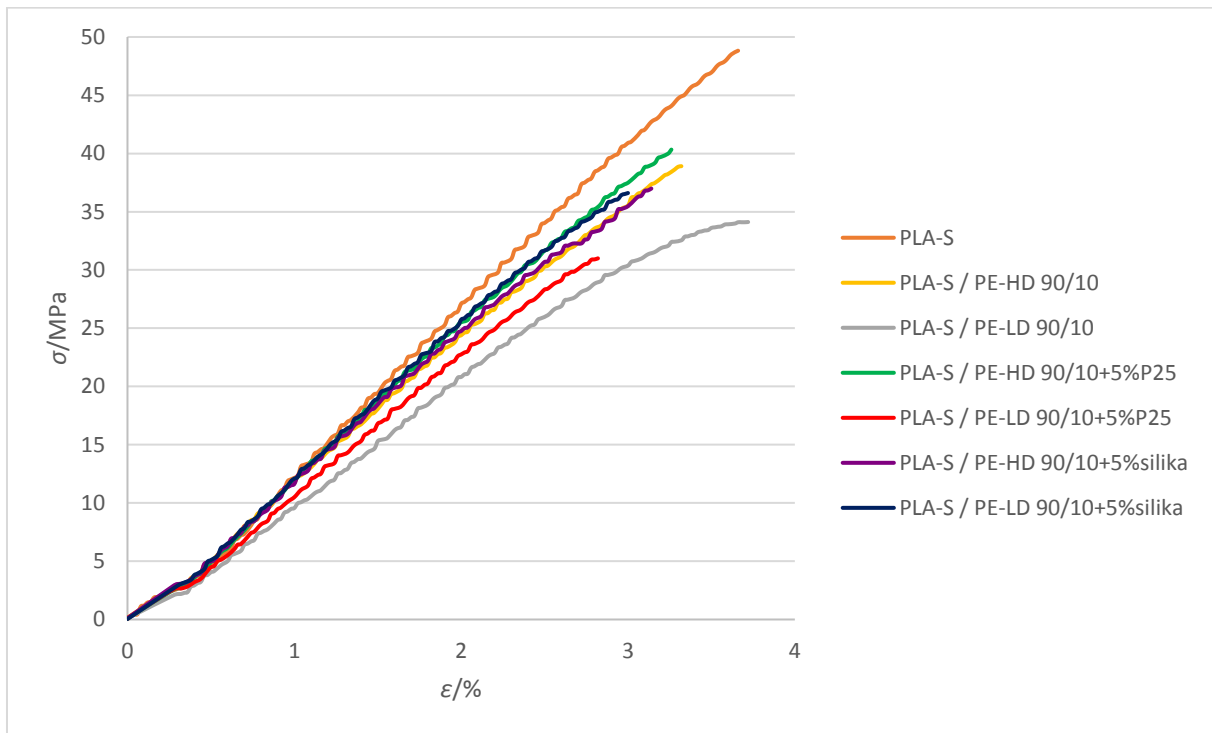
U tablici 6. prikazani su rezultati mehaničkih svojstava polimernih mješavina na osnovi PLA-S. Mješavina PLA-S/PE-HD 95/5 ima manju prekidnu čvrstoću, prekidno istezanje i rad loma u odnosu na čisti PLA-S. Također, možemo primijetiti da gotovo nema razlike u rezultatima

za mehanička svojstva između mješavine PLA-S i PE-HD u omjeru 95/5 te u omjeru 90/10. Dodatkom 5 % TiO_2 u mješavinu PLA-S/PE-HD 95/5 došlo je do daljnjeg smanjenja prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja. Ovaj kompozit karakterizira izrazito mala vrijednost rada loma (0,16 N m). Zbog svih navedenih rezultata mješavina PLA-S/PE-HD 95/5 s 5 % TiO_2 ima najmanje zadovoljavajuća mehanička svojstva. Mješavina PLA-S/PE-HD 95/5 koja sadrži 5 % silike pokazuje sniženje prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada loma u odnosu na mješavinu bez punila. Sniženje ovih mehaničkih svojstava je značajno manje nego kod mješavine s 5 % P25. Polimerna mješavina PLA-S i PE-HD u omjeru 90/10 s dodatkom 5 % TiO_2 ima veću prekidnu čvrstoću u odnosu na mješavinu bez punila. Dodatak silike u ovaj kompozit uzrokovao je blago sniženje prekidne čvrstoće i rada loma; te povišenje modula elastičnosti u odnosu na mješavinu bez punila. Polimerna mješavina na bazi PLA-S uz dodatak 5 % PE-LD pokazuje sniženje prekidne čvrstoće koje je manje izraženo nego kod mješavine s 5 % PE-HD. Kod ove mješavine došlo je do malog porasta prekidnog istezanja i rada loma u odnosu na čisti PLA-S. Mješavina PLA-S/PE-LD 90/10 ima značajno manju prekidnu čvrstoću i rad loma od čistog PLA-S. Polimerne mješavine PLA-S/PE-LD u omjeru 95/5 i u omjeru 90/10 uz dodatak punila TiO_2 imaju manju prekidnu čvrstoću, prekidno istezanje te vrlo mali rad loma u odnosu na mješavine bez punila. Dodatak 5 % silike u mješavine PLA-S/PE-LD uzrokuje porast prekidne čvrstoće u odnosu na mješavine bez punila.



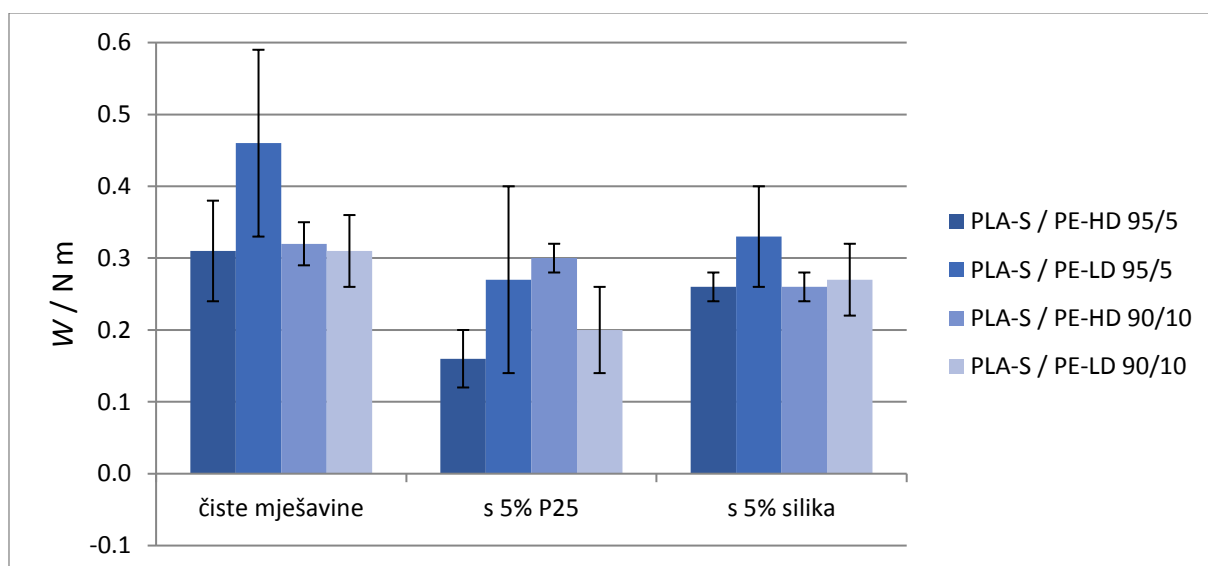
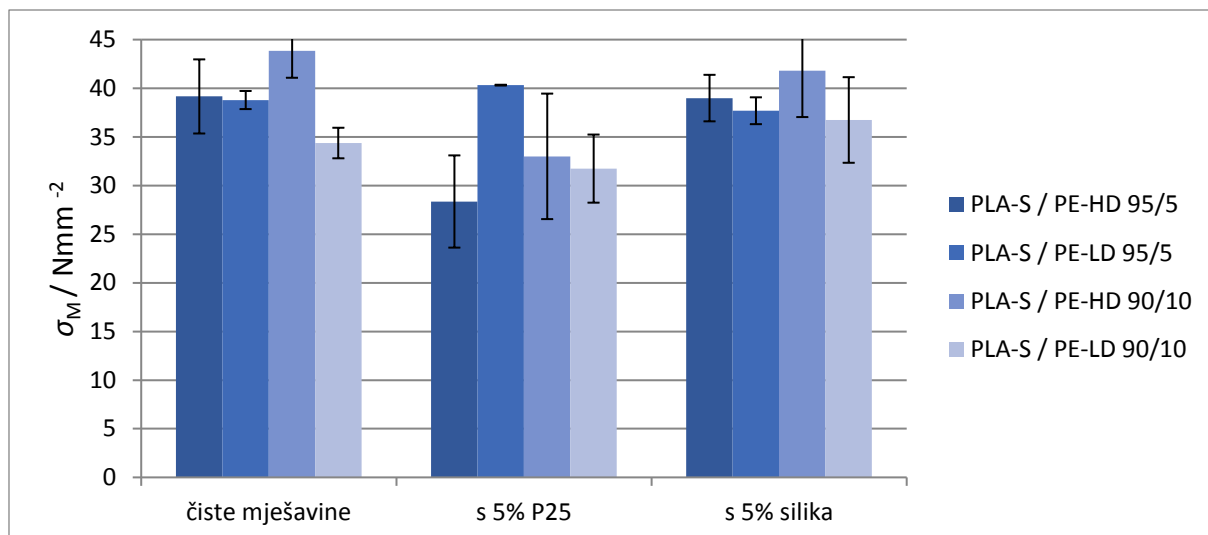
Slika 29. Grafički prikaz ovisnosti naprezanja o istezanju za mješavine PLA-S u omjeru 95/5.

Na slici 29. prikazana je ovisnost napreznaja o istezanju za polimerne mješavine na osnovi PLA-S u omjerima 95/5. Sve polimerne mješavine su kruti materijali približno jednakih mehaničkih svojstava. Najveće prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje ima mješavina PLA-S/PE-LD 95/5, dok najmanju prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje ima mješavina PLA-S/PE-LD 95/5 uz 5 % TiO₂. Također, malu prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje pokazuje mješavina PLA-S/PE-HD 95/5 uz dodatak 5 % TiO₂.



Slika 30. Grafički prikaz ovisnosti napreznaja o istezanju za mješavine PLA-S u omjeru 90/10.

Na slici 30. dana je grafička ovisnost napreznaja o istezanju za mješavine PLA-S u omjeru 90/10. Na temelju grafičkog prikaza zaključuje se da su mješavine kruti i kruti materijali približno istih mehaničkih svojstava. Mješavina koja ima najveće prekidno istezanja je mješavina PLA-S/PE-LD 90/10.



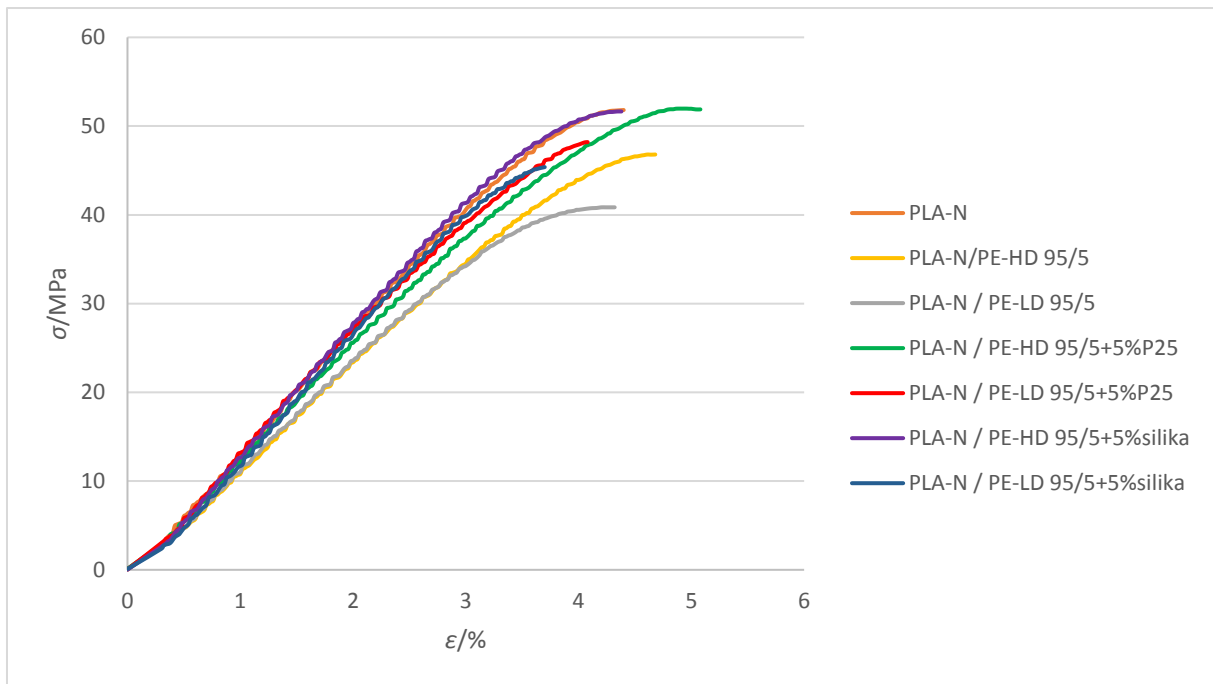
Slika 31. Ovisnost prekidne čvrstoće (σ_M) i rada loma (W) o sastavu mješavina na bazi PLA-S. Prikazane su standardne devijacije.

Na slici 31. grafički je prikazana ovisnost prekidne čvrstoće i rada loma o sastavu mješavina na osnovi PLA-S. Najveću prekidnu čvrstoću ima mješavina PLA-S/PE-HD 90/10, a najveći rad loma ima mješavina PLA-S/PE-LD 95/5. Kompoziti koje sadrže dodatak nanopunila TiO_2 imaju najmanje vrijednosti prekidne čvrstoće i rada loma.

Tablica 7. Rezultati mehaničkih svojstava za polimerne mješavine na osnovi PLA-N.

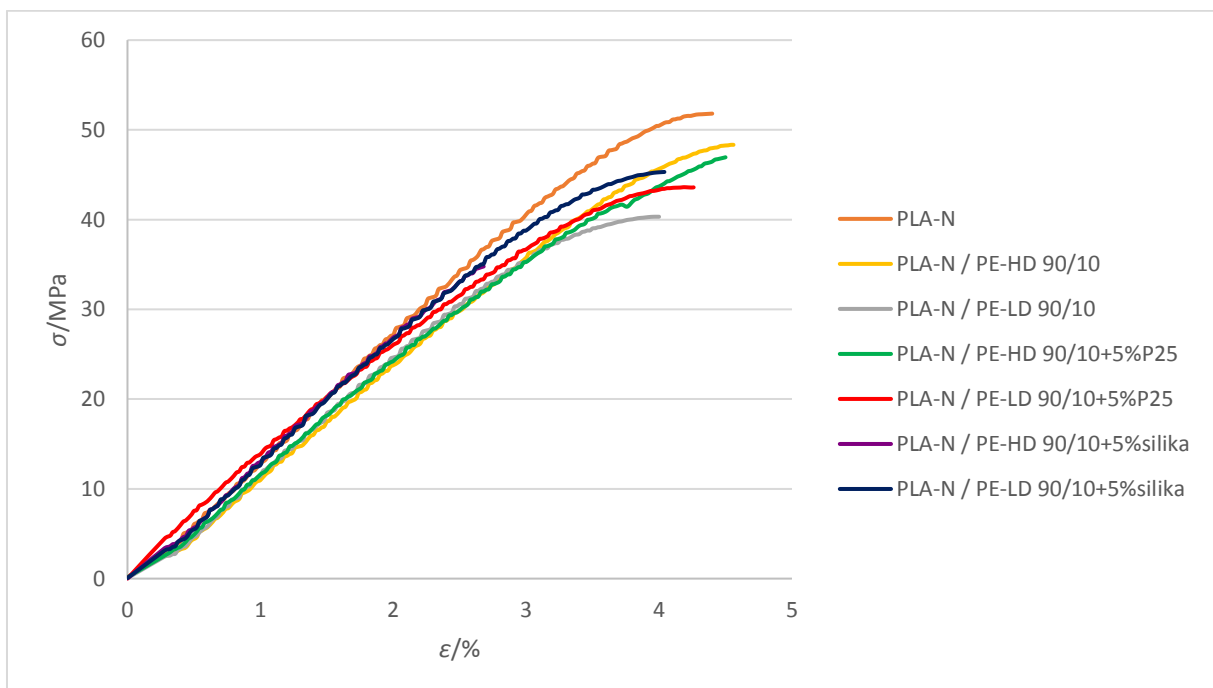
UZORAK	σ_Y / MPa	ε_Y / %	σ_M / MPa	ε_M / %	E / MPa	W / N m
PLA-N	/	/	52,4 ± 2,9	4,3 ± 0,3	1308,3 ± 33,4	0,59 ± 0,14
PLA-N/PE-HD 95/5	/	/	47,4 ± 2,2	4,8 ± 0,3	1143,6 ± 14,5	0,66 ± 0,08
PLA-N/PE-HD 95/5 + 5 % TiO ₂	/	/	52,1 ± 2,9	5,1 ± 0,2	1232,1 ± 51,9	0,74 ± 0,08
PLA-N/PE-HD 95/5 + 5 % silika	/	/	51,5 ± 2,1	4,2 ± 0,4	1371,6 ± 60,1	0,57 ± 0,07
PLA-N/PE-LD 95/5	/	/	40,9 ± 1,8	4,1 ± 0,5	1158,7 ± 39,9	0,48 ± 0,12
PLA-N/PE-LD 95/5 + 5 % TiO ₂	/	/	48,9 ± 4,2	4,3 ± 0,4	1312,8 ± 31,9	0,57 ± 0,11
PLA-N/PE-LD 95/5 + 5 % silika	/	/	45,8 ± 0,6	3,8 ± 0,2	1221,6 ± 32,3	0,44 ± 0,06
	50,1 ± 0,9	4,2 ± 0,2	46,7 ± 0,4	6,6 ± 1,3	1355,5 ± 47,5	1,08 ± 0,28
PLA-N/PE-HD 90/10	/	/	48,3 ± 1,5	4,3 ± 0,3	1251,8 ± 83,2	0,55 ± 0,06
PLA-N/PE-HD 90/10 + 5 % TiO ₂	/	/	46,8 ± 4,4	4,5 ± 0,8	1226,5 ± 59,9	0,55 ± 0,18
PLA-N/PE-HD 90/10 + 5 % silika	/	/	39,9 ± 8,8	3,2 ± 0,7	1305,8 ± 76,1	0,32 ± 0,14
PLA-N/PE-LD 90/10	/	/	39,9 ± 1,6	4,1 ± 0,2	1158,0 ± 24,2	0,47 ± 0,03
PLA-N/PE-LD 90/10 + 5 % TiO ₂	/	/	43,3 ± 1,2	4,4 ± 0,2	1166,3 ± 95,4	0,50 ± 0,08
PLA-N/PE-LD 90/10 + 5 % silika	/	/	42,8 ± 3,6	4,6 ± 0,8	1180,1 ± 129,7	0,57 ± 0,09
	43,6 ± 1,9	4,2 ± 0,1	41,6 ± 1,6	5,4 ± 0,1	1198,4 ± 46,1	0,84 ± 0,20

U tablici 7. dani su rezultati mehaničkih svojstava za polimerne mješavine na osnovi PLA-N. Mješavina PLA-N/PE-HD 95/5 ima manju prekidnu čvrstoću, ali veće prekidno istezanje i rad loma od čistog PLA-N. Dodatkom punila TiO₂ u ovu mješavinu došlo je do porasta prekidnog istezanja te rada loma (0,74 N m). Dodatak silike nije značajno utjecao na mehanička svojstava mješavine PLA-N/PE-HD 95/5. Dodatkom silike porasla je prekidna čvrstoća kompozita u odnosu na mješavinu bez punila, ali se smanjilo prekidno istezanje i rad loma. Polimerna mješavina PLA-N/PE-HD 90/10 bez punila i sa 5 % TiO₂ ima manju prekidnu čvrstoću i rad loma od čistog PLA-N. Kada se u mješavinu PLA-N/PE-HD 90/10 doda 5 % silike dolazi do znatnog smanjenja prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada loma. Sve mješavine PLA-N i PE-LD (omjer 95/5 i omjer 90/10) imaju manju prekidnu čvrstoću od PLA-N. Dodatak TiO₂ u ove mješavine uzrokuje porast prekidne čvrstoće i rada loma. Mješavine PLA-N i PE-LD u omjeru 95/5 i omjeru 90/10 uz dodatak 5 % silike pokazuju dvosmislene rezultate. Neka mjerenja karakteriziraju ove materijale kao krte i krute, dok su neka mjerenja pokazala da bi ovi materijali mogli biti žilavi. Razlog ovakvih rezultata je izrazito loše umješavanje silike u polimernu mješavinu. Pretpostavlja se da su i ovi kompoziti krte i kruti materijali kao i ostale pripremljene mješavine na osnovi PLA-N. Kao najbolja mješavina na temelju mehaničkih svojstava odabrana je mješavina PLA-N/PE-HD 95/5 uz dodatak 5 % TiO₂. Ovaj kompozit ima najveću prekidnu čvrstoću ($\sigma_M = 52,1$ MPa) i rad loma ($W = 0,74$ N m).



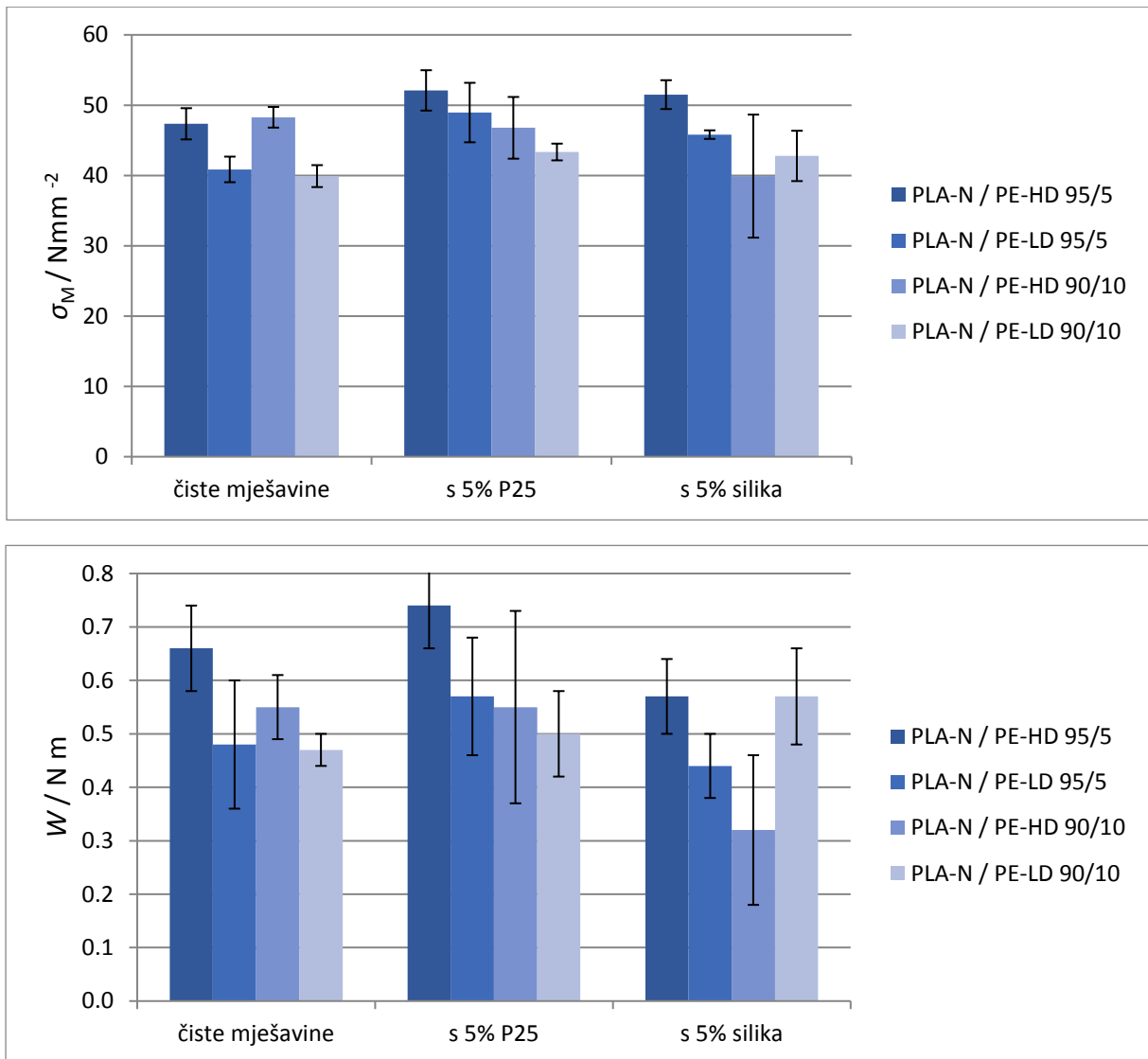
Slika 32. Grafički prikaz ovisnosti napreznaja o istezanju za mješavine PLA-N u omjeru 95/5.

Na slici 32. prikazana je ovisnost napreznaja o istezanju za mješavine na osnovi PLA-N u omjeru 95/5. Sve polimerne mješavine su kruti materijali približno jednakih mehaničkih svojstava. Najveće prekidno istezanje ima kompozit PLA-N/PE-HD 95/5 s 5% TiO_2 . Najmanju prekidnu čvrstoću ima mješavina PLA-N i PE-LD u omjeru 95/5.



Slika 33. Grafički prikaz ovisnosti napreznaja o istezanju za mješavine PLA-N u omjeru 90/10.

Na slici 33. grafički je prikazana ovisnost naprezanja o istezanju za mješavine PLA-N pripremljene u omjerima 90/10. Sve mješavine su kruti materijali koji imaju slična mehanička svojstva. Najveću prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje ima mješavina PLA-N i PE-HD u omjeru 90/10. Najmanju prekidnu čvrstoću ima mješavina PLA-N/PE-LD 90/10.



Slika 34. Ovisnost prekidne čvrstoće (σ_M) i rada loma (W) o sastavu mješavina na bazi PLA-N. Prikazane su standardne devijacije.

Na slici 34. grafički je prikazana ovisnost prekidne čvrstoće i rada loma o sastavu mješavina na osnovi PLA-S. Najveće prekidne čvrstoće i rad loma imaju mješavine PLA-N/PE HD u omjeru 95/5 i 90/10 sa i bez dodatka punila. Mješavina PLA-N/PE-HD 90/10 ima izrazito mali rad loma u odnosu na ostale polimerne mješavine.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da sastav polimernih mješavina znatno utječe na njihova svojstva. U mješavinama na osnovi PLA-S kao pogodnije punilo se

pokazala silika, koja je manje smanjivala prekidnu čvrstoću i prekidno istežanje mješavina u odnosu na mješavine koje sadrže punilo TiO₂. Kod mješavina na bazi PLA-N je suprotna situacija. Kao najbolje punilo se pokazao TiO₂, te mješavina PLA-N/PE-HD 95/5 + 5 % TiO₂ ima najveći rad loma od svih pripremljenih polimernih mješavina te od čistih PLA.

Rezultati rasteznih ispitivanja poslužili su za odabir polimernih mješavina za daljnja ispitivanja.

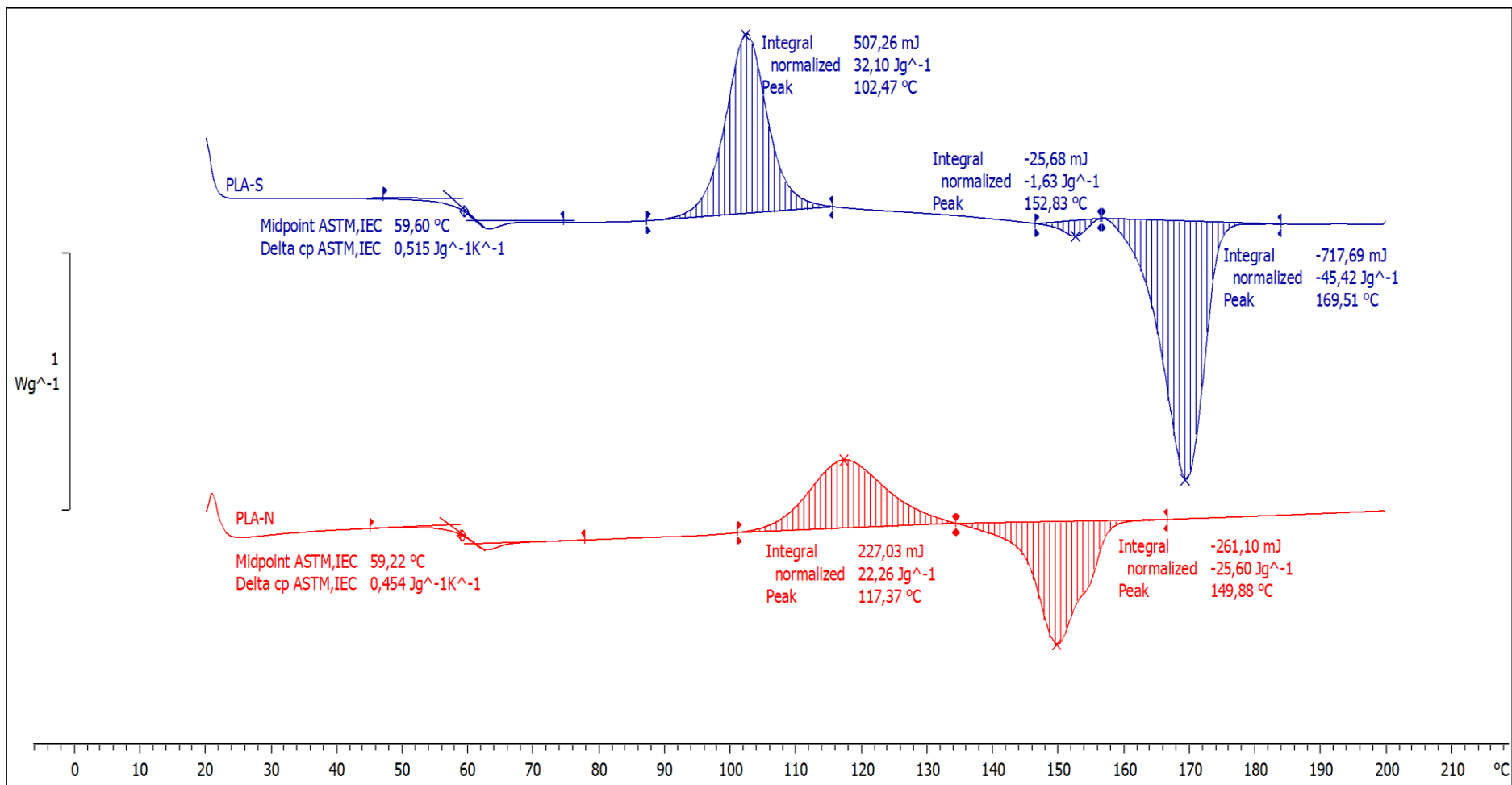
4.3. Toplinska svojstva čistih materijala i polimernih mješavina

Toplinska svojstva čistih materijala i polimernih mješavina odabranih na temelju dobivenih mehaničkih svojstava određena su primjenom DSC analize. Analiza rezultata mjerenja toplinskih svojstava provedena je na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka kroz krivulje (DSC termograma) i tablicu. Za određivanje toplinskih svojstava koriste se krivulje 2. zagrijavanja i 2. hlađenja. Toplinska svojstva koja se određuju su temperature staklastog prijelaza (T_g), tališta (T_m), temperature hladne kristalizacije (T_{cc1} i T_{cc2}), te odgovarajuće entalpije hladne kristalizacije (ΔH_{cc1} i ΔH_{cc2}) i entalpije taljenja (ΔH_m). Također, je izračunat stupanj kristalnosti (χ_c) izražen u postocima. Stupanj kristalnosti računa se prema jednadžbi:²⁷

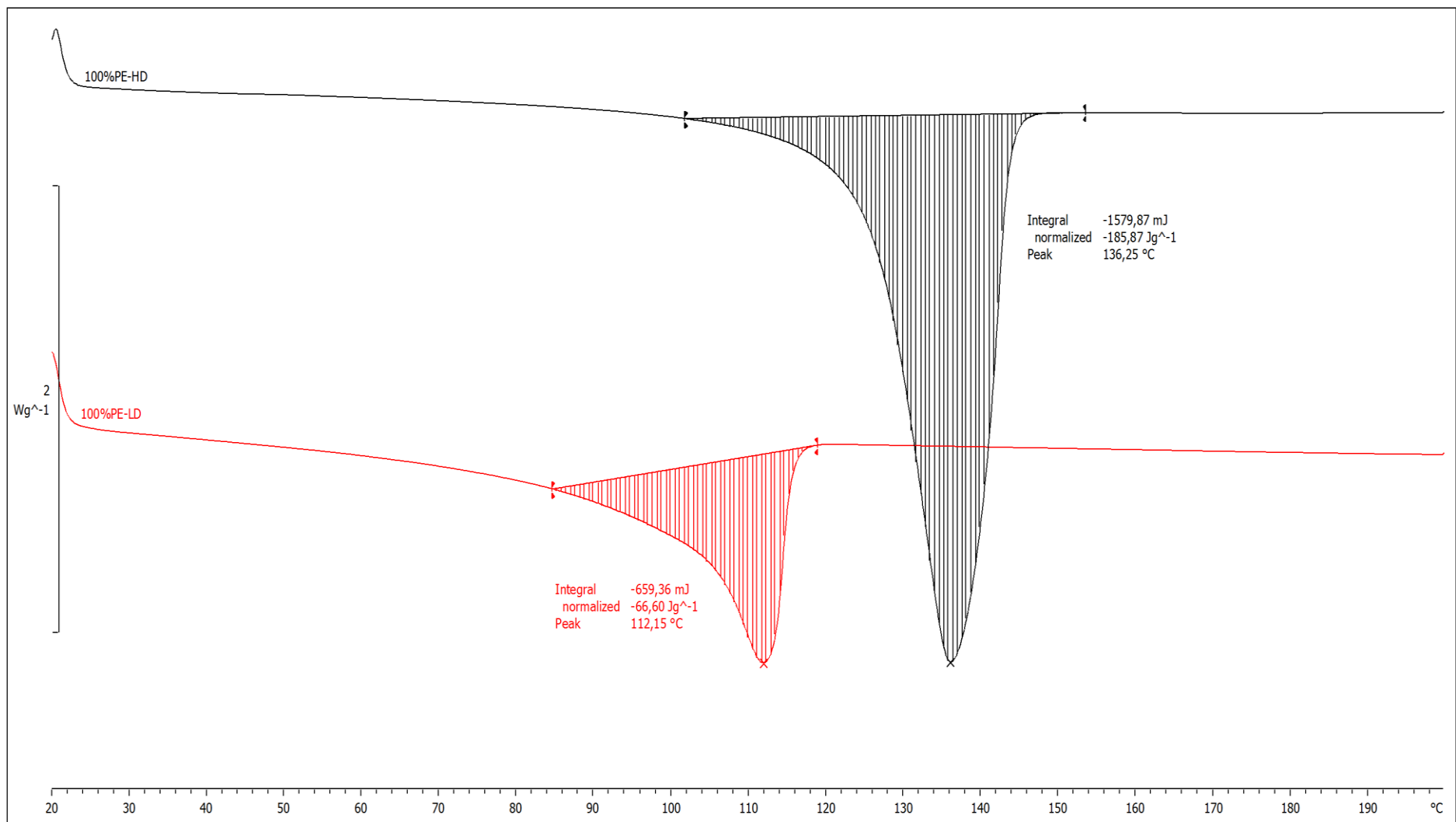
$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_{f,s}}{\Delta H_{f,PLA} \cdot (1-W)} \cdot 100 \quad (3)$$

U jednadžbi 3 $\Delta H_{f,s}$ je entalpija fuzije uzorka ($\Delta H_{m,PLA}$), entalpija 100 % kristalnog uzorka PLA je $\Delta H_{f,PLA}$ i iznosi 93,1 J/g; (1-W) predstavlja udio frakcije PLA u uzorku, dok je W maseni udio ostalih komponenata u polimernim mješavinama.²⁸

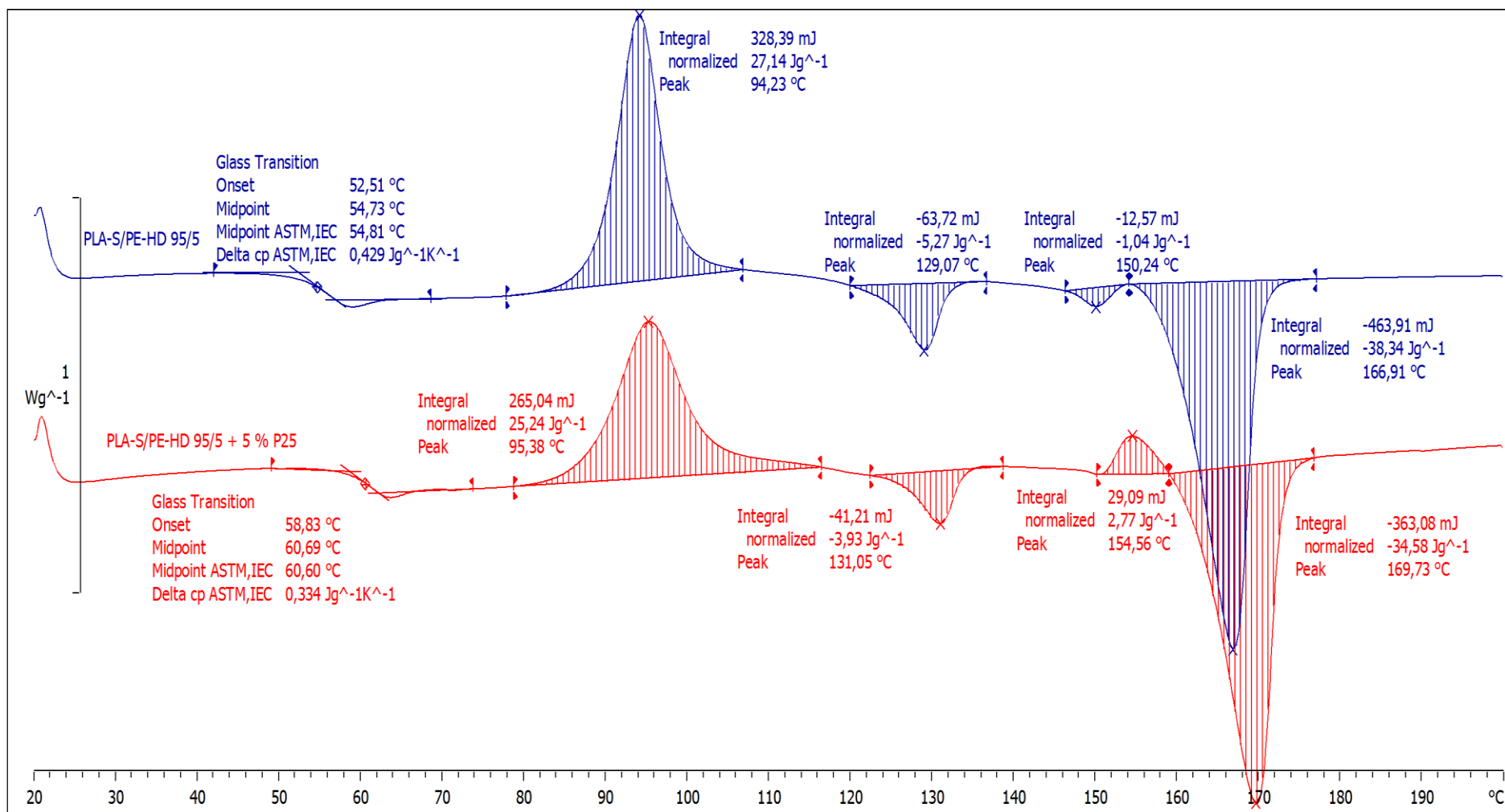
Dobiveni rezultati DSC analize prikazani su u tablici 8. DSC termogrami čistih polilaktida (PLA-S, PLA-N) prikazani su na slici 35, a čistih polietilena (PE-HD, PE-LD) prikazani su na slici 36. Na slikama 37. do 41. prikazani su DSC termogrami odabranih polimernih mješavina.



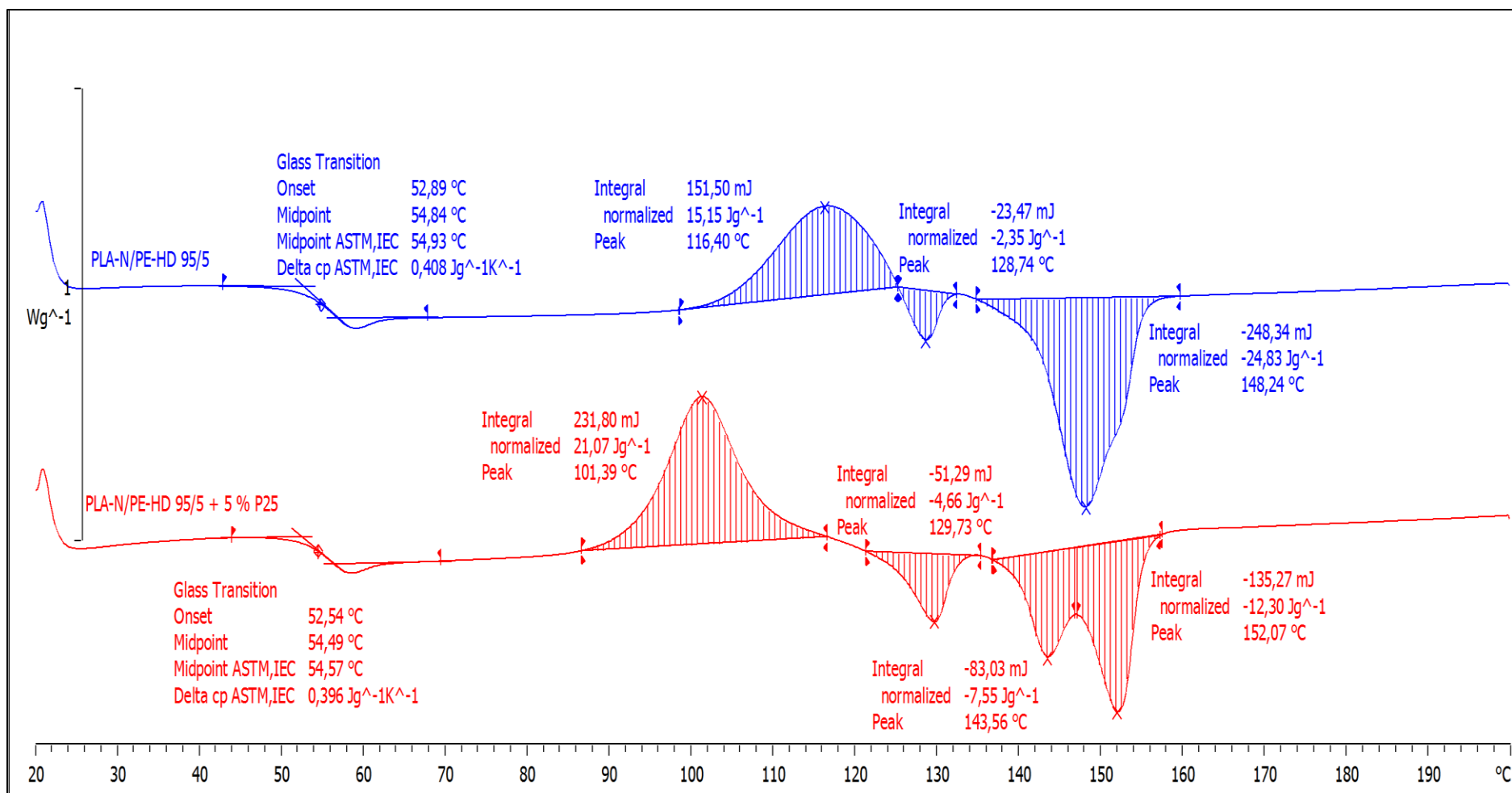
Slika 35. DSC termogrami čistih materijala PLA-S i PLA-N.



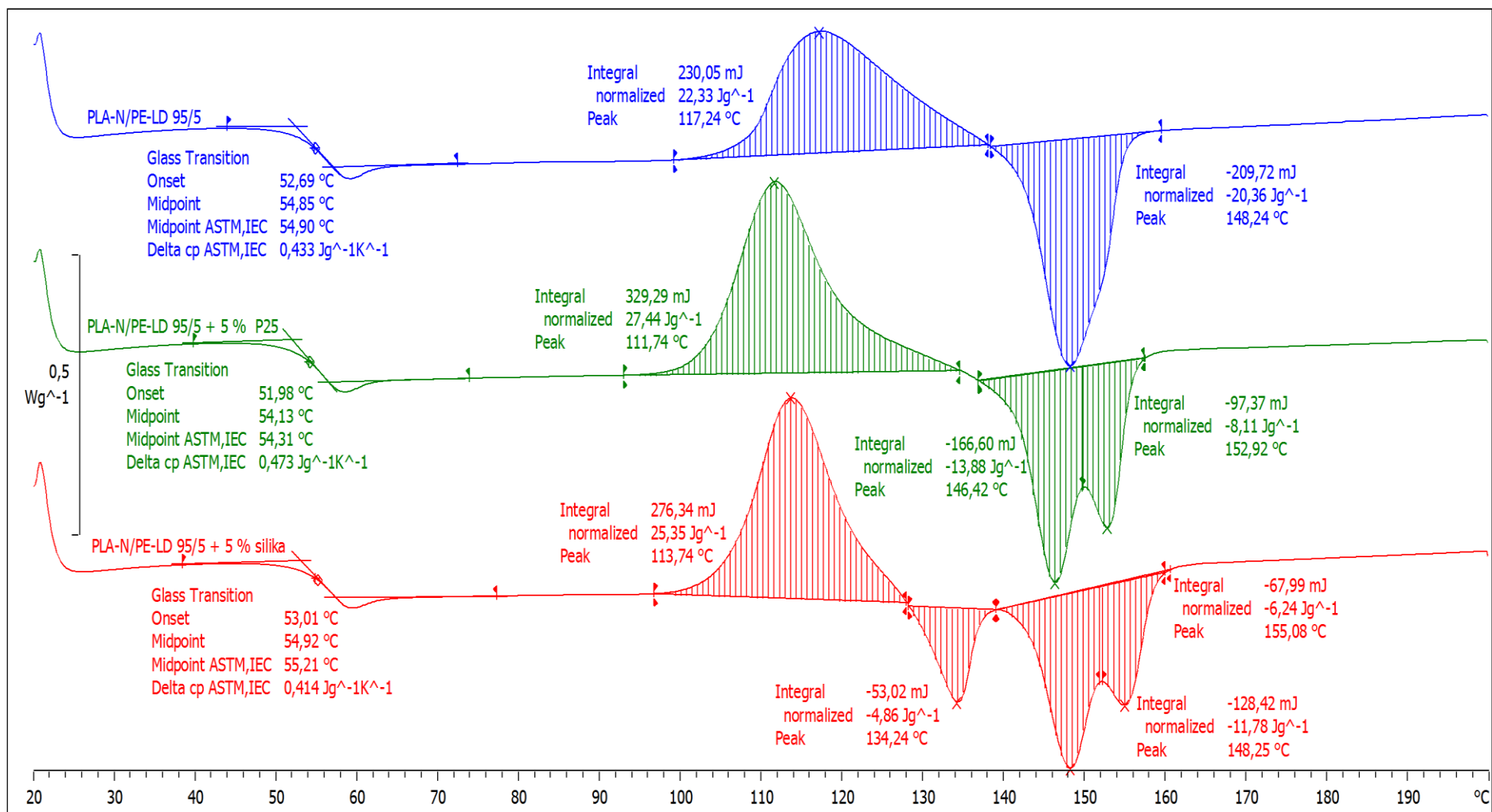
Slika 36. DSC termogrami čistih materijala PE-HD i PE-LD.



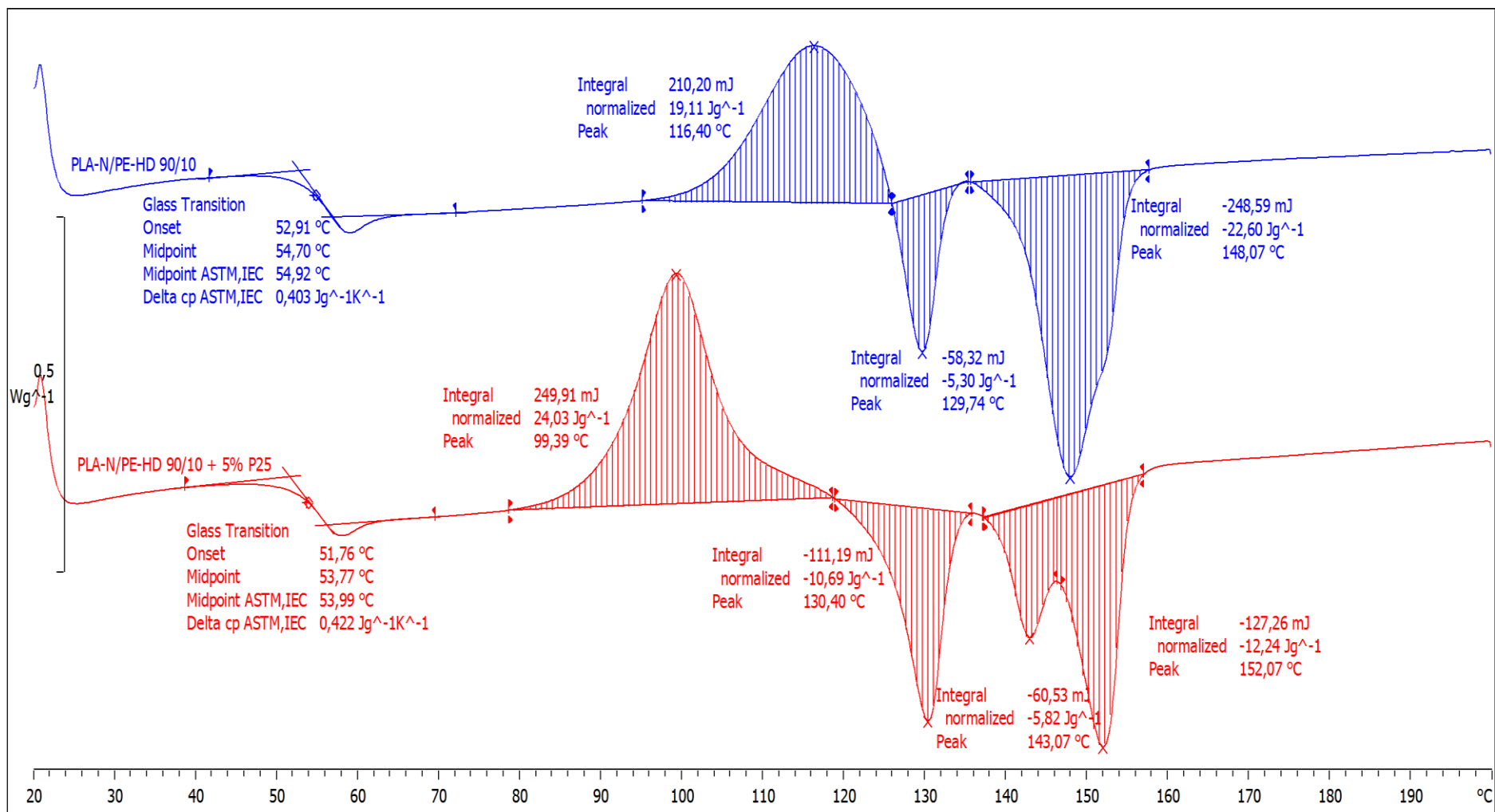
Slika 37. DSC termogrami polimernih mješavina PLA-S/PE-HD 95/5 bez punila i s 5% TiO₂.



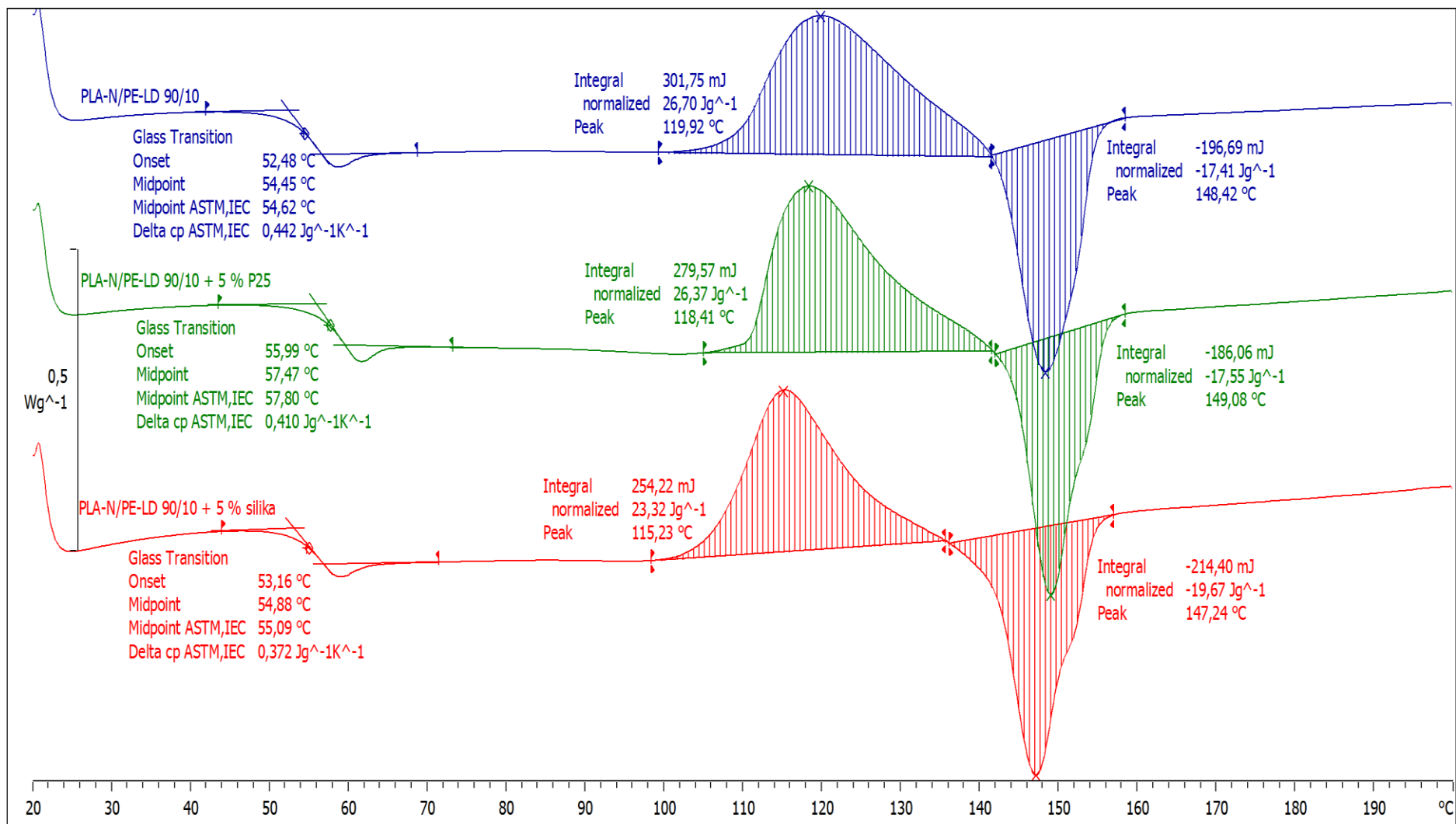
Slika 38. DSC termogrami polimernih mješavina PLA-N/PE-HD 95/5 bez punila i s 5% TiO₂.



Slika 39. DSC termogrami polimernih mješavina PLA-N/PE-LD 95/5 bez punila i s punilima.



Slika 40. DSC termogrami polimernih mješavina PLA-N/PE-HD 90/10 bez punila i s 5% TiO_2 .



Slika 41. DSC termogrami polimernih mješavina PLA-N/PE-LD 90/10 bez punila i s punilima.

Tablica 8. Toplinske svojstva čistih materijala i polimernih mješavina.

UZORAK	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{cc1} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc1} / \text{Jg}^{-1}$	$T_{cc2} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc2} / \text{Jg}^{-1}$	$T_{m1, \text{PLA}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m1, \text{PLA}} / \text{Jg}^{-1}$	$T_{m2, \text{PLA}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m2, \text{PLA}} / \text{Jg}^{-1}$	$T_{m, \text{PE}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m, \text{PE}} / \text{Jg}^{-1}$	$X_c / \%$
PLA-S	59,6	102,5	32,1	152,8	1,6	169,5	45,4	/	/	/	/	48,79
PLA-N	59,2	117,4	22,3	/	/	149,9	25,6	/	/	/	/	27,50
PE-HD	/	/	/	/	/	/	/	/	/	136,3	185,9	/
PE-LD	/	/	/	/	/	/	/	/	/	112,2	66,6	/
PLA-S/PE-HD 95/5	54,8	94,2	27,1	/	/	150,2	1,0	166,9	38,3	129,1	5,3	44,52
PLA-S/PE-HD 95/5 + 5 % TiO ₂	60,6	95,4	25,2	154,6	2,8	169,7	34,6	/	/	131,1	3,9	39,10
PLA-N/PE-HD 95/5	54,9	116,4	15,2	/	/	148,2	24,8	/	/	128,7	2,4	28,07
PLA-N/PE-HD 95/5 + 5 % TiO ₂	54,6	101,4	21,1	/	/	143,6	7,6	152,1	12,3	129,7	4,7	22,47
PLA-N/PE-LD 95/5	54,9	117,2	22,3	/	/	148,2	20,4	/	/	/	/	23,02
PLA-N/PE-LD 95/5 + 5 % TiO ₂	54,3	111,7	27,4	/	/	146,4	13,9	152,9	8,1	/	/	24,86
PLA-N/PE-LD 95/5 + 5 % silika	55,2	113,7	25,4	/	/	148,3	11,8	155,1	6,2	134,2	4,9	20,37
PLA-N/PE-HD 90/10	54,9	116,4	19,1	/	/	148,1	22,6	/	/	129,7	5,3	26,97
PLA-N/PE-HD 90/10 + 5 % TiO ₂	54,0	99,4	24,0	/	/	143,1	5,8	152,1	12,2	130,4	10,7	21,55
PLA-N/PE-LD 90/10	54,6	119,9	26,7	/	/	148,4	17,4	/	/	/	/	20,78
PLA-N/PE-LD 90/10 + 5 % TiO ₂	57,8	118,4	26,4	/	/	149,1	17,6	/	/	/	/	20,95
PLA-N/PE-LD 90/10 + 5 % silika	55,1	115,2	23,3	/	/	147,2	19,7	/	/	/	/	23,48

Na slici 35. vidi se način na koji se određuje temperatura staklastog prijelaza, T_g . Staklasti prijelaz se događa u temperaturnom intervalu, te se određuje kao polovica visine. Staklište PLA-S iznosi 59,60 °C. Na DSC termogramu za PLA-S (slika 34.) mogu se uočiti dva egzotermna signala koji odgovaraju kristalizaciji. Nalaze se na temperaturi od 102,47 °C i 152,83 °C. PLA može kristalizirati u tri kristalne forme (α , β , γ). To je razlog postojanja više od jednog signala kristalizacije. Prvi signal odgovara β strukturi (ortorombska struktura) PLA. Ova struktura je manje stabilna kristalna modifikacija PLA. Drugi signal kristalizacije, koji je puno manje izražen, odgovara stabilnijoj α strukturi (pseudo-ortorombskoj strukturi) PLA.²⁹ Na DSC termogramu uočavamo i treći signal. Ovaj signal odgovara taljenju. Talište PLA-S iznosi 169,5 °C. Površina ispod trećeg signala na grafu predstavlja entalpiju taljenja koja iznosi 45,4 J g⁻¹. Stupanj kristalnosti čistog PLA-S je 48,79 %.

Staklište PLA-N je 59,2 °C. Kod PLA-N uočen je jedan signal kristalizacije na 117,4 °C. S obzirom da postoji samo jedan signal kristalizacije, zaključuje se da PLA-N kristalizira u jednoj kristalnoj strukturi (α struktura). Talište PLA-N je 149,9 °C što je niže od T_g PLA-S. PLA-N također ima manji udio kristalne faze od PLA-S, 27,50 %.

Na dobivenim termogramima (slika 36.) za čisti PE-HD i PE-LD jasno su izraženi signali taljenja. Temperatura taljenja PE-HD iznosi 136,3 °C, a PE-LD 112,2 °C.

Na temelju temperature staklastog prijelaza određuje se mješljivost komponenata u polimernoj mješavini. Kod svih polimernih mješavina staklište je vrlo blizu vrijednosti staklišta čistog PLA (oko 55 °C). Pretpostavlja se postojanje i drugog staklišta, blizu staklišta PE, koje uređaj nije mogao izmjeriti. Iz dobivenih vrijednosti staklišta polimernih mješavina (tablica 8.) zaključuje se da pripremljene polimerne mješavine nisu mješljive.

Na slici 37. prikazani su termogrami polimerne mješavine PLA-S/PE-HD 95/5 bez i sa 5 % nanopunila TiO₂. Analizom DSC termograma za mješavinu PLA-S/PE-HD 95/5 + 5 % TiO₂ (ali i za ostale polimerne mješavine) može se pratiti promjena toplinskog toka kroz uzorak u ovisnosti o temperaturi, te se proučavaju promjene koje se događaju u polimeru tijekom zagrijavanja. Na dobivenom termogramu prva promjena predstavlja staklište PLA-S (60,6 °C). Daljnjim porastom temperature, makromolekule polimera postaju sve pokretljivije, te se slažu i grupiraju u složenije strukture, pri čemu se oslobađa određena količina energije s obzirom da sustav prelazi u energetski niže stanje. Ova promjena na termogramu prikazana je kao egzotermni signal s maksimumom u temperaturi hladne kristalizacije, T_{cc} . Kao što je već navedeno, prvi signal odgovara manje stabilnoj kristalnoj strukturi PLA (T_{cc1}), a drugi, manji

egzotermni signal, odgovara stabilnijoj kristalnoj strukturi PLA (T_{cc2}). Daljnjim porastom temperature, dostiže se temperatura taljenja kada se molekule počinju slobodno gibati. Ovaj prijelaz na termogramu vidimo kao endoterman signal s obzirom da prilikom taljenja polimer apsorbira toplinu. Minimum tog signala odgovara temperaturi taljenja, T_m . Kod mješavine PLA-S/PE-HD 95/5 bez i sa 5 % nanopunila TiO_2 (slika 37.) došlo je do smanjenja temperature i entalpije kristalizacije, a samim time i stupnja kristalnosti. Možemo zaključiti da se kod ovih mješavina smanjuje udio kristalne faze što je uzrokovalo veću pokretljivost polimernih lanaca. Talište je u obje mješavine vrlo blizu vrijednosti tališta čistog PLA-S. Osim tališta PLA-S izmjereno je i talište PE-HD što upućuje na nemješljivost polimernih mješavina.

Staklište mješavine PLA-N/PE-HD 95/5 bez punila i s 5 % TiO_2 je niže od staklišta čistog PLA-N. Dodatkom punila smanjila se temperatura kristalizacije. Također, u mješavini s punilom može se primijetiti dva minimuma na signalu taljenja (slika 38.). pretpostavlja se da jedan signal taljenja na 143,6 °C predstavlja taljenje jedne kristalne faze, a drugi signal na 152,1 °C taljenje druge faze polilaktida. Uz tališta polilaktida, u obje mješavine izmjerena su i tališta polietilena što ukazuje da ove mješavine nisu mješljive. Stupanj kristalnosti (22,47 %) se smanjio dodatkom punila u odnosu na mješavinu bez punila (28,07 %).

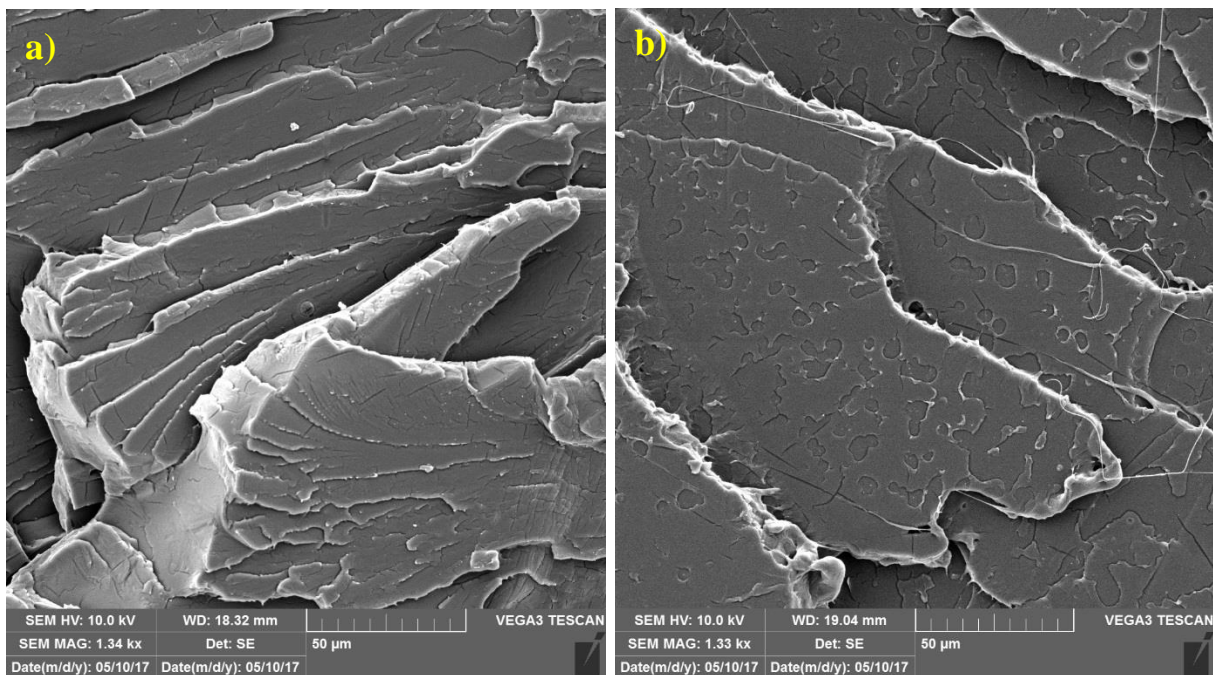
Za mješavinu PLA-N/PE-HD 90/10 bez punila i s 5 % TiO_2 (slika 40.) vrijede gotovo isti zaključci kao i za mješavine PLA-N/PE-HD 95/5 bez punila i s 5 % TiO_2 . Dodatak punila uzrokovao je smanjenje temperature kristalizacije, te smanjenje samog stupnja kristalnosti. Također, u mješavini koja je pripravljena s punilom P25 signal taljenja pokazuje dva maksimuma (143,1 °C i 152,1 °C). U mješavinama PLA-N/PE-HD u omjeru 95/5 i omjeru 90/10 dodatak 5 % TiO_2 uzrokuje gotovo duplo povećanje entalpije taljenja PE-HD u odnosu na mješavine bez punila. Zaključuje se da punilo TiO_2 djeluje kao centar kristalizacije.

Kod mješavina PLA-N/PE-LD 95/5 bez i sa punilima (TiO_2 , silika) došlo je do sniženja temperature staklastog prijelaza (tablica 8.) u odnosu na čisti PLA-N. U mješavini bez punila dolazi do preklapanja signala taljenja (slika 39.), te se zbog toga nije moglo odrediti talište PE-LD iako se pretpostavlja njegovo postojanje na temperaturi oko 110 °C. Kod mješavine s 5 % silike određeno je talište PE-LD te iznosi 134,2 °C. S obzirom da vrijednost tališta odstupa od literaturne vrijednosti tališta PE-LD pretpostavlja se eksperimentalna pogreška. Dodatak silike uzrokovao je smanjenje stupnja kristalnosti u odnosu na mješavinu bez punila. TiO_2 gotovo da nije utjecao na stupanj kristalnosti polimerne mješavine.

Polimerne mješavine PLA-N/PE-LD 90/10 (slika 41.) bez punila i s punilima pokazuju vrlo male promjene u svojim toplinskim karakteristikama u odnosu na čiste komponente mješavine. Došlo je do male promjene staklišta, temperature kristalizacije i stupnja kristalizacije. Takvi rezultati ukazuju na lošu mješljivost ovih polimernih mješavina što je u skladu s rezultatima dobivenim rasteznim ispitivanjem. Kod ovih mješavina nije se mogao odrediti talište PE-LD zbog preklapanja signala.

4.4. Morfologija polimernih mješavina

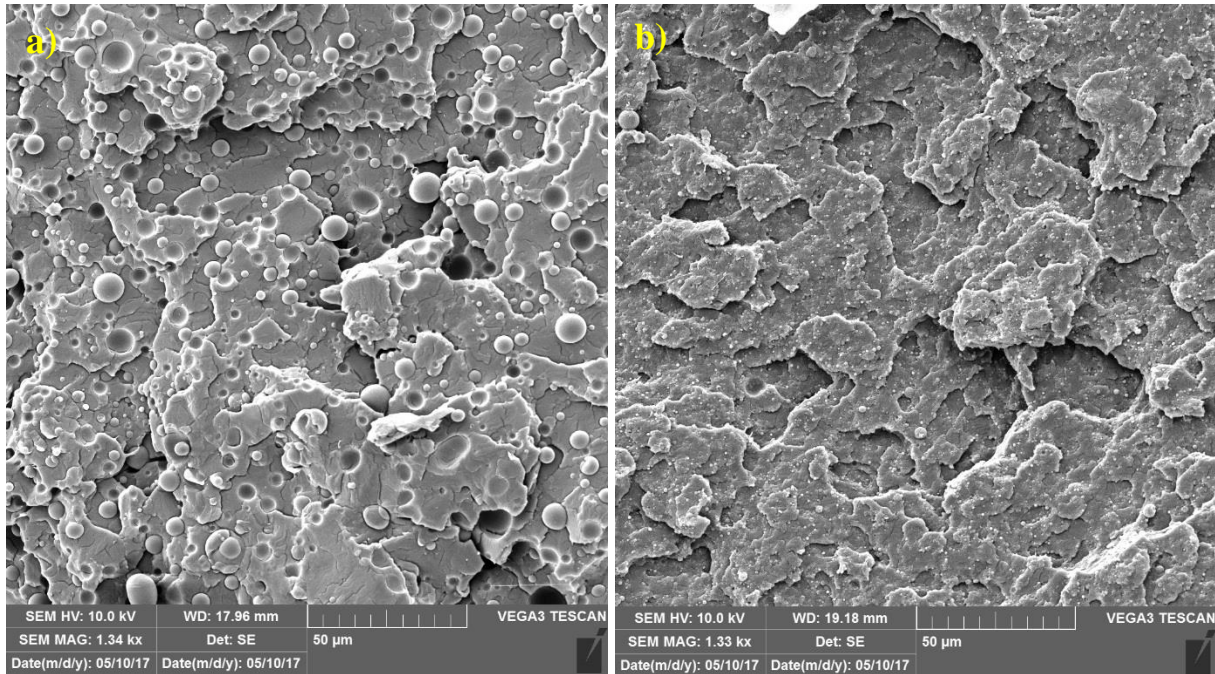
Snimanjem SEM mikrografija površine loma, čistog PLA-S i PLA-N i odabranih polimernih mješavina, ispitana je morfologija uzoraka. Mješavine za ovu analizu su odabrane na temelju mehaničkih svojstava dobivenih rasteznim ispitivanjem. Analizirani su uzorci koji su imali zadovoljavajuća mehanička svojstva, uzorci kod kojih je došlo do odstupanja te uzorci koji nisu imali zadovoljavajuća mehanička svojstva.



Slika 42. SEM mikrografije: a) PLA-S; b) PLA-N.

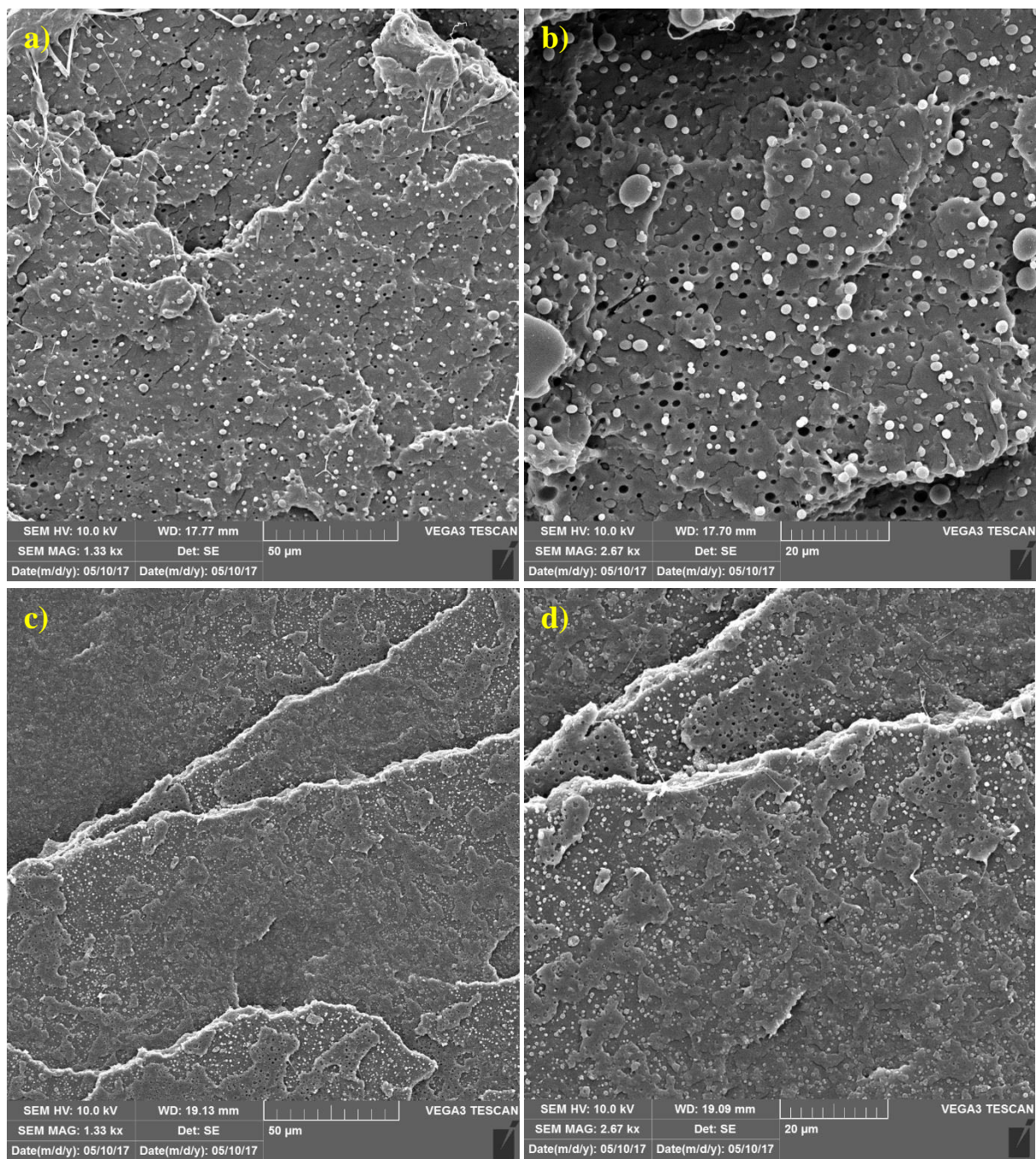
Na slici 42. prikazane su SEM mikrografije čistih uzoraka PLA-S (slika 42.a) i PLA-N (slika 42.b). Površine loma oba PLA su ravne i glatke, te na njima nije uočena plastična deformacija. Ovakvi rezultati su u skladu s rezultatima rasteznog ispitivanja. PLA je krta i

kruti polimer kojeg karakterizira velika vrijednost prekidne čvrstoće i modula elastičnosti, te vrlo malo prekidno istežanje.



Slika 43. SEM mikrografije: PLA-S/PE-HD 95/5 a) bez punila; b) s 5 % TiO₂.

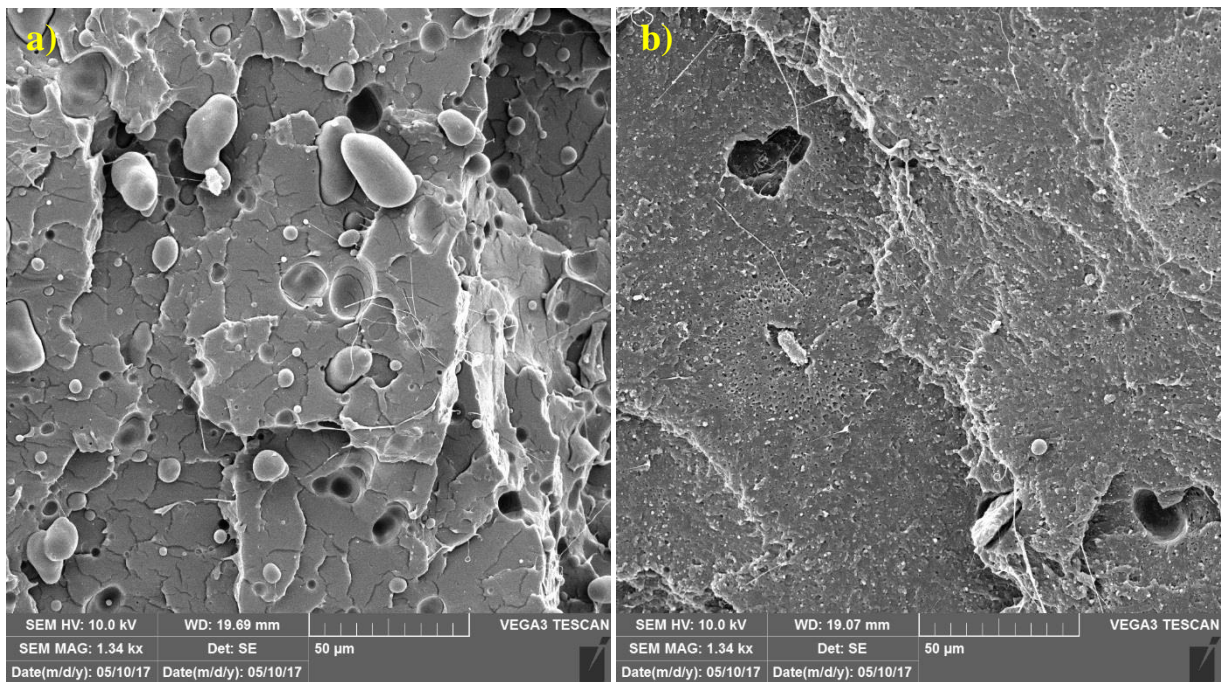
Na slici 43.a prikazana je SEM mikrografija površine loma PLA-S/PE-HD 95/5, a na slici 43.b mješavina PLA-S i PE-HD u omjeru 95/5 uz dodatak punila TiO₂. Kod mješavine bez punila očito je prisutstvo dvije faze što ukazuje na nemješljivost polimerne mješavine. Površina loma je relativno ravna i glatka. Raspodjela veličina čestica je široka. Veličine čestica domena su 15 μm te su prisutne i čestice od 2 do 4 μm. Dodatkom punila u polimernu mješavinu došlo je do smanjenja raspodjele veličina čestica. Čestice domene PE-HD u matrici PLA-S su manje od 1 μm. Uska raspodjela veličina čestica ukazuje na dobru dispergiranoost faze PE-HD u matrici PLA-S, te na dobre interakcije između čestica.



Slika 44. SEM mikrografije: PLA-N/PE-HD 95/5 bez punila (a, b); s 5 % TiO₂ (c, d).

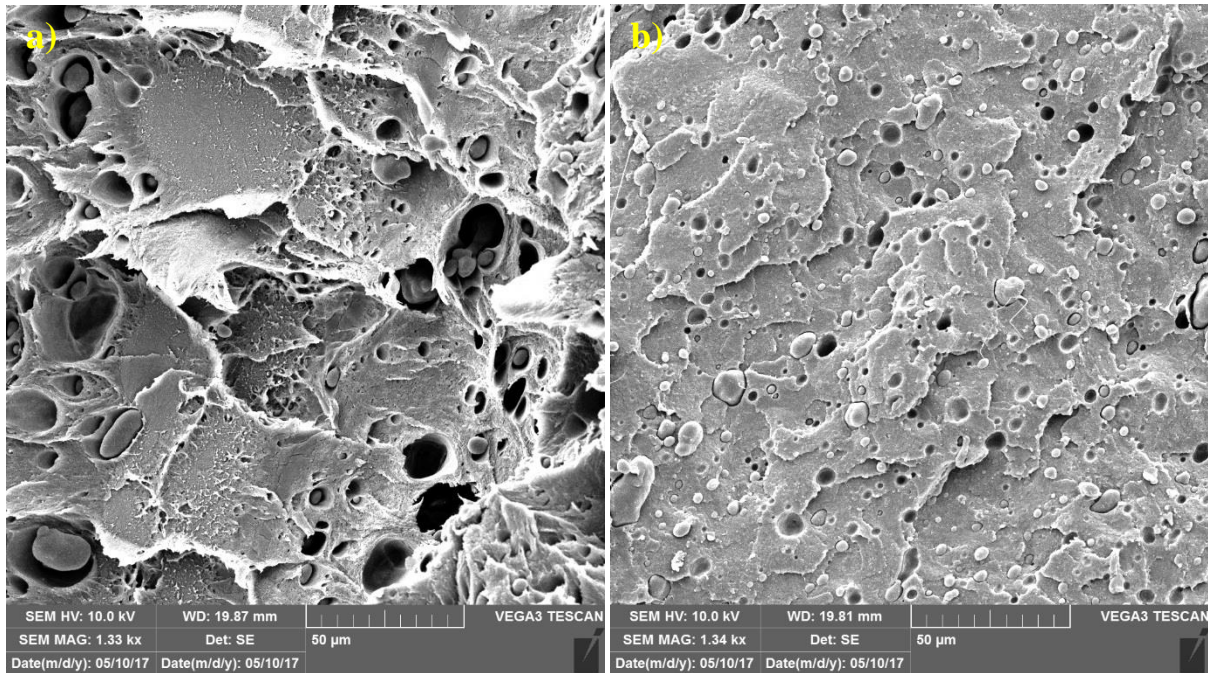
Na slici 44.a i 44.b prikazane su SEM mikrografije polimerne mješavine PLA-N/PE-HD 95/5, a na slikama 44.c i 44.d su prikazane SEM mikrografije ove polimerne mješavine uz dodatak 5 % TiO₂. U polimernoj mješavini pripremljenoj bez punila veličina sferičnih domena PE-HD je 2 μm uz prisutstvo vrlo malog broja domena veličine 10 μm. Kod mješavine koja sadrži 5 % TiO₂, veličina faze PE-HD uglavnom je manja od 1 μm. Površina loma PLA-N/PE-HD 95/5 s 5% P25 je relativno glatka. S obzirom da je u mješavini s punilom postignuta bolja dispergiranoost faza u matrici PLA, ova mješavina ima i bolja mehanička svojstva (veća

vrijednost prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja, modula elastičnosti i rada loma) od mješavine bez punila.



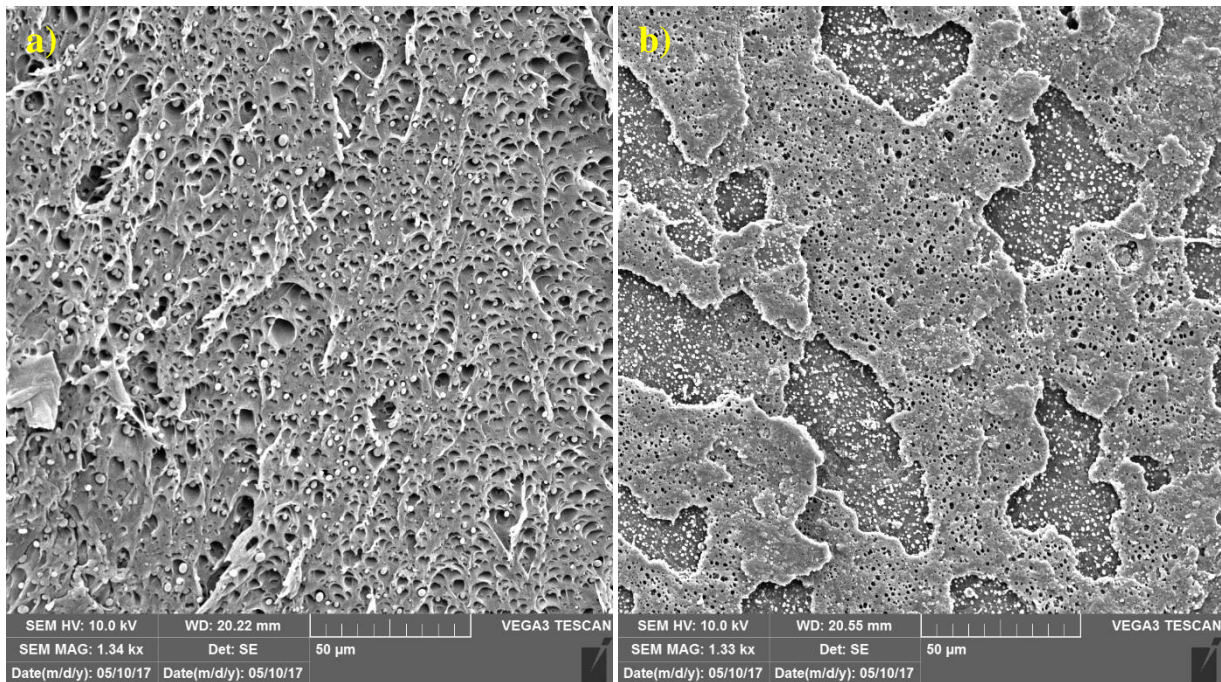
Slika 45. SEM mikrografije: PLA-N/PE-LD 95/5 a) bez punila; b) s 5 % TiO₂.

Na slici 45.a prikazana je SEM mikrografija PLA-N/PE-LD 95/5, a na slici 45.b mješavina s dodatkom 5 % TiO₂. Obje mješavine nisu mješljive što je vidljivo iz prisutnosti domena PE-LD u matrici PLA-N. Raspodjela veličina čestica domena unutar matrice je vrlo široka. Veličina čestica domena je od 10 do 20 μm, te su prisutne domene od oko 5 μm. Interakcije između faza izrazito su loše. Ovakva široka raspodjela veličina čestica uzrok je lošijih mehaničkih svojstava polimerne mješavine u odnosu na čisti PLA-N. Mješavina u koju je dodano 5 % TiO₂ ima užu raspodjelu veličina čestica. Veličina čestica domena je manja od 2 μm, iako postoje agregati čestica veličine 4 μm. Čestice PE-LD su dobro dispergirane u matrici PLA-N. Zbog uske raspodjele veličina čestica i dobre dispergiranosti domena mješavina s punilom ima bolja mehanička svojstva od mješavine bez punila. Mješavina s punilom ima veću vrijednost prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada loma od mješavine PLA-N/PE-LD 95/5 koja ne sadrži punilo.



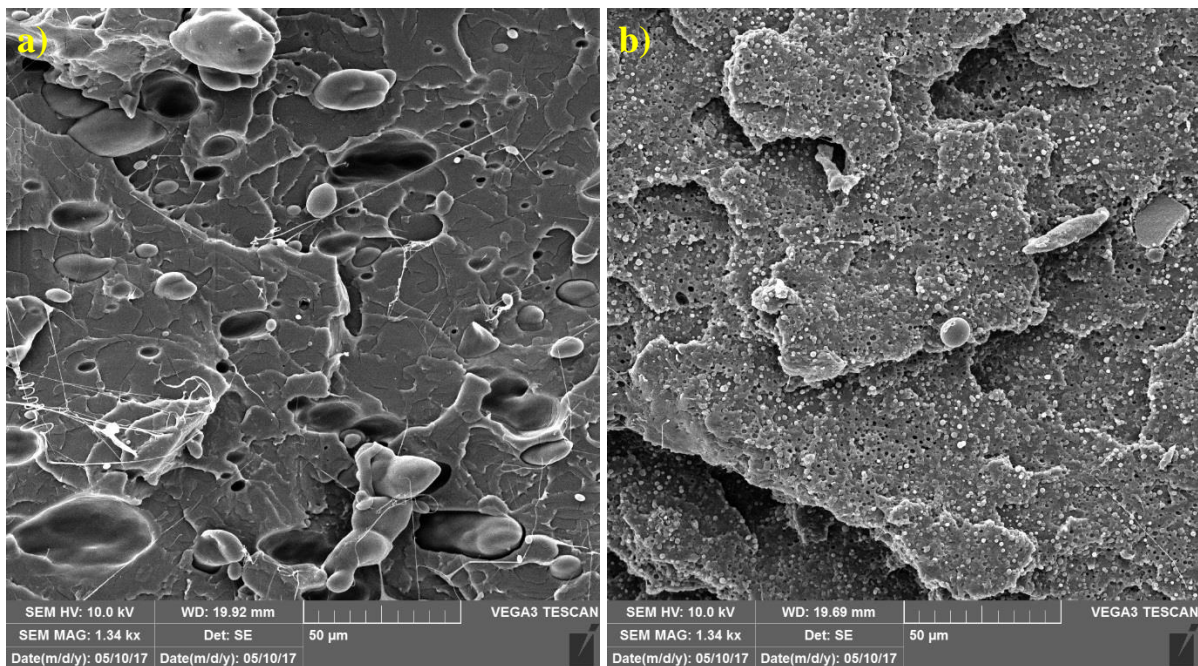
Slika 45. SEM mikrografije: PLA-N/PE-LD 95/5 s 5 % silike (a,b)

SEM mikrografije polimerne mješavine PLA-N i PE-LD u omjeru 95/5 uz dodatak 5 % silike prikazane su na slici 46.a i 45.b. Slike prikazuju površine loma uzorka snimljene na različitim mjestima. Na slici 46.a očita je plastična deformacija, te vrlo slaba dispergiranost PE-LD u matrici PLA-S. Veličine čestica su od 10 do 30 μm . Vidljive su čestice silike koje se nisu dobro dispergirale u polimernoj mješavini. Na slici 46.b postignuta je bolja dispergiranost domena PE-LD u matrici PLA-S. Raspodjela veličina čestica je puno uža. Veličina čestica je manja od 2 μm uz prisutstvo čestica veličine 5 μm . Ovakve SEM mikrografije u skladu su s dobivenim mehaničkim svojstvima za ovu mješavinu. Za ovu mješavinu dobiveni su rezultati rasteznog ispitivanja koji pokazuju da je mješavina žilav materijal, te rezultati koji upućuju da je mješavina kruti materijal. Ove SEM mikrografije podkrijepljuju te rezultate.



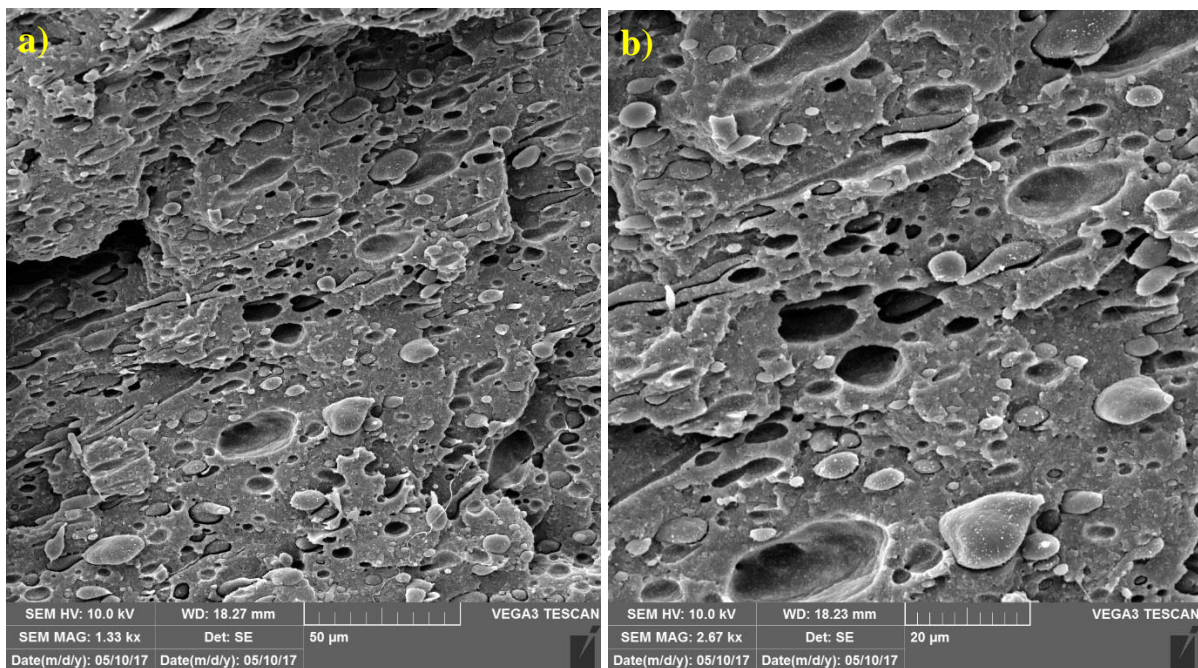
Slika 47. SEM mikrografije PLA-N/PE-HD 90/10 a) bez punila; b) s 5% P25.

Na slici 47. prikazane su SEM mikrografije polimerne mješavine PLA-N/PE-HD 90/10. Površina loma ukazuje na postojanje plastične deformacije. Vidljivo je postojanje dvije faze što ukazuje na nemješljivost mješavine, iako je postignuta dobra dispergiranoost domena PE-HD u matrici PLA-N. Veličina čestica je manja od 2 μm , a samim time je i uska raspodjela veličina čestica. Dodatkom punila (slika 46.b) veličina čestica je postala manja od 1 μm , te su postignute dobre interakcije između faza. Površina loma je gotovo pa ravna i glatka. Mala razlika u morfologiji ovih polimernih mješavina u skladu je s mehaničkim svojstvima ovih mješavina koja su, također, vrlo slična.



Slika 48. SEM mikrografije PLA-N/PE-LD 90/10 a) bez punila; b) s 5 % TiO₂.

Na slici 48. prikazane su SEM mikrografije pripremljenih polimernih mješavina PLA-N/PE-LD u omjeru 90/10 bez punila (slika 48.a) i s 5 % TiO₂ (slika 48.b). U mješavini bez punila veličina čestica domena PE-LD je u rasponu od 10 do 25 μm, uz vrlo malo prisutnih čestica veličine 2 μm. Prisutne su vrlo loše interakcije između faza, te je dispergirano PE-LD u matrici PLA-N vrlo slaba. Sve su to razlozi zbog kojih ova mješavina nema zadovoljavajuća mehanička svojstva. Dodatkom punila poboljšala se dispergirano PE-LD u matrici PLA-N. Čestice su sferičnog oblika. Veličina čestica je manja od 2 μm uz prisutstvo agregata veličine 10 μm. Uža raspodjela veličina čestica razlog je povećanja prekidne čvrstoće i rada loma mješavine s punilo u odnosu na mješavinu bez punila.



Slika 49. SEM mikrografije PLA-N/PE-LD 90/10 s 5% silike (a,b).

SEM mikrografije polimerne mješavine PLA-N/PE-LD 90/10 s 5 % silike prikazane su na slikama 49.a i 49.b. Na slikama je vidljivo prisutstvo dviju faza te je zbog toga ova mješavina nemješljiva. Površina loma je neravna i hrapava. Čestice su sferičnog ali i izduženog oblika. Raspodjela veličina čestica je široka. Veličina čestica je od 10 do 20 μm iako su prisutne i čestice manje od 4 μm . Lošija mehanička svojstva ove polimerne mješavine posljedica su široke raspodjele veličina čestica, slabih interakcija među fazama te loše dispergiranosti PE-LD u matrici PLA-N.

Na temelju dobivenih rezultata SEM mikrografija zaključuje se da najveći utjecaj na mehanička svojstva ima raspodjela veličina čestica te njihova dispergiranost unutar matrice. Također se ne smiju zanemariti interakcije među fazama. Mješavine koje imaju užu raspodjelu veličina čestica i dobru dispergiranost čestica domena PE unutar matrice PLA imaju i bolja mehanička svojstva u odnosu na mješavine sa širokom raspodjelom veličina čestica. Mješavine kod kojih su prisutni agregati čestica imaju lošija mehanička svojstva. Agregati su slaba mjesta u materijalu te u njima dolazi do koncentracije naprezanja.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovoga rada bio je ispitati svojstva polimernih mješavina PLA-S/PE-HD, PLA-S/PE-LD, PLA-N/PE-HD i PLA-N/PE-LD u omjerima 95/5 i 90/10 pripremljenih bez i uz dodatak punila (TiO_2 , silika). Također, su ispitana svojstva i čistih komponenata PLA-S, PLA-N, PE-HD, PE-LD. Snimljeni su FTIR spektri čistih komponenata metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama. Mehanička svojstva određena su rasteznim ispitivanjem na kidalici. Osim mehaničkih svojstva, određena su i toplinska svojstva i morfologija čistih komponenata i pripremljenih polimer mješavina odabranih na temelju dobivenih mehaničkih svojstava. Toplinska svojstva određena su metodom razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC). Morfologija odabranih polimernih mješavina određena je metodom pretražne elektronske mikroskopije (SEM).

Na temelju rezultata dobivenih rasteznim ispitivanjem možemo zaključiti da su oba PLA krti materijali vrlo sličnih mehaničkih svojstava. PLA-N ima veću vrijednost prekidne čvrstoće i rada od PLA-S. Dodatak TiO_2 uzrokovao je smanjenje prekidne čvrstoće kod PLA-S, te do značajnog sniženja rada loma. Do promjene mehaničkih svojstava nije došlo kod PLA-N kada mu se doda 5 % TiO_2 . Dodatak silike nije utjecao na mehanička svojstva oba PLA, ona su ostala gotovo nepromijenjena. PE je žilav i tvrdi materijal kod kojeg dodatak punila uzrokuje značajno smanjenje prekidnog istezanja i rada loma. Rad loma PE smanjio se gotovo na polovinu svoje vrijednosti dodatkom punila u odnosu na čisti PE.

Iz dobivenih mehaničkih svojstava za polimerne mješavine zaključuje se da su sve mješavine krti i kruti materijali.

Mješavine PLA-S/PE-HD u omjeru 95/5 i omjeru 90/10 imaju slična mehanička svojstva (σ_M , ϵ_M i W) u odnosu na čisti PLA-S. Dodatkom punila (TiO_2 i silike) dolazi do daljnjeg smanjenja vrijednosti prekidne čvrstoće i rada loma u odnosu na mješavine bez punila. Smanjenje vrijednosti mehaničkih svojstava manje je izraženo kod kompozita koji su pripremljeni sa silikom. Polimerne mješavine PLA-S/PE-LD u omjeru 95/5 i 90/10 također pokazuju smanjenje vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada loma u odnosu na čisti PLA-S, no to smanjenje vrijednosti mehaničkih svojstava je puno manje izraženo nego kod mješavina s PE-HD. Punilo TiO_2 uzrokuje smanjenje prekidne čvrstoće i rada loma kod mješavina PLA-S/PE-LD. Dodatkom silike došlo je do malog porasta prekidne čvrstoće kod mješavina PLA-S/PE-LD u odnosu na mješavine bez punila. Na temelju mehaničkih

svojstava kao najgora mješavina odbrana je mješavina PLA-S/PE-HD 95/5 s 5 % TiO₂ koju karakterizira izrazito mali rad loma (0,16 N m).

Polimerna mješavina PLA-N/PE-HD 95/5 pokazuje mali porast prekidnog istezanja i rada loma u odnosu na čisti PLA-N. Dodatak TiO₂ uzrokuje daljnji porast prekidnog istezanja i rada loma. Dodatak silike nije značajno utjecao na mehanička svojstva ove mješavine. Mješavine PLA-N/PE-HD 90/10 bez i s 5 % TiO₂ pokazuju smanjenje vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja u odnosu na čisti PLA-N. Dodatkom silike te vrijednosti mehaničkih svojstava se još više smanjuju. Punilo TiO₂ uzrokuje porast prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja mješavine PLA-N/PE-LD u omjeru 95/5 i 90/10. Umješavanje silike u mješavine PLA-N/PE-LD u omjeru 95/5 i 90/10 je bilo izrazito loše, što se odrazilo i na mehanička svojstva. Mehanička svojstva su pokazala dvosmislene rezultate. Neka mjerenja su karakterizirala ove materijale kao krte i krute, a neka kao žilave. Pretpostavlja se da su i ove mješavine krte materijal kao i ostale pripremljene polimerne mješavine. Kao najbolja mješavina na temelju mehaničkih svojstava odabrana je mješavina PLA-N/PE-HD 95/5 s 5 % TiO₂.

Na temelju rezultata toplinske analize zaključuje se da su sve pripremljene polimerne mješavine nemješljive. Naime kod svih mješavina izmjereno je jedno staklište čija je vrijednost blizu staklišta čistog PLA. Također se pretpostavlja postojanje drugog staklišta blizu staklišta čistog PE. Kod mješavine PLA-S/PE-HD 95/5 bez i sa 5 % nanopunila TiO₂ došlo je do smanjenja temperature i entalpije kristalizacije, a samim time i stupnja kristalnosti što je uzrokovalo veću pokretljivost polimernih lanaca. Slični zaključci vrijede i za mješavinu PLA-N/PE-HD 95/5 bez punila i s 5 % TiO₂. Dodatkom punila i kod ove mješavine došlo je do smanjenja stupnja kristalnosti. U mješavini s punilom signal taljenja pokazuje dva minimuma koja su vezana za dvije kristalne faze PLA-N. Punilo TiO₂ uzrokovalo je smanjenje temperature kristalizacije i stupnja kristalnosti kod mješavina PLA-N/PE-HD 90/10 bez punila i s dodatkom TiO₂. U mješavinama PLA-N/PE-HD u omjeru 95/5 i omjeru 90/10 dodatak 5 % TiO₂ uzrokuje gotovo duplo povećanje entalpije taljenja PE-HD u odnosu na mješavine bez punila.

Kod mješavina PLA-N/PE-LD 95/5 pripremljenim s 5 % silike dolazi do smanjenja stupnja kristalnosti, dok TiO₂ gotovo da i nije utjecao na stupanj kristalnosti mješavine. Polimerne mješavine PLA-N/PE-LD 90/10 bez punila i s punilima pokazuju vrlo male promjene u svojim toplinskim karakteristikama u odnosu na čiste komponente mješavine. Takvi rezultati

ukazuju na lošu mješljivost ovih polimernih mješavina što je u skladu s rezultatima dobivenim rasteznim ispitivanjem.

Na temelju dobivenih rezultata SEM mikrografija zaključuje se da najveći utjecaj na mehanička svojstva ima raspodjela veličina čestica, njihova dispergiranost unutar matrice, te interakcije među molekulama. Bolja mehanička svojstva imaju mješavine kod kojih je uža raspodjela veličina čestica, te kod kojih je postignuta dobra dispergiranost čestica PE u matrici PLA. Dispergiranost čestica od posebne je važnosti kod polimernih mješavina kod kojih je dodano punilo. Kako bi se postigla dobra mehanička svojstva potrebno je postići dobru dispergiranost punila. U mješavini PLA-N/PE-LD 95/5 i 90/10 uz dodatak silike, dispergiranost nije bila zadovoljavajuća što se odrazilo na mehanička svojstva. Također, postojanje agregata u mješavini utječe na smanjenje vrijednosti mehaničkih svojstava. Agregati čestica su slaba mjesta u materijala u kojima dolazi do koncentracije naprezanja.

6. SIMBOLI

E	Youngov (rastezni) modul, MPa
l	konačna duljina epruvete, mm
l_0	konačna duljina epruvete, mm
T_g	temperatura staklastog prijelaza, °C
T_f	temperatura tečenja, °C
T_m	temperatura taljenja, °C
T	transmitancija, %
T_{cc}	temperatura hladne kristalizacije, °C
W	rad loma, N m
ΔH_{cc}	entalpija hladne kristalizacije, J/g
ΔH_m	entalpija taljenja, J/g
$\Delta H_{f,s}$	entalpija fuzije, J/g
$\Delta H_{f,PLA}$	entalpija 100 % kristalnog polilaktida (PLA), 93,1 J/g
ε	istezanje, %
ε_b	istezanje kod loma, %
ε_M	prekidno istezanje, %
ε_y	istezanje kod popuštanja, %
χ_c	stupanj kristalnosti, %
σ	naprezanje, MPa
σ_b	naprezanje kod loma, MPa
σ_M	prekidna čvrstoća, MPa
σ_y	naprezanje kod popuštanja, MPa
$1-W$	udio frakcije PLA u uzorku, 1

7. LITERATURA

1. Hasirci V., Yilgor Huri P., Endogan Tanir T., Eke G., Hasirci N., *Comprehensive Biomaterials II*, 1 (2011) 349-371.
2. Rujnić-Sokele M., Savjetovanje o budućnosti bioplastike, *Polimeri*, **34** (2013) 75-78.
3. Janović Z., *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997,
4. Andričić B., *Prirodni polimerni materijali*, priručnik, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2009.
5. Rogić A., Čatić I., Novi pristup sistematizaciji polimera, *Polimeri*, **29** (2008) 38-39.
6. Čatić, I. Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.
7. Kratofil Krehula, Lj., *Polimerno inženjerstvo*, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2016.
8. Garlotta D., A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment*, **9** (2002) 63-84.
9. Södergard, A., Stolt, M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Progress in Polymer Science*, **27** (2002) 1123-1163.
10. Ristić, Nikolić, Cakić, Radičević, Pilić, Budinski-Simendić, Poli(laktid): dostignuća i perspektive, *Suvremene tehnologije*, **1** (2012) 66-67.
11. Luckachan, G. E., Pillai, C. K. S., Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives, *J Polym Environ*, **19** (2011) 637–676.
12. Rasselet D., Ruellan A., Guinault A., Miquelard-Garnier G., Sollogoub C., Fayolle B., Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties, *European Polymer Journal*, (2013) doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.10.011>
13. <https://www.creativemechanisms.com/blog/polyethylene-pe-for-prototypes-3d-printing-and-cnc> (pristup: 16.6.2017.)
14. Peacock J. A., *Handbook of polyethylene*, Marcel Dekker, New York, 2000.
15. Mark J. E., *Polymer data handbook*, Oxford University Press, Inc., 493-529, 1999.
16. Vasile C., Pascu M., *Practical guide to polyethylene*, Rapra technology limited, UK, 2005.
17. <http://bifix.hr/bifix/hr/mala-skola/poliolefini-2/> (pristup: 17.6.2017.)
18. Govorčin Bajsić E., *Polimerne mješavine*, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
19. Shonaike O. G., Simon P. G., *Polymer blends and alloys*, Marcel Dekker, New York, 1999.

20. Bogdanić G., Definicije osnovnih pojmova koji se odnose na polimerne mješavine, kompozite i višefazne polimerne materijale, *Kem. Ind.*, **58** (2009) 387-403.
21. Birnie M., Riffat S., Gillot M., Photocatalytic reactors: Design for effective air purification. *International Journal of Low Carbon Technologies*, **1** (2006.) 47-58.
22. https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide (pristup 19.6.2017.)
23. https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_dioxide (pristup 19.6.2017.)
24. Hrnjak-Murgić Z., Karakterizacija i identifikacija proizvoda, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2007.
25. H.Kaczmarek, I.V.Kwiatkowska, *Preparation and characteriazation of interpreting network based on polyacrylates and poly(lactic-acid)*, *eXpress Polymer Letters*, **6** (2012) 78-94
26. http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectrosc/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Interpretation (pristup: 17.6.2017.)
27. 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.
28. Chow, W.S., Lok, S.K., *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* **95** (2009) 627.
29. Hoogsteen, W., Postema, A.R., Pennings, A.J., Brinke, T., Zugenmaier, P., *Makromolecules*, **23** (1990) 634-642.

