

# Utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polilaktida

---

Kazalac, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2015

*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:149:524521>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE I INŽENJERSTVA MATERIJALA

Ana Kazalac

UTJECAJ OBRADJE UGLJIKOVII NANOCJEVČICA NA  
STRUKTURU I SVOJSTVA POLILAKTIDA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Dr. sc. Zrinka Šturlić Buhin

Zagreb, srpanj, 2015.

*Zahvala*

*Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na predloženoj temi, stručnom vodstvu i savjetima te nesebičnoj pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem doc. dr. sc. Marijani Kraljević Roković na pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.*

*Od srca veliko hvala mojoj obitelji koja mi je pružila neizmjernu pomoć i podršku u svakom trenutku mog školovanja i života.*

*Zahvaljujem svom Vinku, prijateljima i kolegama na podršci, savjetima, strpljenju i smijehu, kojim su uljepšali moje studentske dane.*

## SAŽETAK

---

Novi trendovi u istraživanjima su pronalazak materijala koji bi konkurirali na tržištu svojim dobrim svojstvima, biodegradabilnosti i proizvodnji iz obnovljivih izvora energije. Polilaktid je jedan od takvih materijala, koji s dodatkom ugljikovih nanocjevčica može konkurirati na tržištu.

U ovom radu provedena su istraživanja utjecaja dodatka različitih masenih udjela funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT-COOH; MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) u polilaktid. Uzorci su zamiješani na Brabender gnjetilici postupkom u talini. Potom je ispitivana morfologija, mehanička svojstva i mehanizam loma pomoću mehaničke kidalice i pretražnog elektronskog mikroskopa. Toplinska svojstva ispitivana su metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, te toplinska stabilnost termogravimetrijskom analizom. Električna svojstva određivana su mjerenjem otpora metodom četiri probe.

Rezultati su pokazali da se mehanička svojstva PLA sustava s MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> nanopunilima poboljšavaju najznačajnije do 2 % mas. PLA nanokompoziti (do 2 % mas.) s ugljikovim nanocjevčicama funkcionaliziranim dugim alkilnim lancima (MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) imaju nešto bolja svojstva od sustava s MWCNT-COOH zbog bolje raspodijeljenosti MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punila, što je potvrđeno analizom površine kidanja. Rezultati DSC analize pokazali su da dodatak oba punila ubrzava neizotermnu kristalizaciju PLA matrice i to najznačajnije do 2 % mas. Dodatak MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punila zbog dugog alkilnog lanca koji ulazi u matricu znatnije ometa slaganje polimernih lanaca u kristalne forme. Neovisno o vrsti funkcionalnih skupina graftiranih na površini MWCNT tijekom procesa hladne kristalizacije u PLA nanokompozitima stvara se veći udio slabije uređenih struktura nego u čistoj PLA matrici. Toplinska stabilnost najznatnije se poboljšava dodatkom do 2 % mas. punila. Ovakvi rezultati se pripisuju učinku barijere koju stvaraju ugljikove nanocjevčice i dobroj toplinskoj vodljivosti MWCNT. Nije vidljiva znatna razlika u poboljšanju toplinske stabilnosti ovisno o funkcionalnoj skupini graftiranoj na ugljikovu nanocjevčicu. Rezultati ispitivanja električne vodljivosti pokazuju značajno poboljšanje vodljivosti već dodatkom malih količina funkcionaliziranih MWCNT do 0.5 % mas. zbog nastajanja trodimenzionalne vodljive mreže u matrici te istraživani

nanokompoziti imaju potencijalnu primjenu za elektrostatsko bojanje i odvođenje elektrostatskog naboja.

**Ključne riječi:** nanokompozitni sustav, PLA(polilaktid), MWCNT-COOH, MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, PLA/f-MWCNT, morfologija, mehanizam popuštanja, mehanička svojstva, toplinska svojstva, toplinska stabilnost, električna svojstva

## ABSTRACT

---

New trends in research are finding materials who would compete in open market with it's properties, biodegradability and production from renewable sources of energy. Polylactide is one of those materials, and with addition of carbon nanotubes it can compete in the open market.

In this study the addition of different quantities of modified carbon nanotubes (MWCNT-COOH; MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) in PLA was investigated. Samples were prepared by melt mixing in a Brabender plasticoder. Within this study morphology, mechanical properties and mechanism of failure with scanning electron microscopy (SEM) and universal mechanical testing machine were investigated. Thermal properties were investigated by differential scanning analysis and thermal stability was determined by thermogravimetric analysis. Electrical properties were investigated by measuring resistance using four probe method.

Results showed the most significant increase of mechanical properties for PLA systems with MWCNT-COOH and MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> nanofillers up to 2 % wt. PLA nanocomposites (up to 2 % wt) with carbon nanotubes functionalized with long alkyl chains (PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) have slightly better properties than systems with MWCNT-COOH due to better distribution of MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> in PLA matrix, which is confirmed also by fracture surface analysis. DSC results indicate that addition of both fillers accelerates nonisothermal crystallization of PLA matrix and this effect is more pronounced up to 2 % wt. Addition of MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> nanofiller, due to long alkyl chains that entrance in a matrix, more significantly hinders ordering of polymer chains in the crystalline form. Regardless of the type of grafted functional groups on the surface of MWCNTs, during the cold crystallization a higher proportion of lower-ordered structures than in a pure PLA matrix were created. The most prominent improvement of thermal stability is obtained by the addition of 2% wt of fillers. These results can be attributed to formation of barrier that carbon nanotubes formed and to the very high thermal conductivity of MWCNTs. Depending on the type of functional groups on the carbon nanotubes difference in the improvement of the thermal stability were not observed. The results of electrical conductivity show significant improvement of conductivity with addition of small amounts of functionalized MWCNTs up to 0.5% wt due to the formation of three-dimensional conductive network in the PLA matrix.

The investigated nanocomposites have potential use for electrostatic painting and dissipation of electrostatic charge.

**Key words:** nanocomposite, PLA (polylactide), MWCNT-COOH, MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, PLA/m-MWCNT, morphology, mechanism of failure, mechanical properties, thermal properties, thermal stability, electrical properties

# SADRŽAJ

---

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
2.1. Polimerni nanokompoziti .....	2
2.1.1. Priprava polimernih nanokompozita .....	5
2.1.2. Toplinska svojstva polimernih nanokompozita .....	6
2.1.3. Mehanička svojstva polimernih nanokompozita .....	8
2.2. Polilaktid .....	10
2.2.1. Mliječna kiselina .....	11
2.2.2. Sinteza polilaktida iz mliječne kiseline .....	12
2.2.3. Svojstva PLA i kompozita PLA s ugljikovim nanocjevčicama .....	14
2.2.4. Prednosti i nedostaci polilaktida .....	23
2.3. Ugljikove nanocjevčice .....	24
2.3.1. Dobivanje ugljikovih nanocjevčica .....	26
2.4. Funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčice .....	28
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	32
3.1. Modifikacija ugljikovih nanocjevčica (CNT) .....	32
3.2. Priprava nanokompozita s modificiranim CNT .....	33
3.3. Karakterizacija PLA nanokompozita .....	35
3.3.1. Mehanička svojstva .....	35
3.3.2. Skenirajući elektronski mikroskop - SEM .....	36
3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija - DSC .....	38
3.3.4. Termogravimetrijska analiza - TGA .....	39
3.3.5. Električna vodljivost .....	40
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	42
4.1. Karakterizacija modificiranih punila .....	42
4.2. Mehanička svojstva PLA nanokompozita .....	43
4.3. Mehanizam kidanja PLA nanokompozita .....	48
4.4. Toplinska svojstva PLA nanokompozita .....	52
4.5. Toplinska stabilnost PLA nanokompozita .....	59
4.6. Električna svojstva PLA nanokompozita .....	67
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	71
<b>6. LITERATURA</b> .....	73



# 1. UVOD

---

Polimerni nanokompoziti su sustavi koji se sastoje od polimerne matrice (kontinuirana faza) i punila s najmanje jednom dimenzijom reda veličine nanometra (diskontinuirana faza). Na svojstva nanokompozita utječu svojstva polimerne matrice i svojstva punila. Svojstva punila ovise o udjelu i vrsti punila, veličini i raspodjeli veličina punila, obliku čestica, specifičnoj površini punila, te o interakcijama koje se uspostavljaju na međupovršini matrica/punila. Zbog smanjenja dimenzije punila na nanoveličinu omogućeni su novi pomaci u istraživanjima kompozita, te bolja dispergiranoost i homogenost punila u kontinuiranoj polimernoj matrici.

U ovom radi istraživani su sustavi s polilaktidnom matricom i funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica. PLA sve je više istraživani materijal zbog svojih biodegradibilnih i biokompatibilnih svojstava, te zbog postupka sinteze iz obnovljivih izvora energije. Ugljikove nanocjevčice pobudile su veliko zanimanje znanstvenika zbog svojih fizičkih i mehaničkih svojstava. Strukturirane su u obliku heksagona i smotane u cilindrične oblike, promjer im je u nanodimenzijama, dok im dužine mogu rasti i do mikrometarskih dimenzija. Danas se ugljikovim nanocjevčicama pronalazi sve veća primjena, a samim time i mijenjaju već zanimljiva svojstva. Funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčica provodi se u svrhu poboljšanja interakcija s polimernom matricom, te radi smanjenja sklonosti aglomeraciji.

U ovom radu provedena je kovalentna funkcionalizacija industrijski proizvedenih nanocjevčica s funkcionalnom  $\text{-COOH}$  skupinom u nanocjevčice s funkcionalnom skupinom  $\text{-COOC}_{12}\text{H}_{25}$ .

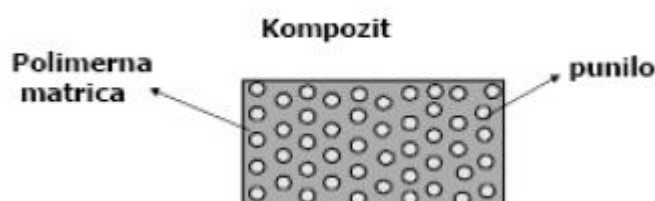
Cilj ovog rada bio je istražiti kako količina i vrsta funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica utječu na mehanizam popuštanja, mehanička, toplinska i električna svojstva polilaktida.

## 2. TEORIJSKI DIO

---

### 2.1. Polimerni nanokompoziti <sup>1</sup>

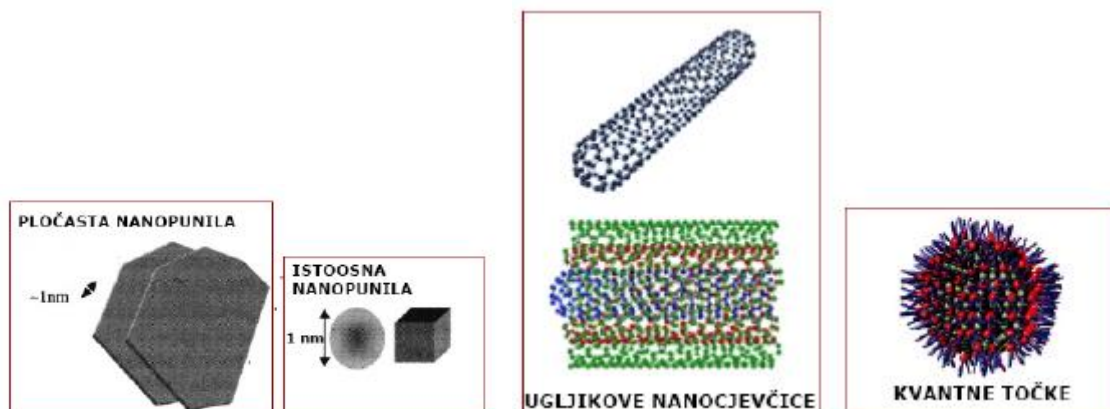
Polimerni kompoziti višefazni su sustavi u kojima je kontinuirana faza polimerna matica, a diskontinuirana faza anorganska komponenta - punilo (slika 1.).



Slika 1. Prikaz polimernog kompozita

Dodatak sintetskih ili prirodnih anorganskih materijala polimernoj matici poboljšava svojstva polimernih materijala, te snižava cijenu materijala. U počecima primjene polimernih materijala koristila su se klasična mikro punila u obliku čestica, vlakna ili pločastih nanopunila. Odabirom kontinuirane i diskontinuirane faze sustava, ovisno o njihovim svojstvima, omogućava se krojenje (modeliranje) konačnih svojstava kompozita.

Danas uz mikropunila, sve je šira upotreba nanopunila u svrhu dobivanja polimernih kompozita. Polimerni nanokompoziti su sustavi čija je anorganska komponenta (punilo) u nano veličini - jedna od dimenzija je manja od 100 nm (slika 2.).



Slika 2. Različita nanopunila

Značajna razlika korištenjem nanopunila uočena je prilikom kombinacije dvaju ili više svojstava punila, razvojem nanocjevčica omogućen je razvoj specifičnih svojstava poput električne vodljivosti, te u samoj pripravi nanokompozita "*in situ*" priprava omogućila je kontrolu morfologije i međupovršine polimerna matrica/anorganska komponenta.

Razlike između mikro i nanokompozita:

- veličina čestica punila
- veličina međupovršine
- morfologija kompozita
- udio matice u međufaznom sloju

#### *Razlika u veličini čestica punila*

Obzirom da su nanopunila vrlo mala, ne skreću značajno svjetlost pa omogućuju održavanje optičke prozirnosti nanokompozita, dobra električna i mehanička svojstva. Značajno povećavaju čvrstoću jer ne stvaraju velike koncentracije naprezanja prilikom vanjskog opterećenja. Upravo zbog male veličine čestica mogu utjecati na jedinstvena specifična svojstva samih čestica. Čestice izgrađene od jednog kristala koje su optički aktivne, na mikrorazini nisu pogodne za rukovanje, u kombinaciji s polimerom se dobiva optički kvalitetan materijal kojeg je jednostavno proizvesti.

#### *Veličina međupovršine*

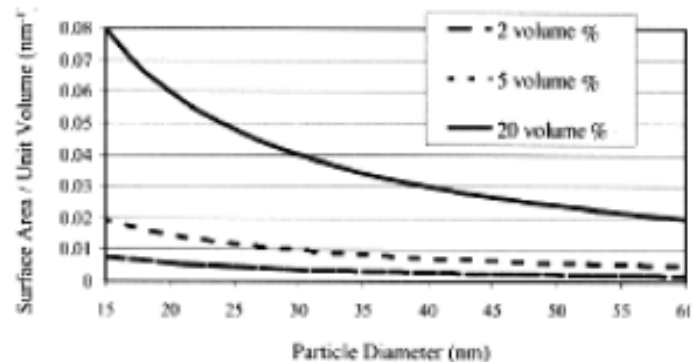
Međupovršina (slika 3.) je mjesto kontakta dvije faze gdje se uspostavljaju međudjelovanja (interakcije: disperzne, polarne ili kemijske veze).



Slika 3. Prikaz međupovršine matrica - punilo

Ovisno o jačini međudjelovanja ovisi hoće li međupovršina biti slabo mjesto u strukturi, gdje će doći do popuštanja ukoliko se kompozit podvrgne vanjskom opterećenju. Veličina

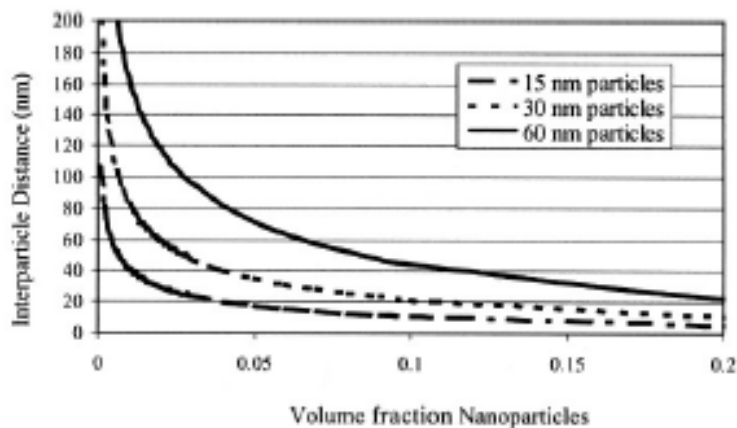
međupovršine odgovara veličini specifične površine punila koja ovisi o veličini čestica punila. Dakle, za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje veću međupovršinu sa polimernom maticom (slika 4.).



Slika 4. Specifična površina punila po jedinici volumena u ovisnosti o veličini sferičnih čestica koje su idealno dispergirane

#### *Morfologija kompozita*

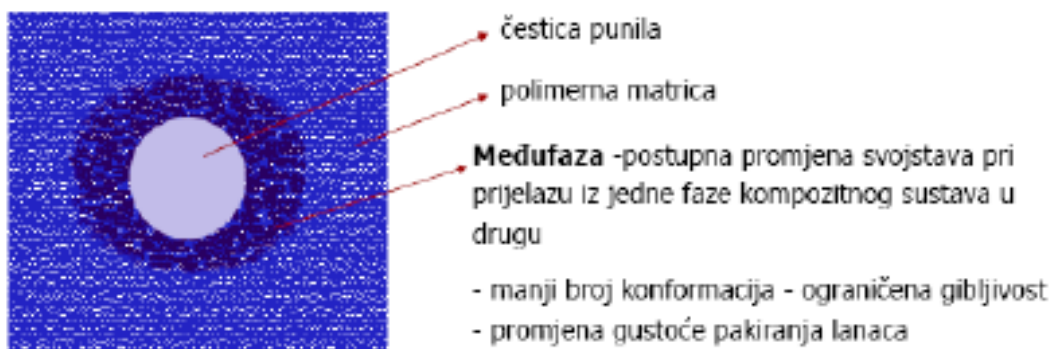
Smanjenjem veličine čestica na nanodimenziju za isti volumni udio u polimernoj matici, dolazi do povećanja broja čestica u sustavu, te smanjenja udaljenosti između čestica punila (slika 5.).



Slika 5. Promjena međučestičnog razmaka u funkciji volumnog udjela punila i veličine čestica

#### *Udio matrice u međufaznom sloju*

Međufazni sloj ili međufaza trodimenzionalan je kontakt između faza u kompozitnom sustavu. Promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose se na slijedeći sloj polimernih molekula i u masu polimera dok se razlika među njima u potpunosti ne izgubi (slika 6.).

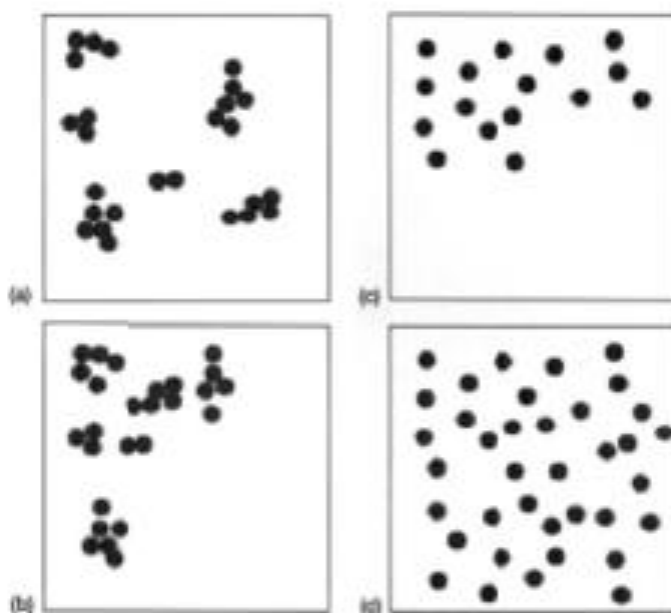


Slika 6. Međufazni sloj u polimernom kompozitu

Kod nanopunila većina utjecaja punila postiže se već pri malim udjelima, a da se pritom ne naruše druga svojstva materijala.

### 2.1.1. Priprava polimernih nanokompozita <sup>1</sup>

Primarni cilj u pripravi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela čestica punila (homogenost) i dispergiranost punila (aglomeriranost) (slika 7.).



Slika 7. Različite dispergiranosti i raspodjele punila u polimernoj matrici

- a) dobra raspodjela i slaba dispergiranost, b) slaba raspodjela i slaba dispergiranost
- c) slaba raspodjela i dobra dispergiranost, d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost

### *Priprava polimernih kompozita s nanocjevčicama*

Najkritičniji parametar procesa proizvodnje kompozita s nanocjevčicama (bilo SWCNT - nanocjevčice s jednom stijenkom ili MWCNT - nanocjevčice s više stjenki) je postizanje dobre dispergiraniosti i raspodjeljenosti. Nakupine punila ne poboljšavaju svojstva kompozita, već predstavljaju defekte na kojima se inicira popuštanje. Nečistoće također predstavljaju defekte na kojima se inicira popuštanje i smanjuju učinkovitost kojom nanocjevčice prenose naprezanje kroz sustav. Da bi se postiglo poboljšanje svojstava kompozita potrebno je optimirati međufazne interakcije između nanocjevčica i polimerne matice, te postići dobru raspodjelu i dispergiraniost.

Priprava polimernih kompozita s nanocjevčicama provodi se iz otopine, miješanjem u masi polimera i talini, te *in situ* polimerizacijom.

### **2.1.2. Toplinska svojstva polimernih nanokompozita <sup>1</sup>**

#### *Razgradnja polimernih materijala*

Svaki proces koji umanjuje uporabna svojstva polimernog materijala naziva se razgradnja. Razgradnja je posljedica promjena u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi, a može biti izazvana kemijskim ili fizičkim čimbenicima. Obzirom na različite čimbenike (toplina, kisik, ozon, biološki čimbenici...) razlikujemo i različite tipove razgradnje: toplinska, oksidacijska, kemijska, mehanička...

Najčešći tip razgradnje je kemijski, cijepanjem primarnih ili sekundarnih valentnih veza, što uzrokuje smanjenje molekulske mase, umreženje i ciklizaciju razgranatih produkata. Razgradnja je ireverzibilna, a mehanizmi razgradnje su: cijepanje osnovnog lanca, cijepanje bočnih lanaca vezanih za osnovni lanac i ionska katalizacija bočnih skupina (lanaca).

*Toplinska razgradnja* događa se uslijed velike koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekula u jednoj od njenih kemijskih veza. Da bi došlo do kidanja veze, za većinu polimernih materijala potrebna je energija pri 200 - 300 °C. Toplinsko cijepanje se može odvijati po različitim reakcijskim mehanizmima, a uvijek rezultira nastajanjem niskomolekularnih produkata, molekulnih lanaca s nezasićenim krajnjim skupinama, te granatim i umreženim strukturama.

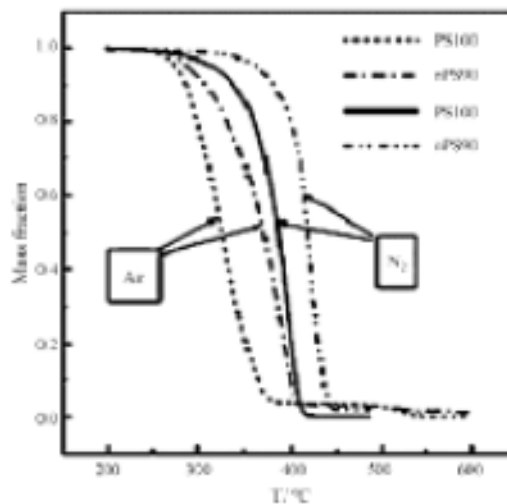
*Termooksidacijska razgradnja* je toplinski proces razgradnje iniciran u prisutnosti kisika brzom oksidacijom. Odvija se pri temperaturama nižim od onih za toplinsku razgradnju. Tako za polipropilen, toplinski stabilan polimer, toplinska razgradnja započinje pri 280 - 300 °C, dok termooksidacija započinje već pri 120 - 130 °C. <sup>2</sup>

### Toplinska stabilnost

Toplinska stabilnost najčešće se istražuje termogravimetrijskom analizom (TGA) kojom se prati promjena mase s porastom temperature. Ukoliko se provodi u struji inertnog plina govorimo o neoksidativnoj degradaciji, a oksidativna degradacija se provodi u struji kisika ili zraka.

Općenito gledajući, dodatak nanopunila (ovisno o nanokompozitnom sustavu) može smanjiti/povećati toplinsku stabilnosti ili imati kompleksan utjecaj ovisno o različitim faktorima sustava.

Faktori koji utječu da dodatak nanopunila poboljšava toplinsku stabilnost, odnosno pomiče temperaturu degradacije na više vrijednosti su: 1) sniženja propusnosti plinova dodatkom nanopunila, propusnost kisika u materijal je niža i smanjena je mogućnost oksidacije; 2) punilo je anorganska faza, ono može djelovati kao terminator radikala, što sprječava raspad polimernih lanaca; 3) niska toplinska stabilnosti alkilamonium iona koji se primjenjuje u nekim sustavima sa slojevitim nanopunilima. U sustavu interkalirana PS/glina sredstvo za interkalaciju raspada se na 250 °C, interkalirani ion koji je nastao raspadom veže se za PS matricu i tako značajno povećava toplinsku stabilnost. Na slici 8. vidljiv je pomak krivulja degradacije PS nanokompozita za 30 - 40 °C prema višim temperaturama, što predstavlja poboljšanje u toplinskoj stabilnosti.



Slika 8. TGA krivulje degradacije PS nanokompozita sa slojevitim punilom

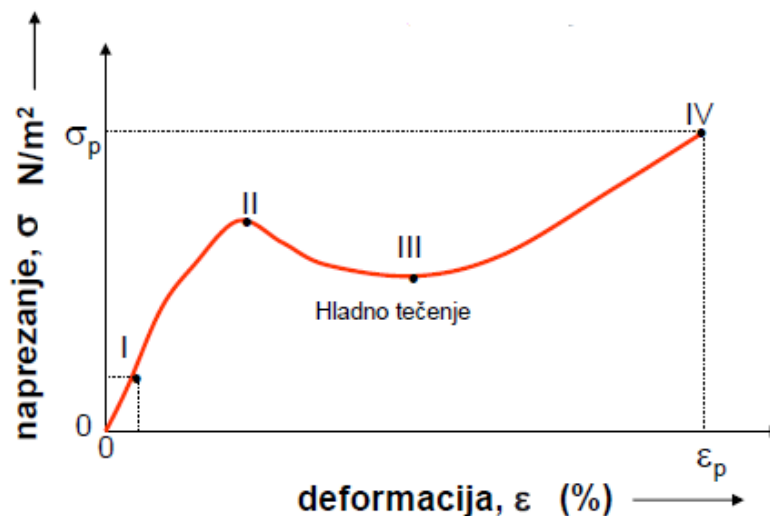
Ukoliko dodatak punila smanjuje toplinsku stabilnost, faktori koji utječu su: 1) katalitički utjecaj gline na degradaciju polimera; 2) agregati slojeva gline mogu u ranijim fazama razgradnje djelovati kao akumulatori topline, a kasnije kao izvori što ubrzava proces degradacije; 3) katalitički utjecaj organskog kationa na degradaciju polimera uzrokovan

raspadom organskog kationa na nižim temperaturama i katalitički utjecaj produkata na degradaciju polimera.

Dodatak nanopunila može imati različit utjecaj na toplinsku stabilnost nanokompozita ovisno o: 1) uvjetima u kojima se provodi mjerenje - oksidativna ili neoksidativna degradacija; 2) temperaturi i količini dodanog punila; 3) vrsti organskog modifikatora slojevitog punila.

### 2.1.3. Mehanička svojstva polimernih nanokompozita

Mehanička svojstva materijala opisuju njegovo ponašanje pod utjecajem dinamičkog ili statičkog naprezanja. Kod polimernih materijala takva naprezanja ovise o kemijskom sastavu, strukturi makromolekula (molekulska masa i njena raspodjela) te o stupnju kristalnosti, odnosno umreženosti. Mehanička svojstva najčešće se određuju testom naprezanje - istežanje, utvrđuju se ponašanja u uvjetima naprezanje - deformacija i naprezanje - deformacija - vrijeme. Kod jednoosnog istežanja određuju se modul i točka popuštanja pri malim deformacijama, a prekidna čvrstoća i prekidno istežanje pri velikim deformacijama (slika 9).<sup>3</sup>

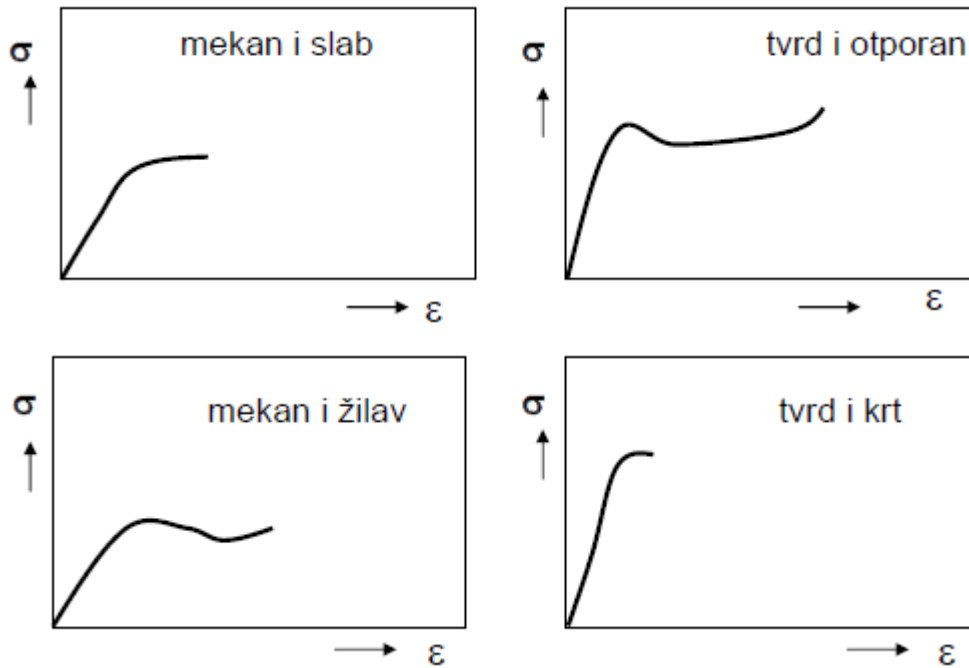


Slika 9. Krivulja naprezanje - istežanje

- 0 - I – linearno područje – Hooke-ov zakon, I – II - nelinearni odnos
- II– IV – područje hladnog tečenja, II – točka popuštanja materijala
- IV – točka prekida<sup>4</sup>

Ovisno o vrsti polimernih materijala razlikujemo oblike krivulja naprezanje - istežanje (slika 10).<sup>3</sup>





Slika 10. Deformacijske krivulje naprezanje - istežanje za karakteristične polimerne materijale<sup>4</sup>

#### *Tvrđi i krđi plastomeri*

Ovi polimeri podnose velika naprezanja, imaju visok modul elastičnosti, velike vrijednosti prekidne čvrstoće, no niske vrijednosti prekidnog istežanja. Dovoljna je mala energija za lom materijala, na što ukazuje površina ispod krivulje. Nagib krivulje ukazuje na vrijednost modula rastezljivosti, koji je kod ove vrste plastomera velik. Dakle, potrebna je velika sila za deformaciju krđih polimera. Krivulja je linearna do točke loma, koji se događa pri malom produljenju.

#### *Tvrđi i otporni (žilavi) polimerni materijali*

Ovi polimeri imaju srednju vrijednost modula rastezljivosti, veliku vrijednost prekidnog istežanja i prekidne čvrstoće. Imaju jasno izraženu granicu razvlačenja nakon koje dolazi do većeg istežanja, uz skoro konstantno naprezanje, u području plastičnog i nelinearnog tečenja. Na kraju polimer očvršćuje i slijedi lom uz istežanje oko 50 %.

### *Mekani i žilavi elastomerni materijali*

Karakteristike ovih polimera su jako veliko prekidno istezanje i prekidna čvrstoća, dok im granica razvlačenja nije jasno definirana. Imaju nisku vrijednost modula elastičnosti, lako se rastežu i savijaju, te se nakon toga vraćaju u prvobitan oblik. Razlikujemo i meke i slabe elastomere, koji imaju visok modul elastičnosti s jasnom granicom razvlačenja i loma.<sup>3</sup>

U mikrokompozitima čestice punila predstavljaju mjesta koncentracije naprezanja u sustavu. Dodatak punila doprinosi povećanju modula elastičnosti i ponegdje povećava čvrstoću kompozita, ali značajno snižava prekidno istezanje i udarnu čvrstoću. Kod nanopunila primjećeno je povećanje modula elastičnosti i čvrstoće uz zadržavanje i/ili povećanje rastezljivosti. Razlog tome su male čestice koje ne stvaraju velike koncentracije naprezanja u sustavu, te imaju veliku međupovršinu matrica/punilo.<sup>1</sup>

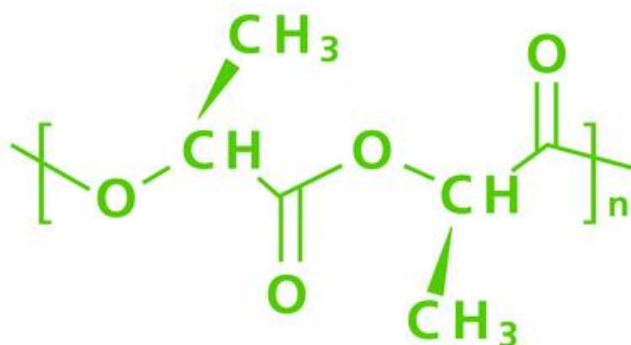
Dodatkom punila dolazi do povećanja čvrstoće, no smanjuje se žilavost budući da se snižava prekidno istezanje. Do smanjenja prekidnog istezanja dolazi iz dva razloga. Prvi je smanjenje volumnog udjela polimera, odnosno faze koja pridonosi istezanju. Drugi je činjenica da makropunila ili agregati predstavljaju mjesta koncentracije naprezanja. Na tim mjestima dolazi do stvaranja defekata koji potom postaju veći od kritične napukline zbog kojih dolazi do kidanja. Upravo radi ovih razloga je važno osigurati što bolju raspodjelu punila pri pripremi kompozita, budući da su dobro dispergirane čestice nanopunila puno manje od kritične napukline.<sup>5</sup>

Na modul elastičnosti utječe međupovršina matrica/punilo, te sama površina punila. Na povećanje modula kompozita može se utjecati omjerom dimenzija punila  $l/d$ , što je veća dužina punila koje prenosi maksimalno opterećenje veći je modul. Površina punila utječe na gibljivost polimernih molekula, što povećava staklište ( $T_g$ ), a time i modul matrice.<sup>1</sup>

## **2.2. Polilaktid<sup>2</sup>**

Poli(laktidna kiselina), polilaktid ili skraćeno PLA (slika 11.), biorazgradivi je termoplastični poliester. U zadnjih nekoliko desetljeća intenzivno se istražuje da bi zamjenio klasične polimere dobivene iz fosilnih goriva, sa jednakim ili boljim kemijskim, mehaničkim i biološkim svojstvima. Budući da spada u skupinu poliestera, dakle biorazgradivu plastiku koja ima potencijalno hidrolizirajuće veze, PLA može konkurirati petokemijski dobivenim polimerima.

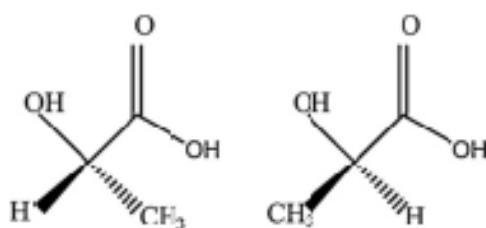
Laktidi iz kojih se PLA proizvodi mogu se proizvesti mikrobiološkom fermentacijom poljoprivrednih nusproizvoda, uglavnom iz tvari koje su bogate ugljikovodicima. U svojoj strukturi ima polimernu spiralu s ortorombskom ćelijom, a postoji u tri stereokemijska oblika (postojanje više kristalnih struktura materijala u čvrstom stanju sa identičnim kemijskim sastavom): poli (L-laktid) (PLLA), poli (D-laktid) (PDLA) i poli (DL-laktid) (PDLLA).



Slika 11. Strukturna formula polilaktida<sup>6</sup>

### 2.2.1. Mliječna kiselina <sup>2</sup>

Mliječna kiselina ili 2-hidroksipropionska kiselina,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ , organska je kiselina, iz skupine hidroksikarbonskih kiselina. Jedna je od najmanjih optički aktivnih molekula, može biti ili L(+) ili D(-) stereoizomer (slika 12.). Dobiva se iz biljaka djelovanjem mikroorganizama, te iz životinjskih proizvoda djelovanjem anaerobnih bakterija (nalazimo je u kiselom mlijeku, kiselom zelju, siru). Također se može dobiti iz intermedijara koji potječu od obnovljivih izvora energije (acetaldehid, etanol), iz kemijskih derivata dobivenih iz ugljena (acilen) ili iz ulja (etilen).



Slika 12. Stereoizomeri mliječne kiseline

Mliječna kiselina kao L(+) stereoizomer nalazi se u sustavima sisavaca, dok se oba stereoizomera mogu naći kod bakterija. Sintetizira se iz piruvata u uvjetima s smanjenom prisutnošću kisika reakcijom dehidrogenacije. Fermentativni produkti se najčešće dobivaju

pomoću grupe bakterija mliječne kiseline koje pretvaraju heksozu u mliječnu kiselinu, no mogu se dobiti i pomoću drugih bakterija, gljivica i kvasaca. Bakterije mliječne kiseline mogu proizvesti oba stereoizomera i različite bioprodukte. Fermentacija se može provoditi kao kontinuirani proces ili u šarži, a pritom treba voditi računa o pH vrijednosti, temperaturi, tlaku te miješanju.

Kod šaržne fermentacije pH vrijednost drži se konstantnom, pomoću neutralizacijskih agenasa kao što su  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{NaOH}$  ili  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Početni udio šećera koji je prisutan u šarži je 5 %, a konverzija koja se postiže u dva dana je 90-99%. Kod kontinuirane fermentacije aditivi i procesni parametri su isti, prednost mu je veća konverzija u usporedbi sa šaržnim procesom.

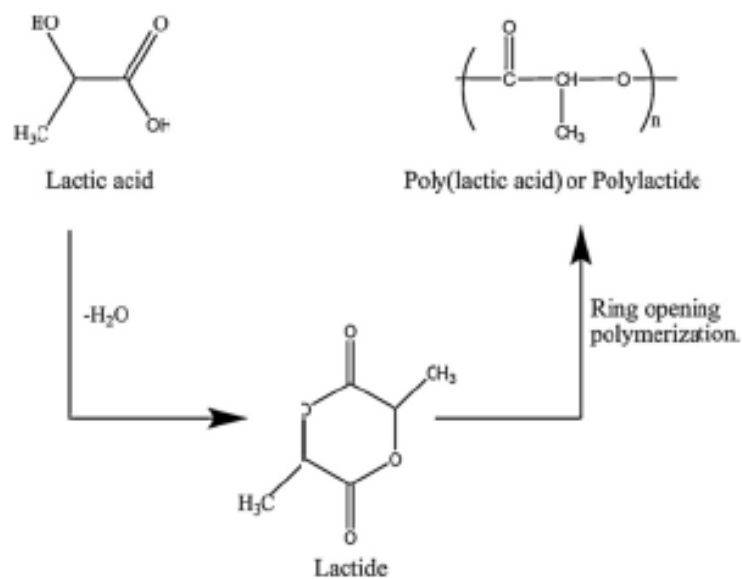
Da bi se mliječna kiselina mogla koristiti za polimerizaciju, treba ju odvojiti od fermentacijske juhe, neutralizirati lužinom, filtrirati, zgusnuti i zakiseliti. Tako dobivena mliječna kiselina visoke je čistoće.

### **2.2.2. Sinteza polilaktida iz mliječne kiseline**

Sinteza polilaktida iz mliječne kiseline može se provoditi polikondenzacijom i polimerizacijom otvaranja prstena.

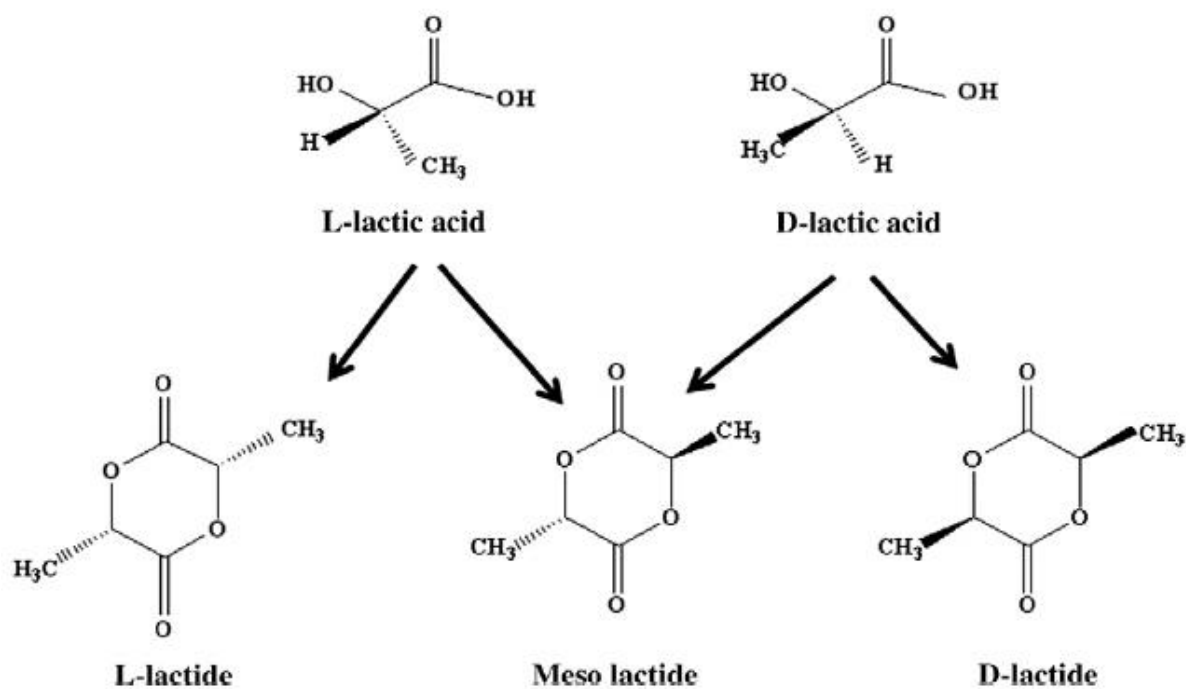
Polikondenzacija se može provoditi s jednim stereoizomerom mliječne kiseline, kombinacijom oba stereoizomera ili kombinacijom mliječne kiseline s drugim hidroksi kiselinama. Nedostatak polikondenzacije je niska molekulska masa polimera koja utječe na mehanička svojstva polimera.

Polimerizacija otvaranjem prstena (slika 13.) najčešće je primjenjivana sinteza za dobivanje polilaktida, zbog moguće kontrole svojstava materijala. Polimerizacija otvaranjem prstena uključuje polikondenzaciju mliječne kiseline i potom depolimerizaciju u dehidrirani ciklički dimer zvan laktid (3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion).<sup>2</sup>



Slika 13. Polimerizacija polilaktida otvaranjem prstena<sup>7</sup>

Zatim se laktid katalitički depolimerizira internom transesterifikacijom, odnosno 'back-biting' reakcijom u laktid. Moguća su tri stereoizomera laktida L-laktid, D-laktid i mezo-laktid (slika 14.). Potom se pročišćeni L-laktid, D-laktid, mezo-laktid ili DL-laktid (smjesa L i D izomera, 50:50) monomeri katalitičkom polimerizacijom otvaranja prstena prevode u poliester visoke molekulske mase.<sup>8</sup>



Slika 14. Stereoizomeri laktida<sup>8</sup>

### 2.2.3 Svojstva PLA i kompozita PLA s ugljikovim nanocjevčicama

#### *Fizikalna svojstva*

PLA makromolekula ima oblik polimernog heliksa, sa ortombskim jediničnim ćelijama. Svojstva mu ovise o izomerima mliječne kiseline koji ulaze u proces polimerizacije, procesnoj temperaturi, vremenu žarenja i molekulskoj masi. Prizoran je, bezbojan termoplast, sličan polistirenu. Može se, poput svih termoplasta, razvlačiti u filmove i vlakna.

Zbog stereoregularnog mikrostrukturiranog lanca, optički čisti polilaktid: PLLA i PDLA, imaju semikristaliničnu strukturu. Udio kristalne faze smanjuje se padom stereoregularnosti lanca, a ispod 43% optički čista kristalizacija više nije moguća. PLLA je produkt polimerizacije L-laktida, sa kristalnošću oko 37%. Temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) nalazi se između 50 i 70 °C, a temperatura taljenja ( $T_m$ ) između 173 i 178 °C. Mješanjem PLLA i PDLA povećava se kristalnost materijala,  $T_m$  može se povisiti za 40 - 50 °C, a temperatura degradacije ( $T_d$ ) za 60 - 190 °C.<sup>8</sup>

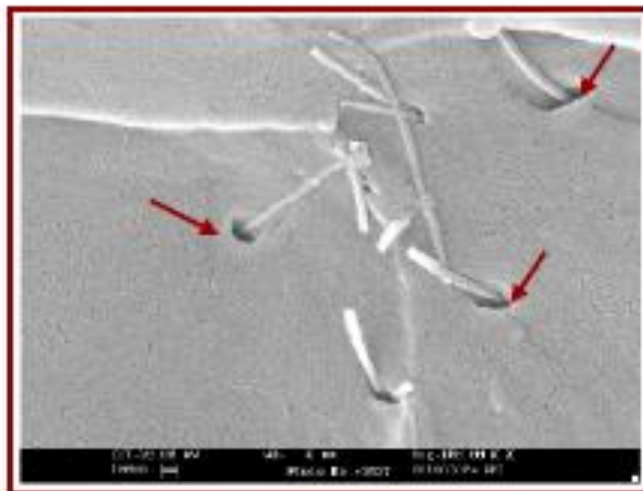
Polilaktidi topivi su u dioksanu, acetonitrilu, kloroformu, metilen kloridu, 1,1,2-trikloreтанu i dikloroctenoj kiseline. Etil benzen, toluen, aceton i tetrahidrofuran mogu samo djelomično otopiti polilaktide pri sobnoj temperaturi, iako su polilaktidi lako topljivi u tim otapalima pri temperaturi vrenja.<sup>8</sup>

#### *Mehanička svojstva*

Polilaktid je kruti materijal, koji puca već pri manjim vanjskim opterećenjima. Čak ni mjenjanjem postupka kristalizacije, ili korištenjem različitih stereoizomera kod pripreve PLA, mehanička svojstva pri sobnoj temperaturi ne pokazuju velika odstupanja.<sup>8</sup>

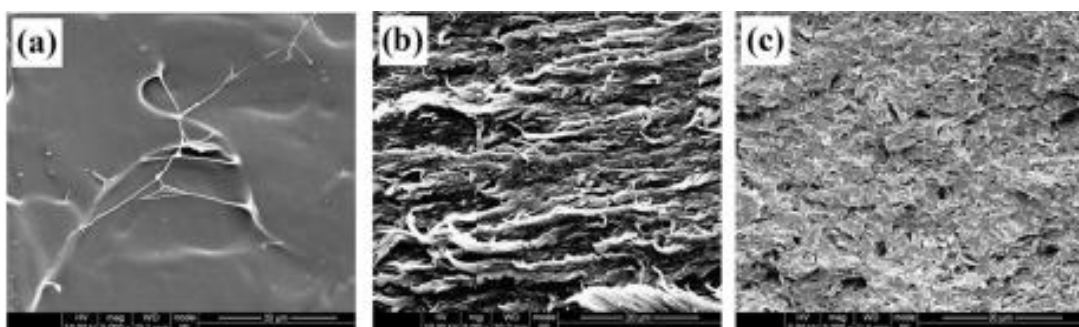
Kod sustava s MWCNT mehanizam popuštanja događa se po tzv. "sablja i korica" principu. Opterećenje se prenosi na vanjsku cjevčicu, a unutarne se izvlače i ne nose opterećenje. Ovaj mehanizam ograničava učinkovitost dodatka nanocjevčica jer mali dio MWCNT nosi opterećenje. Sličan mehanizam popuštanja može se dogoditi i u sustavima sa SWCNT, ukoliko se u nanokompozitu nalaze u obliku snopova. Unutarne nanocjevčice mogu pri djelovanju vanjskog opterećenja iskliznuti, jer samo površina vanjskih SWCNT prenosi opterećenje.

Interakcije između površine SWCNT i matice moraju biti dobre, jer međupovršina predstavlja slabo mjesto u strukturi kompozita (slika 15.) te dolazi do mehanizma odvajanja polimera od površine SWCNT.<sup>1</sup>



Slika 15. Sustav SWCNT/polimer - mehanizam odvajanja na međupovršini u sustavu

Ranija istraživanja<sup>5</sup> pokazala su da dodatak slojevitih punila i istoosnih čestica može znatno utjecati na mehanizam loma i mehanička svojstva PLA nanokompozita. Na slici 16. prikazane su površine loma PLA/OR (organski modificirani rektorit) nanokompozita.



Slika 16. SEM mikrografije površine loma

a) PLA, b) PLA/OR 1%, c) PLA/OR 5%

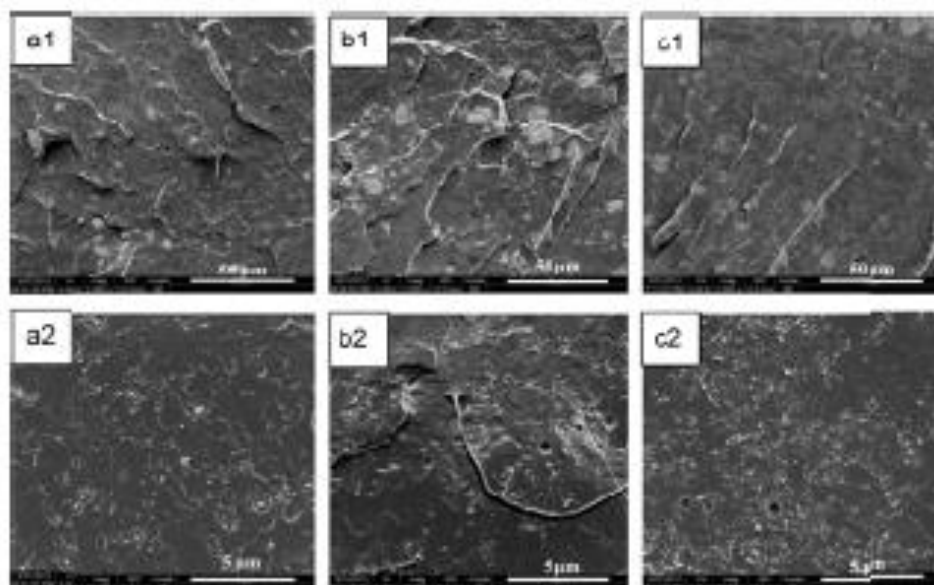
Mikrografija PLA matrice prikazuje da je površina loma ravna i čista, što ukazuje na kruti lom pri djelovanju vanjske sile. Kod nanokompozitnog sustava s 5% OR (slika 16.c) vidljiva je vrlo hrapava površina što upućuje na duktilni lom. Brojne šupljine nakon loma nastale su iz šupljina koje su posljedica spajanja manjih susjednih šupljina nastalih mehanizmom odvajanja PLA matrice od čestica punila. Veće šupljine nakon loma potaknule su nastajanje pukotina koje su uzrokovale konačan lom kompozita. Na slici 16.b prikazan je sustav s 1% OR. Vidljiva su orijentirana vlakna koja upućuju na znatnu promjenu mehanizma kidanja iz krto- u duktilni lom. U tablici 1. prikazana su mehanička svojstva istih nanokompozita, koja se

mijenjaju u skladu s promjenama u mehanizmu popuštanja. U podacima je vidljivo da u odnosu na čisti PLA, dodatkom 1% OR prekidno istezanje znatno povećava, što je u skladu s promjenom mehanizma iz krtoq u duktilni.<sup>10</sup>

Tablica 1. Mehanička svojstva PLA i PLA/OR nanokopozita

Uzorak	Sadržaj punila / mas %	Modul / GPa	Čvrstoća u točki popuštanja / MPa	Prekidno istezanje / %
PLA	0	1.1 ± 0.1	68.8 ± 0.6	7.9 ± 0.8
PLAOR0.5	0.5	1.2 ± 0.1	55.8 ± 1.9	58.7 ± 9.0
PLAOR1	1	1.3 ± 0.1	58.7 ± 1.0	209.7 ± 25.7
PLAOR2	2	1.3 ± 0.1	54.1 ± 2.6	106.1 ± 28.1
PLAOR3	3	1.3 ± 0.2	46.1 ± 1.4	47.9 ± 3.8
PLAOR5	5	1.5 ± 0.1	36.8 ± 3.6	25.2 ± 3.8

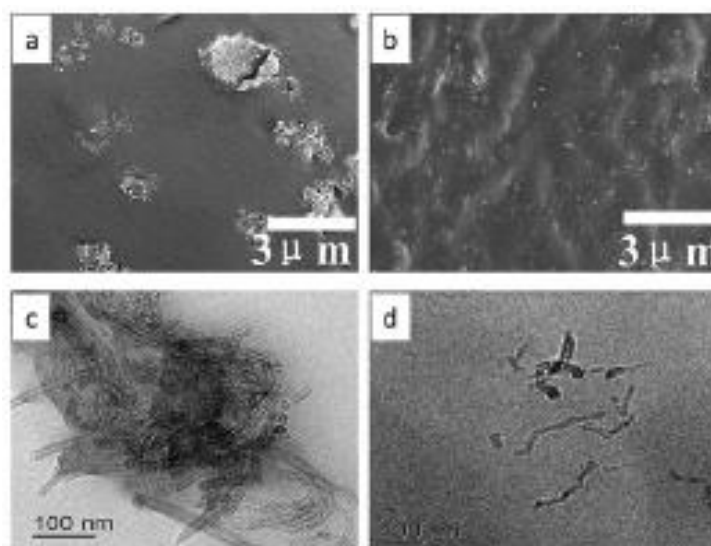
Rezultati dosadašnjih istraživanja PLA s dodatkom MWCNT pokazala su da ne dolazi do znatnog mijenjanja u mehanizmu popuštanja. Na slici 17. su prikazane površine loma kompozita PLA s dodatkom različitih udjela MWCNT funkcionaliziranih s 1,86% mas. -OH skupina. Na prikazanim mikrografijama nisu vidljive znatne razlike u mehanizmu popuštanja, porastom količine MWCNT. Ugljikove nanocjevčice homogeno su raspoređene u polimernoj matrici, u obliku pojedinačnih čestica i manjeg broja mikroagregata. Kako je ranije navedeno upravo homogena raspodjela i interakcije na međupovršini matrica/punilo znatno utječu na mehanička svojstva.



Slika 17. SEM mikrografije površine loma PLA/MWCNT nanokopozita  
a1, a2) 1 mas% MWCNT, b1, b2) 2 mas% MWCNT, c1, c2) 4 mas% MWCNT



Znatan utjecaj homogene raspodjele i interakcija na međupovršini potvrđuju i rezultati istraživanja PLA/MWCNT nanokompozita.<sup>11,12</sup> Na slici su prikazane mikrografije PLA/MWCNT nanokompozita, vidljivo je da su MWCNT nehomogeno raspoređene u formi velikih agregata reda veličine 1 - 3  $\mu\text{m}$ , dok su MWCNT modificirane s PLA makromolekulama jednoliko raspoređene (slika 18.). Dakle, iz rezultata se može vidjeti da se modifikacijom MWCNT ostvaruje poboljšana kompatibilnost s polimernom matricom, odnosno ostvaruju se jake interakcije na međupovršini matrica/punilo.



Slika 18. SEM (a,b) i TEM (c,d) mikrografije sustava a,c) PLA/MWCNT, b,d) MWCNT-g-PLA

Iz drugih ranijih istraživanja<sup>13</sup> vidljivo je da promjene mehaničkih svojstava ostvarene dodatkom MWCNT u PLA ovise osim o modifikaciji površine MWCNT i o stupnju kristalnosti PLA. Primjećeno je da dodatak istog utjela MWCNT u LC - PLA (matricu niskog stupnja kristalnosti) u odnosu na HC - PLA (matricu visokog stupnja kristalnosti) znatno utječe na povećanje prekidne i udarne čvrstoće. To povećanje udarne i prekidne čvrstoće objašnjeno je homogenijom raspodjelom MWCNT u LC - PLA. Kemijskom modifikacijom MWCNT na koju je graftiran malinski anhidrid (MA-g-MWCNT) ostvaruje se znatnije povećanje prekidne i udarne čvrstoće, što se pripisuje međupovršini matrica/punilo.<sup>13</sup>

U prethodnim istraživanjima<sup>14</sup> određene su mikrografije utjecaja dodatka MWCNT u PLA matricu na mehanizam popuštanja. Utvrđeno je da PLA popušta mehanizmom krtog loma. Rezultati mehaničke analize potvrđuju mehanizam krtog loma kod ovih kompozita. Također je vidljiv prijenos opterećenja sa polimerne matrice na ugljikove nanocjevčice.

### *Toplinska svojstva*

Toplinska svojstva PLA nanokompozita mogu se istraživati različitim toplinskim tehnikama. U ranijim istraživanjima<sup>15</sup> diferencijalnom pretražnom kalorimerijom proučavana su PLA vlakna. Opaženo je povećanje staklišta s povećanjem brzine izvlačenja vlakana, što govori o stupnju kristalnosti. Što je veći stupanj kristalnosti, to je manja pokretljivost molekula u polimernom lancu. Na PLA termogramu vidljiv je staklasti prijelaz, te široki endotermni pik taljenja. Temperatura staklastog prijelaza povezana je s pomicanjem makromolekula u amorfnu fazu, dakle prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje. Endotermni pik odnosi se na relaksaciju molekula koje su blokirane u staklastom stanju u nestabilnoj konformaciji, odnosno pokretanje makromolekula u stabilniju konformaciju. Kako se povećava  $T_g$  povećava se i temperatura relaksacije (temperatura endoternog pika).<sup>16</sup>

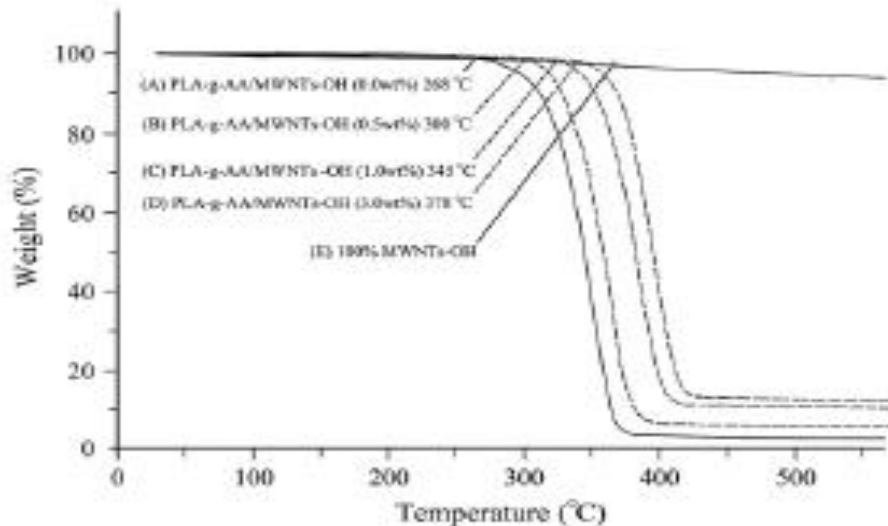
U drugim istraživanjima<sup>17</sup> pripremljeni su nanokompoziti PLA-g-AA/MWCNT-OH hibrida, te su određivana toplinska svojstva DSC tehnikom. Dobiveni rezultati pokazali su da dodatkom MWCNT-OH raste staklišta u odnosu na PLA-g-AA kopolimere. Razlog tome su kemijske veze hidroksilnih grupa sa polimernim lanacem, što ometaju pokretljivost lanca. Temperatura taljenja se znatno snižava povećanjem udjela MWCNT-OH u matrici. Dobiveni rezultat objašnjen je činjenicom da dodatak MWCNT-OH smanjuje gibljivost polimernih segmenata, što otežava uređenje lanaca u kristalnu formu i utječe na smanjenje temperature taljenja.

U istraživanju<sup>18</sup> PLA/MWCNT nanokompozita utvrđeno je da ugljikove nanocjevčice ne mijenjaju fleksibilnost polimernog lanca. Rezultati su pokazali da dodatak MWCNT u sustav (do 3% mas. punila) potiče i ubrzava kristalizaciju. Međutim, promjene na pikovima taljenja i rekristalizacije upućuju da se dodatkom MWCNT tijekom hladne kristalizacije formiraju manje uređene kristalne forme nego u čistoj PLA matrici.

### *Toplinska stabilnost*

Toplinska stabilnost nanokompozita mogu se odrediti tehnikom termogravimetrijske analize. Dodatak punila u polimernu matricu poboljšava toplinsku stabilnost, odnosno dolazi do stvaranja barijere punila koja sprečava prodor topline prema unutrašnjosti i izlazak produkata razgradnje prema van.

U ranijem istraživanju<sup>17</sup> nanokompozita PLA-g-AA/MWCNT-OH hibrida vidljiva su povećanja temperature razgradnje dodatkom punila (slika 19.).



Slika 19. TG krivulje PLA-g-AA i kompozita s različitim udjelom MWCNT-OH hibrida

U istraživanju<sup>14</sup> toplinske stabilnosti nanokompozita PLA/MWCNT vidljivo je povećanje stabilnosti dodatkom do 4 % mas. punila. MWCNT stvaraju barijeru čime se usporava izlazak produkta razgradnje, te zbog svoje dobre toplinske vodljivosti preuzimaju na sebe toplinu dovedenu tijekom zagrijavanja, te tako usporavaju zagrijavanje, odnosno razgradnju polimera.

#### *Električna svojstva*

Ugljikove nanocjevčice pokazuju široku primjenu kao punila u različitim nanokompozitima. Povećavaju električnu vodljivost materijala za nekoliko redova veličina, ne mijenjajući svojstva samih polimera kao što su niska masa, niska viskoznost taline itd. Ovako vodljivi polimeri mogli bi se koristiti kao vodljivi premazi, te kao zaštita od elektromagnetskih smetnji.

Vodljivost nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama objašnjava se teorijom perkolacije. Električki vodljive nanocjevčice stvaraju trodimenzionalnu mrežu u nevodljivoj polimernoj matrici koja osigurava električnu vodljivost kroz polimerni nanokompozit.<sup>19</sup> Električna vodljivost ovisi o stvaranju trodimenzionalne mreže ugljikovih nanocjevčica, tipu polimerne matrice, metodi sinteze, udjelu nanocjevčica, aglomeraciji punila i pravilnoj dispergiranoj pojedine čestice punila.<sup>20</sup>

Prag vodljivosti ( $p_c$ ) označava najmanji udio ugljikovih nanocjevčica kod kojeg dolazi do povećanja vodljivosti, a uzima u obzir volumni udio nanocjevčica, volumni udio koji označava prag vodljivosti, te dimenzionalnost sustava.<sup>21,22</sup>

Ranija istraživanja<sup>21</sup> električne vodljivosti PMMA polimerne matrice i MWCNT nanocjevčice pripremljenih u talini, *in situ* i u otopini, određena su mjerenjem otpora pomoću metode 4 probe. Probe su bile linearno postavljene, s razmakom od 8 mm. Konstanta struja prolazi kroz vanjske probe, a mjeren je napon između dvije unutarnje probe. Otpornost nanokompozita izračunata je prema jednadžbi:

$$\rho = 2\pi * F * s * R \quad (1)$$

gdje je  $F$  korekcijski faktor obzirom na geometriju uzorka, a  $s$  razmak među probama.

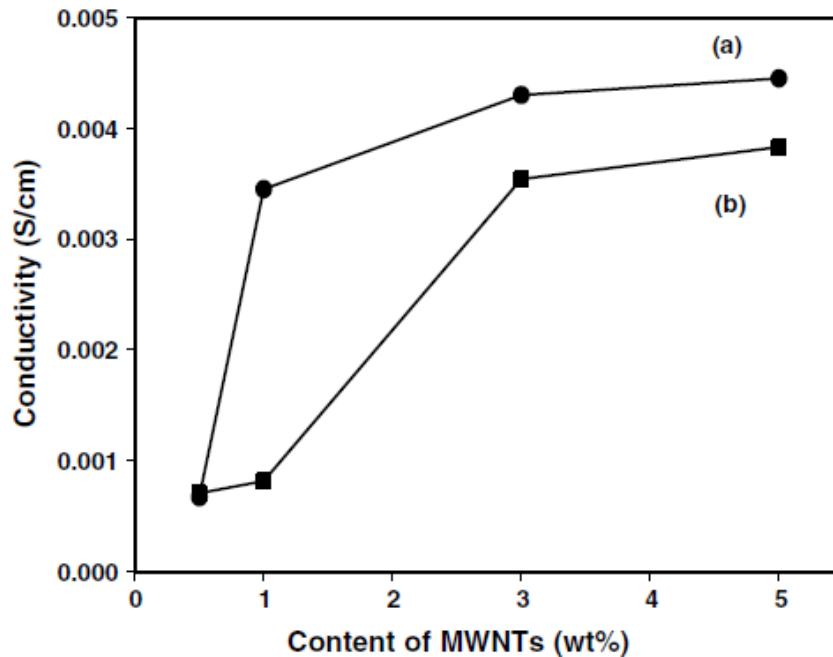
Primjećen je rast električne vodljivosti dodatkom 0,5 i 0,75 % mas. MWCNT, za sedam redova veličina. Dodatkom 1 % mas. MWCNT vidljiv je manji porast u vodljivosti materijala. Usporedba rezultata za različito pripravljene nanokompozite pokazala je da je prag vodljivosti najmanji kod nanokompozita pripremljenih u talini. Rezultati su objašnjeni niskom viskoznošću monomera u *in situ* postupku pripreme, što objašnjava lošu dispergiranost MWCNT nanocjevčica u kompozitu.<sup>23</sup>

U radu Maiti i sur.<sup>19</sup> određena je električna vodljivost PC/MWCNT nanokompozita pripremljenih u talini. Vodljivost je određivana metodom četiri probe, na homogenim uzorcima pripremljenim pri istim procesnim uvjetima. Primjećen je veoma nizak prag vodljivosti (0,11 wt %) za uzorke pripremljene pri 350 °C, dok je visoka električna vodljivost dobivena za uzorke taljene pri temperaturama višim od 350 °C. Kod oba je sustava punilo bilo homogeno i pravilno dispergirano, zbog čega dolazi do visoke električne vodljivosti i pri malim udjelima MWCNT punila.<sup>19</sup>

Usporedbom rezultata Jin S i sur.<sup>24</sup> za prag vodljivosti kompozitnog sustava PC/MWCNT i PC/mod-MWCNT vidljiva je znatna razlika. Kod sustava s modificiranim MWCNT znatno je viši prag vodljivosti, nego kod sustava s MWCNT; odnosno kod sustava s modificiranim MWCNT bolja je električna vodljivost. Obzirom na djelomičnu promjenu  $sp^2$  strukture ugljikovih atoma u  $sp^3$ , koja se događa kemijskom modifikacijom nanocjevčica, smanjuje se i vodljivost nanocjevčica. Ovo smanjenje vodljivosti MWCNT očituje se i u vodljivosti nanokompozita.<sup>24</sup>

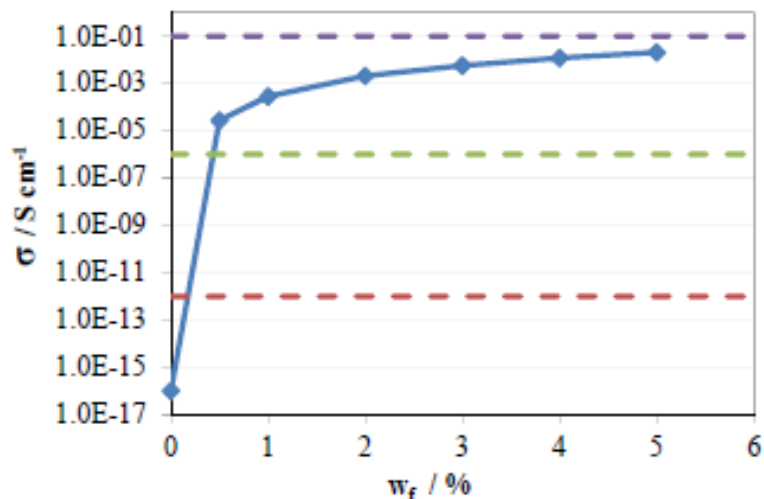
U istraživanju Hwe So i sur.<sup>25</sup> uspoređivana je vodljivost MWCNT i funkcionaliziranih MWCNT-COOH nanocjevčica u poliimidnoj matrici. Rezultati pokazuju da je vodljivost pri

istim masenim udjelima punila veća kod funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica, nego kod ugljikovih nanocjevčica, što je vidljivo iz slike 20.<sup>25</sup>



Slika 20. Električna vodljivost u ovisnosti o udjelu MWCNT za sustav a) PI/MWCNT , b) PI/MWCNT-COOH

U ranijim istraživanjima određivana je vodljivosti PLA/MWCNT<sup>14</sup> nanokompozita s različitim udjelom punila metodom četiri probe. Mjerenje je provedeno na različitim udaljenostima na uzorku, gdje je vidljivo da udaljenost ne utječe na vrijednosti specifične otpornosti i vodljivosti, odnosno na samu vodljivost materijala. Obzirom na udio punila u polimernoj matrici, primjećen je nagli porast vodljivosti dodatkom 0,5 % nanocjevčica, a daljnjim povećanjem količine punila do 5% vodljivost se dodatno povećava za 3 redova veličina (slika 21.). Prag vodljivosti za istraživani sustav nalazi se u rasponu od 0 - 0,5 % mas. dodatka MWCNT u nevodljivu polimernu matricu.



Slika 21. Utjecaj masenog udjela punila za specifičnu vodljivost nanokompozita<sup>14</sup>

Vodljivost polimernih nanokompozita s dodatkom ugljikovih nanocjevčica sve su češća tema istraživanja. Vodljivost polimernih nanokompozita s MWCNT dosežu poluvodička svojstva. Kako su polimerni materijali na sobnoj temperaturi krutine, obično se pri tome i klasificiraju prema vodljivosti. Razlikujemo vodljive materijale s vodljivošću od nekoliko tisuća S cm<sup>-1</sup>, izolatore s manje od 10<sup>-12</sup> S cm<sup>-1</sup>, te poluvodiče s vrijednostima vodljivosti između vodiča i izolatora.

Ovakvi poluvodički nanokompoziti imaju raznoliku primjenu: za odvođenje elektrostatskog naboja, za elektrostatsko bojanje, te zaštita od interferencije elektromagnetskih radio frekvencija (EMI). Rasponi vodljivosti za određenu primjenu prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Vrijednosti vodljivosti poluvodičkih materijala ovisno o primjeni

Primjena	Vodljivost / S cm <sup>-1</sup>
Odvođenje elektrostatskog naboja	više od 10 <sup>-12</sup>
Elektrostatsko bojanje	više od 10 <sup>-6</sup>
Zaštita od interferencije elektromagnetskih-radio frekvencija	više od 10 <sup>-1</sup>

Primjena nanokompozita za odvođenje elektrostatskog naboja važna je za dijelovima u zrakoplovima, u kućištima računala i vanjskim dijelovima automobila. Komercijalnu

primjenu polimerni kompoziti s MWCNT pronalaze u automobilske industriji, za proizvodnju cijevi za gorivo gdje ugljikove nanocjevčice onemogućavaju nakupljanje opasnog elektrostatskog naboja. Primjena nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama kod elektrostatskog bojanja omogućava učinkovitije bojanje u odnosu na klasične metode. Čestice praha ili atomizirane kapljice u boji usmjeravaju se špricanjem prema vodljivom materijalu koji se boja, i dolazi do ubrzanja djelovanjem elektrostatskog naboja u boji.<sup>26</sup>

U ranijem istraživanju<sup>14</sup> PLA/MWCNT nanokompozitu određena je vodljivost polimera. Na slici 21. prikazani su pragovi vodljivosti koje materijal mora postići da bi se mogao koristiti u određene primjene. Iz slike 21. je vidljivo da dodatak 0,5 % mas. MWCNT omogućuje nevodljivoj polimernoj matrici primjenu za elektrostatsko bojanje i odvođenje elektrostatskog naboja (zelena i crvena linija).

#### **2.2.4 Prednosti i nedostaci polilaktida <sup>27</sup>**

##### ***PREDNOSTI***

Zbog biokompatibilnosti, PLA je pogodan materijal za biomedicinsku primjenu. U lokalnom tkivu ne izazva toksične ili kancerogene posljedice, te zarastanje tkiva nije ometano produktima razgradnje. Nakon usađivanja u živi organizam, PLA hidrolizira u sastavnu  $\alpha$ -hidroksi kiselinu, potom se uključuje u ciklus trikarboksilne kiseline te izlučuje.

U odnosu na druge biopolimere (PEG - poli(etilengliko), PCL- poli( $\epsilon$ -kapolakton), PHAs - poli(hidroksi alkanoati)), PLA ima bolju toplinsku preradljivost. Preraditi se može ekstruzijom filma, puhanjem, pređenjem vlakana i formiranjem filma, termoformiranjem te injekcijskim prešanjem.

PLA se dobiva iz obnovljivih izvora energije, kompostabilan je, biorazgradiv (slika 22.) i može se oporabiti. Njegovom proizvodnjom troši se ugljični dioksid. Za proizvodnju PLA troši se 25 - 55% manje energije nego za proizvodnju klasičnih polimera na bazi nafte. To ga čini ekonomski prihvatljivim polimerom.



Slika 22. Biodegradibilnost polilaktida<sup>28</sup>

### ***NEDOSTACI***

PLA je krta materijal, s prekidnim istežanjem manjim od 10%. Vlačna čvrstoća i modul elastičnosti usporedivi su mu s poli(etilen-tereftalatom), no ima slabiju žilavost. Upravo zbog toga mu je ograničena primjena ukoliko je potrebna plastična deformacija na višim razinama naprežanja (vijci, ploče za fiksaciju loma..).

PLA degradira hidrolizom esterskih grupa glavnog lanca, a brzina degradacije mu ovisi o kristalnosti, molekulskoj masi i njejoj raspodjeli, morfologiji, brzini difuzije vode u polimer i sadržaju stereoizomera. Brzina degradacije važan je kriterij u biomedicinskoj primjeni te kod kasnijeg zbrinjavanja materijala. Ukoliko je degradacija spora, vrijeme života materijala u živom organizmu (*in vivo*) može potrajati i do nekoliko godina.

Zbog toga što je PLA kemijski inertan materijal, bez bočnih lanaca, otežana je njegova modifikacija na površini i u masi.

Relativno je hidrofoban materijal, s kontaktnim kutem vode oko 80°. Zbog toga ima nizak stanični afinitet i može izazvati upalni proces kod živućih organizama kao odgovor na kontakt s biološkim tekućinama.

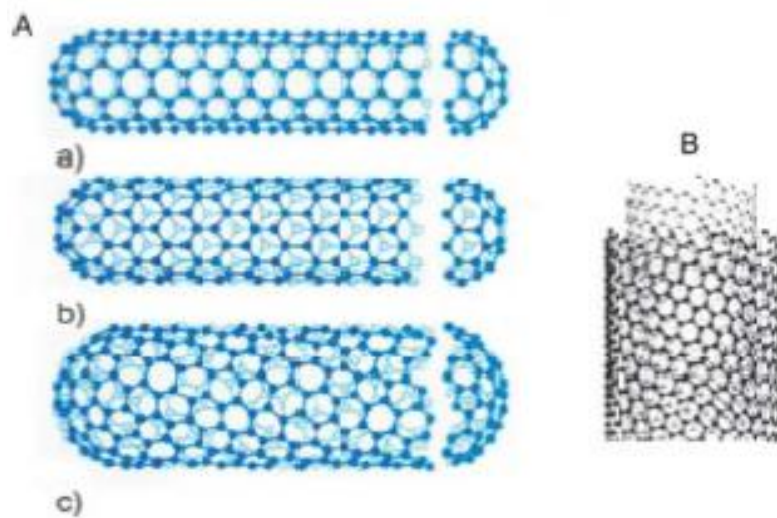
### **2.3. Ugljikove nanocjevčice**

Ugljikove nanocjevčice otkrivene su 1991. godine, a njihovo otkriće pripisuje se Suomo Iijimiju, koji ih je opisao kao strukturu s više stijenki (MWCNT) dobivenih metodom električnog luka kao 'heliksne mikrocijevi grafitnog ugljika' vanjskog promjera 4 -30 nm i



duljne od 1  $\mu\text{m}$ . Ugljikove nanocjevčice s više stijenki (MWCNT) otkrivene su 1991. godine, a njihovo otkriće pripisuje se Suomo Iijimiju, koji ih je opisao kao 'heliksne mikrocijevi grafitnog ugljika' vanjskog promjera 4 -30 nm i duljne od 1  $\mu\text{m}$ . U kratkom razdoblju znanstvenici Iijima i Bethine iznose i otkriće sličnih struktura koje se sastoje od samo jednog grafenskog cilindra (SWCNT).<sup>29</sup>

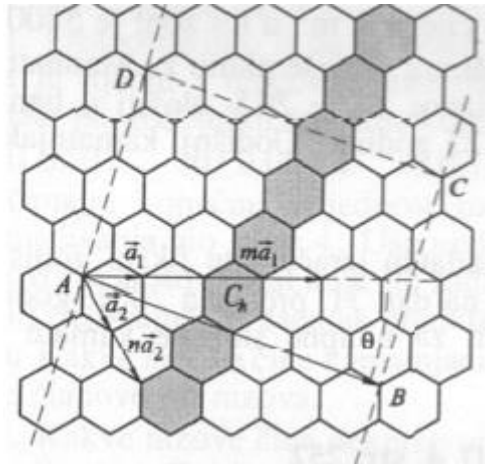
Dakle, i danas su ugljikove nanocjevčice podijeljene u dvije osnovne skupine: SWCNT - ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom i MWCNT ugljikove nanocjevčice s više stijenki. (slika 23.). Osnovna struktura obje skupine nanocjevčica mogu se opisati pomoću planarne strukture grafena.<sup>29</sup> Mogu se zamisliti kao grafenske ravnine smotane u cilindre, koji su tipično zatvoreni na krajevima polu-fulerenskim kupolama. Duljina nanocjevčica može dosegnuti i centimetar, dok je promjer različit (od nanometra do desetaka nanometara). MWCNT sastoji se od dva ili više koncentričnih cilindričnih slojeva grafena koaksijalno smještenih oko centralne šupljine s međuslojnim razmakom kao u grafitu: 0,34 nm.<sup>29</sup> Ovisno o načinu motanja listića grafena u cilindar razlikujemo tri tipa nanocjevčica (slika 23.): fotelja, cik - cak i kiralne.



Slika 23. A - shematski prikaz zamotavanja heksagonskih grafetnih listova u nanocjevčice različitih morfologija a) fotelja, b) cik - cak, c) kiralna  
B - shematski prikaz višestijenčane nanocjevčice

Razlikuju se prema kutu kiralnosti koja je definirana vrijednostima  $n$  i  $m$  (slika 24). Kod SWCNT strukture fotelje kut kiralnosti je  $30^\circ$ , a pojas šesterokuta je paralelan s osi cjevčice. Naziv su dobile jer su ugljikovi atomi raspoređeni po obodu tako da veze između njih formiraju fotelju. Kod cik - cak strukture veze po obodu nanocjevčice idu cik - cak od jednog do drugog ugljikovog atoma, a kut kiralnosti je  $0^\circ$ . Ova dva tipa nanocjevčica nekiralnog su

tipa, dakle zrcalna slika im ima identičnu strukturu kao i original. Kiralne nanocjevčice se formiraju kada je kut kiralnosti između  $0^\circ$  i  $30^\circ$ , a njihova zrcalna slika se ne može poklopiti s originalom.<sup>30</sup>



Slika 24. Rešetka ugljikovih atoma, konstrukcija nanocjevčica ( $m, n = 4, 2$ )

SWCNT mogu biti vodiči i poluvodiči, ovisno o kiralnosti i promjeru. Iako je objašnjenje vrlo kompleksno preko jednostavne relacije 2 moguće je iz vrijednosti  $n$  i  $m$  odrediti vodički ili poluvodički karakter SWCNT.

$$\mathbf{n - m = 3j} \quad (2)$$

gdje je  $j$  cijeli broj. Ukoliko je jednadžba 2 zadovoljena, SWCNT su metalne, a sve ostale su poluvodičkog karaktera.

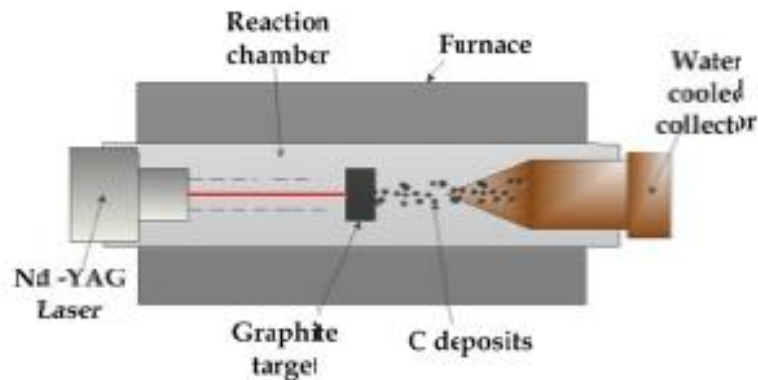
### 2.3.1. Dobivanje ugljikovih nanocjevčica

Mnogo je načina proizvodnje ugljikovih nanocjevčica, a najčešće upotrebljavane su laserska ablacija, pražnjenje električnog luka i kemijska depozicija para.

#### *Laserska ablacija isparavanju ugljika laserom*

U ovom postupku koristi se kompozit grafena i metalnih katalitičkih čestica kobalta i nikla. Aparatura se sastoji od peći u obliku cijevi (slika 25.), kroz koju proteče argon, zagrijan na  $1200^\circ\text{C}$  (niže temperature ne stvaraju kvalitetne strukturne oblike). Na grafitnu metu usmjerene su pulsirajuće grafitne zrake, te dolazi do isparavanja ugljika. Hladne stijenke

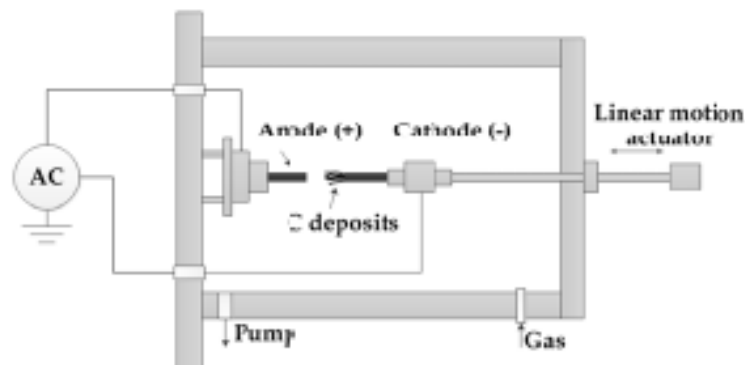
komore služe kondenzaciji SWCNT i ostalih produkata, a kontrola promjera nanocjevčice provodi se reakcijskom temperaturom.<sup>30</sup>



Slika 25. Dobivanje ugljikovih nanocjevčica laserskom ablacijom

#### *Pražnjenje električnog luka*

Ovom metodom pripremaju se ugljikove nanocjevčice pražnjenjem električnog luka između grafitnih elektroda u inertnoj atmosferi (slika 26.). Također se proizvodi čađa s fullerenskim molekulama. Dakle, napon se primjenjuje na elektrode, nastaje električni luk u kojemu je temperatura oko 3000 °C, na jednoj od elektroda (anoda) dolazi do isparavanja ugljika u plazmu, i nastajanje nanocjevčica. Propuštanje nanocjevčica ovisi o stabilnosti plazme formirane unutar elektroda, gustoći, tlaku inertnog plina i hlađenju elektroda i komore. Produkti sinteze talože se na katodi i stjenci komore.<sup>30</sup>

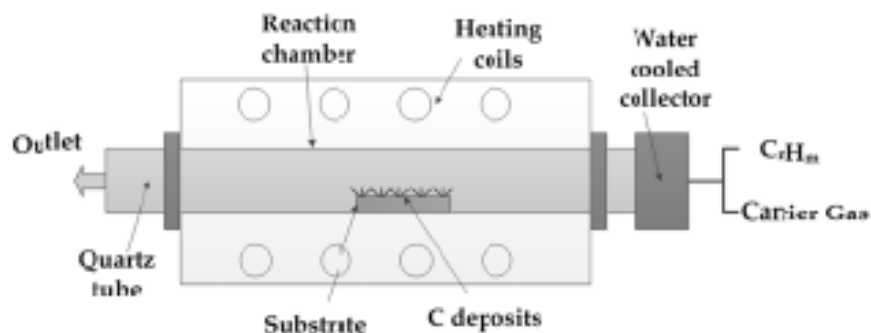


Slika 26. Dobivanje ugljikovih nanocjevčica metodom električnog luka

#### *Kemijska depozicija para*

Ovim postupkom ugljikove nanocjevčice dobivaju se u peći metodom depozicije. U peći (slika 27.) je podloga od Si/SiO<sub>2</sub> na koju se nanose nakupine katalizatora Ni, Co, Fe, potom

se uvodi procesni plin nosioc (amonija, dušik, vodik) i plin sa ugljikom (acetilen, etilen, etanol, metan). Na visokim temperaturama od 700 - 1200 °C plin sa ugljikom se raspada i metalne nakupine na podlozi kataliziraju rast nanocjevčice.<sup>30</sup>



Slika 27. Dobivanje ugljikovih nanocjevčica metodom kemijske depozicije

#### 2.4. Funkcionalizacija ugljikovih nanocjevčice<sup>31</sup>

Kako se ugljikove nanocjevčice sastoje od  $sp^2$  hibridnih ugljikovih atoma koji mogu kemijski reagirati, na njihovu površinu mogu se vezati željene funkcionalne skupine (kovalentna funkcionalizacija). Nanocjevčice se mogu također nekovalentno funkcionalizirati, pri čemu se nekovalentne interakcije uspostavljaju između nanocjevčica i željene skupine ili molekule. Nanocjevčice se najčešće funkcionaliziraju iz tri razloga: a) smanjenje sklonosti aglomeraciji, b) poboljšanje interakcija (kovalentno i nekovalentno) s polimernom matricom i c) uvođenje posebnih funkcionalnosti samim nanocjevčicama u svrhu ispunjavanja pojedinih ciljeva.

Funkcionalizacija se može provoditi:

- a) mehanički, gdje dolazi do usitnjavanja nanocjevčica te nastajanja reaktivnih mjesta mehaničkim putem;
- b) zračenjem, gdje energija zračenja stvara reaktivna mjesta na nanocjevčicama;
- c) fizikalno-kemijskim metodama, gdje određena molekula, spoj ili tvar kemijski reagira s ugljikovim atomima nanocjevčice (kovalentno funkcionaliziranje) ili uspostavlja interakcije s ugljikovim nanocjevčicama (nekovalentno funkcionaliziranje).

##### *Mehanička funkcionalizacija*

Kod ovog procesa dolazi do usitnjavanja nanocjevčica u nekoliko stupnjeva: u atmosferi dušika ili vakuumu, propuštanjem reaktivnog plina prilikom usitnjavanja, uklanjanje suvišnog

plina propuhivanjem dušika ili u vakuumu te ispitivanje i sušenje modificiranih nanocjevčica. Kod ovog usitnjavanja dolazi do pucanja veza na nanocjevčicama i nastajanje defekata, upravo zbog tih defekata dolazi do stvaranja reaktivnih mjesta na koja se vežu molekule ili dijelovi molekula reaktivnog plina. Ovako nastale nanocjevčice podjednake su duljine, ali se smanjuje omjer duljine i širine.

#### *Funkcionalizacija zračenjem*

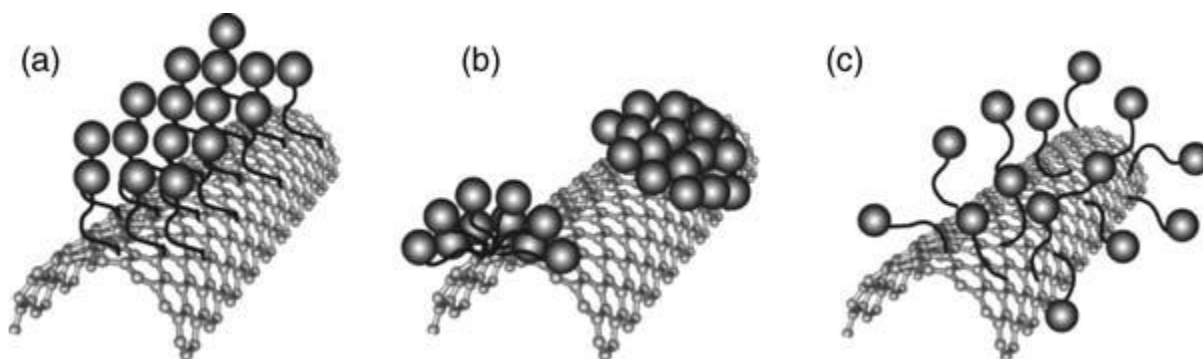
Površina nanocjevčica se tretira plazmom,  $\gamma$ -zračenjem i snopom elektrona. Ova funkcionalizacija ima prednosti lakše kontrole stupnjeva reakcije, niže reakcijske temperature, kratko trajanje, te ekološku prihvatljivost (nema upotrebe otapala).

Plazma generira pobuđene molekule i radikale, dolazi do stvaranja defekata na C=C vezama, odnosno mjesta za reakciju funkcionalizacije. Kod zračenja snopom elektrona može uz stvaranja defekata (mjesta vezivanja funkcionalnih skupina) doći i do skraćivanja, uzdužnog otvaranja, te raspada nanocjevčice i postepenog prelaska u amorfni ugljik.

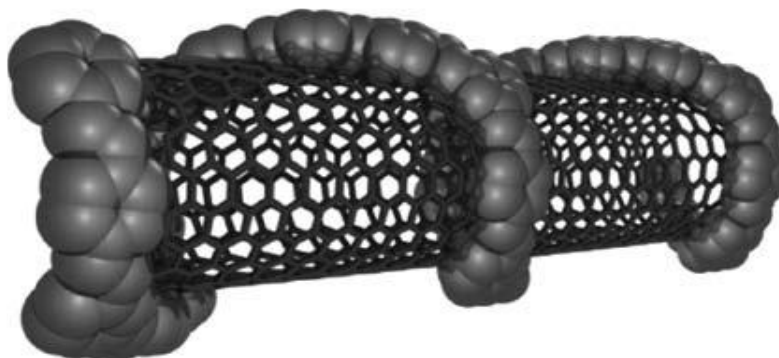
#### *Fizikalno - kemijsko funkcionaliziranje*

Najčešći način funkcionalizacije nanocjevčica je fizikalno-kemijskim putem, a razlikujemo kovalentno i nekovalentno funkcionaliziranje. Kod kovalentne funkcionalizacije dolazi do stvaranja kovalentne veze između ugljikove nanocjevčice i reaktivne molekule (njegov dijela) i do narušavanja  $sp^2$  hibridizacije. Kod nekovalentne funkcionalizacije  $sp^2$  hibridizacija ostaje sačuvana i time se poboljšava dispergiranošću.

Nekovalentna funkcionalizacija može se provoditi adsorpcijom (slika 28.), omatanjem (slika 29.) te izravnim i neizravnim putem. Kod nekovalentne funkcionalizacije neizbježno je korištenje organskih spojeva, čija se veličina kreće od malih molekula do polimera. Površinska svojstva nanocjevčica modificiraju se omotavanjem medijatora oko njih ili adsorpcijom medijatora na nanocjevčicu. Sve interakcije kod ove vrste funkcionalizacije temelje se na  $\pi - \pi$  privlačenjima, van der Waalsovima i prijenosu naboja.

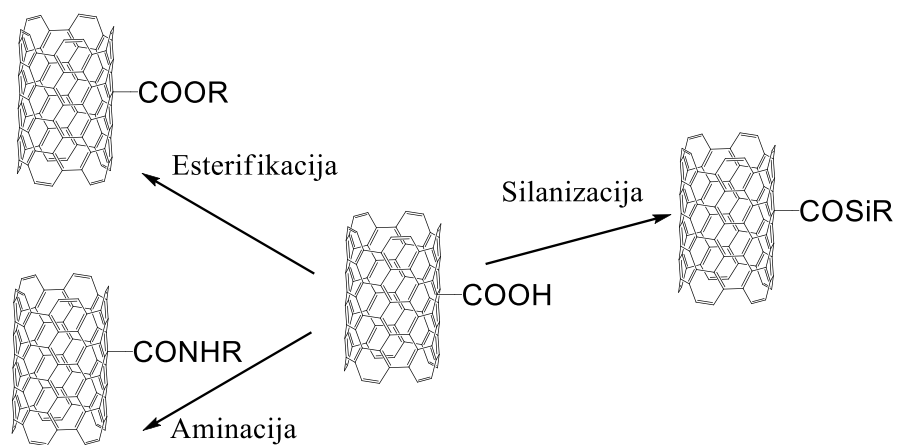


Slika 27. Mehanizmi adsorpcije površinski aktivnih tvari na ugljikovu nanocjevčicu  
 a) samoslaganje cilindričnih micela, b) stvaranje područja s polumicelama, c) nasumična  
 adsorpciju



Slika 28. Simulacija omatanja polimera oko nanocjevčice

Kovalentna funkcionalizacija može se podijeliti na izravnu i neizravnu funkcionalizaciju. Kod izravne funkcionalizacije dolazi do reakcije ugljikove nanocjevčice i reaktivne molekule, te potom do pročišćavanja nastalih funkcionaliziranih nanocjevčica preko filtra i vakuumski. Neke od najčešćih reakcija izravne kovalentne funkcionalizacije su: oksidacija, halogeniranje te reakcije adicije (nukleofilna, elektrofilna, radikalska i cikloadicija). Kod neizravne funkcionalizacije dolazi do reakcije prethodno vezanih funkcionalnih skupina na ugljikovim nanocjevčicama i reaktivne molekule. Značajne vrste ove funkcionalizacije su fluorirane i oksidirane. Razlikuju se još reakcije vezivanjem „polimernog lanca na“ te rastom „polimernog lanca od“ nanocijevi. U ovom radu korištene su karboksilne ugljikove nanocjevčice te neizravna funkcionalizacija esterifikacijom (slika 30.), detaljnije opisana u eksperimentalnom dijelu rada (3.1.).



Slika 30. Mogući reakcijski putovi prilikom neizravne funkcionalizacije karboksiliranih ugljikovih nanocjevčica

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

---

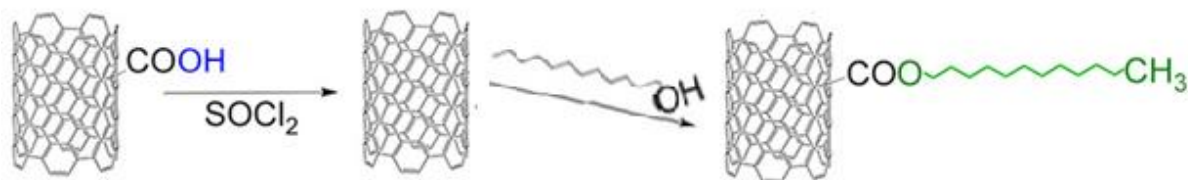
#### 3.1. Modifikacija ugljikovih nanocjevčica (CNT)

Materijali:

Za pripremu funkcionaliziranih nanocjevčica korišteni su sljedeći materijali i reagensi:

- *oksidirane višestjenčane ugljikove nanocjevčice*, MWCNT-COOH (Chengdu Organic Chem. Co., Chinese Academy of Sciences), promjer od 10 do 30 nm, čistoća > 90 %, dužina od 10 do 30  $\mu\text{m}$ , udio COOH skupina 1,55 mas. % (površinska prekrivenost 8-10 mol. %)
- *1-dodekanol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$  (98 %, Acros Organics),  $T_t = 22 - 26 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_v = 260 - 262 \text{ }^\circ\text{C}$ , reagens u reakciji funkcionalizacije
- *tionil-klorid*,  $\text{SOCl}_2$  (99,7 %, Acros Organics),  $T_v = 74 \text{ }^\circ\text{C}$ , reagens u reakciji funkcionalizacije
- *kloroform bezvodni*,  $\text{CHCl}_3$  (Fisher),  $T_v = 61 \text{ }^\circ\text{C}$ , ispiranje funkcionaliziranih nanocjevčice nakon prvog stupnja reakcije
- *kloroform*,  $\text{CHCl}_3$  (99%, Carlo Erba Reagenti),  $T_v = 61 \text{ }^\circ\text{C}$ , ispiranje funkcionaliziranih nanocjevčica nakon reakcije

Industrijski proizvedene nanocjevčice, MWCNT-COOH, modificirale su se reakcijom esterifikacije oksidiranih nanocjevčica i alkohola uz tionil-klorid (slika 31.), odnosno funkcionalna skupina -COOH prevedena je u  $-\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$ .



Slika 31. Esterifikacija oksidiranih nanocjevčica i alkohola uz tionid-klorid

Početni korak modifikacije bilo je MWCNT-COOH (500 mg, 1,55 % mas. MWCNT-COOH) suspendirati u tionil-kloridu,  $\text{SOCl}_2$  (20 ml). Ovako dobivena suspenzija



mješana je na ultrazvučnoj kupelji (40 kHz) 30 min, te zagrijavana na temperaturu refluksa i potom mješana u atmosferi dušika 24 h. Suspenzija je potom podvrgnuta reduciranim tlakom na rotacionom uparivaču, gdje dolazi do uklanjanja neizreagirano $\text{SOCl}_2$  i izolacije (pomoću acil-klorida) funkcionaliziranih MWCNT-COCl nanocjevčica. Ove funkcionalizirane nanocjevčice dodane su u dodekanol, nakon čega je suspenzija zagrijana na temperaturu od 110 °C. Na ovoj temperaturi provedena je reakcija esterifikacije u trajanju od 48 h. Nakon toga, vakuuskom filtracijom uklonjen je suvišni alkohol, zaostali talog se ispiru nekoliko puta metanolom i/ili kloroformom i dobivaju se alkilester funkcionalizirane nanocjevčice: MWCNT-COOR, gdje je u ovom slučaju  $R = -C_{12}H_{25}$ . Potom se talog suši u vakuuskom sušioniku 24 h pri 50 °C.

### 3.2. Priprava nanokompozita s modificiranim CNT

U ovom radu korišteni su:

- Polimerna matrica - polilaktid komercijalnog naziva NatureWorks Polylactide resin, proizvođača NatureWorks, USA, dizajniran za injekcijsko prešanje.
- Punilo [1] - oksidirane višestjenčane ugljikove nanocjevčice, MWCNT-COOH (Chengdu Organic Chem. Co., Chinese Academy of Sciences), promjer od 10 do 30 nm, čistoća > 90 %, dužina od 10 do 30  $\mu\text{m}$ , udio COOH skupina 1,55 mas. % (površinska prekrivenost 8-10 mol. %)
- Punilo [2] - funkcionalizirane ugljikove nanocjevčice, MWCNT-COOC $_{12}H_{25}$  (prethodno pripravljene postupkom opisanim u poglavlju 3.1.)

Postupkom iz taline pripremljeni su uzorci s različitim udjelom punila u polimernoj matrici, te čista polimerna matrica, prema *Tablici 3*.

Tablica 3. Mase polimerne matice i punila u pripravi kompozitnih sustava [1] i [2]

	UZORAK	m (PLA) / g	m (MWCNT) / g
1.	PLA	44	0
2.	PLA + MWCNT - COOH 0,5% mas.	43,78	0,22
3.	PLA + MWCNT - COOH 1% mas.	43,56	0,44
4.	PLA + MWCNT - COOH 2% mas.	43,12	0,88
5.	PLA + MWCNT - COOH 2% mas.	42,68	1,32
6.	PLA + MWCNT - COOH 4% mas.	42,24	1,76
7.	PLA + MWCNT - COOH 5% mas.	41,80	2,22
8.	PLA + MWCNT - COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 0,5% mas.	43,78	0,22
9.	PLA + MWCNT - COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 1% mas.	43,56	0,44
10.	PLA + MWCNT -COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 2% mas.	43,12	0,88
11.	PLA + MWCNT -COO C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 3% mas.	42,68	1,32
12.	PLA + MWCNT - COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 4% mas.	42,24	1,76
13.	PLA + CNT - MWCOOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 5% mas.	41,80	2,22

Polilaktid s različitim udjelima ugljikovih nanocjevčica zamješavao se u Brabender gnjetelici (slika 32.) na temperaturi od 190 °C pri 20 rpm dok sav uzorak nije ubačen i rastaljen. Potom je homogeniziran još 5 min pri 60 rpm, da bi se osigurala dobra dispergiranoost punila.



Slika 32. Brabender gnjetilica<sup>32</sup>

Usitnjeni i ohlađeni kompozitni uzorci iz gnjetilice prešani su u kalupu na laboratorijskoj hidrauličkoj Dake preši (slika 33.). Prešanje je provedeno u ciklusima: predgrijavanje 3 - 4 minute, prešanje 5 minuta pri 190 °C i 25 bara, te naglo hlađenje vodom do 120 °C. Dimenzije dobivenih uzoraka su 100 x 100 x 1 mm.



Slika 33. Hidraulička Dake preša<sup>32</sup>

### **3.3. Karaktercija PLA nanokompozita**

Karakterizacija pripremljenih nanokompozita provedena je pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije, termogravimetrijske analize, pretražne elektronske mikroskopije kidane površine, analize mehaničkih svojstava nanokompozita te određivanjem električne vodljivosti.

#### **3.3.1. Mehanička svojstva**

Univerzalna mehanička kidalica (slika 34.) koristi se za mehanička ispitivanja rastezne čvrstoće, cijepanja, odvajanja, smika, relaksacije i histereze. Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima. Kidalicom se određuju mehaničkih karakteristike uzorka, u područjima istraživanja i razvoja, kontrole kvalitete i kontrole proizvoda.<sup>32</sup>



Slika 34. Univerzalna mehanička kidalica ZWICK/RÖEL UTM 1445

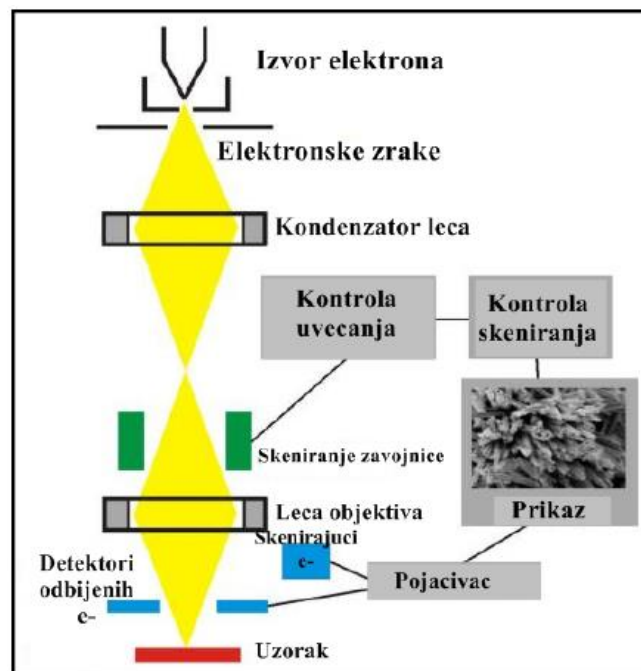
Iz uzoraka dobivenih prešanjem pripravljene su epruvete širine 1 cm i duljine 100 mm te su uneseni podaci temperature i vlažnosti zraka, dimenzija epruveta i osnovni parametri materijala. Epruvete su postavljene u čeljusti kidalice, razmaknute 50 mm, i podvrgnute rastezanju brzinom 1 mm / min.

### **3.3.2. Skenirajući elektronski mikroskop - SEM**

Skenirajući elektronski mikroskop u komercionalnoj upotrebi počeo se pojavljivati sredinom 60-tih godina. Koristi fokusirani snop visokoenergetskih elektrona koji generiraju različite signale na površini krutih uzoraka. Energija elektrona iz snopa u izravnoj je proporciji s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzoraka. Iz elektron-uzorak interakcija proizlaze signali koji daju podatke o kristalnoj strukturi i orijentaciji materijala, kemijskom sastavu te vanjskoj morfologiji. SEM identificira sekundarne elektrone koji se oslobađaju od površine kod prijelaza elektronske zrake po točkama površine vodljivog uzorka smještenog u koloni pod vakuumom. većini slučajeva, podaci se prikupljaju preko selektiranog područja na

površini uzorka. Područja u rasponu od oko 1 cm do 5 mikrona širine mogu biti snimljena u modu skeniranja pomoću konvencionalnih SEM tehnika (uvećanje u rasponu od 20x do oko 30.000 x, prostorne rezolucije od 50 do 100 nm). SEM može obavljati i analize odabranih točaka na pojedinim mjestima uzorka što je osobito korisno u kvalitativnom određivanju kemijskog sastava, kristalne strukture i kristalnog usmjerenja.

SEM se sastoji od elektronske kolone koja stvara snop elektrona, komore za uzorke gdje snop elektrona "pada" na uzorak, detektora koji promatra varijabilnost signala interakcije uzorka-snopa elektrona, te sustava za gledanje koji pretvara signal u vidljivu sliku (slika 35.).

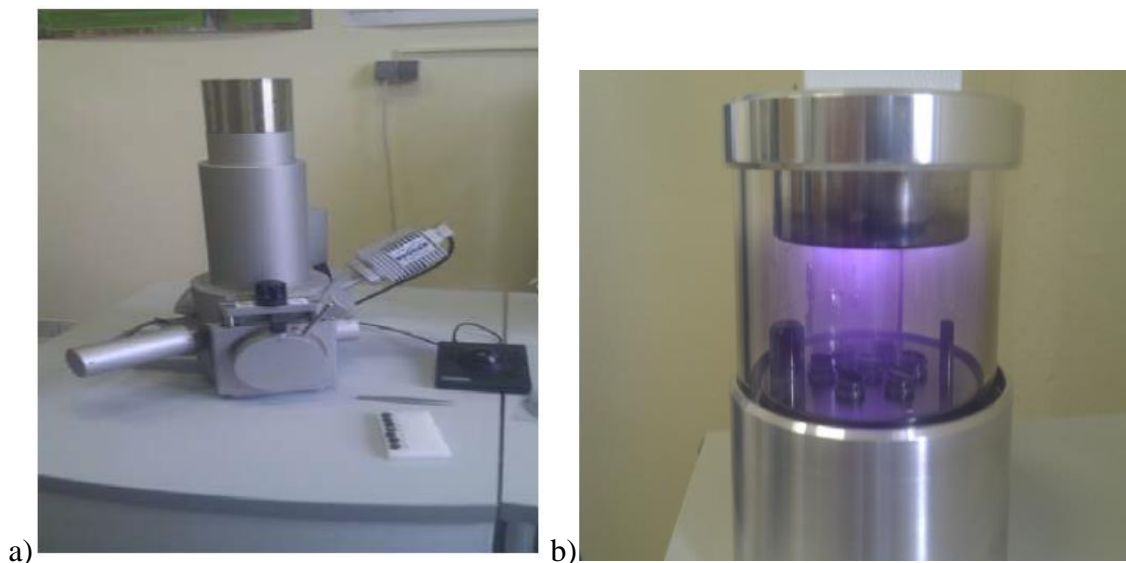


Slika 35. Princip rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa

Komora u kojoj se stvara snop elektrona nalazi se na vrhu kolone. U komori se usmjeravaju elektroni koji se emitiraju s površine elektrode, kroz mali otvor na Wehmheltovom cilindru. Nakon toga elektronski top ubrzava elektrone se čije se energije kreću u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća volti niz kolonu prema uzorku. Elektroni se emitiraju iz elektronskog topa kao divergentna zraka. Skup magnetskih leća i otvora unutar kolone rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenju sliki sjecišta zraka. Blizu samog dna kolone nalazi se set skenirajućih elektromagneta koji na specifičan način reflektiraju zraku prema zadnjoj leći, koja fokusira snop u što manju točku na površini uzorka. Snop elektrona izlazi iz kolone u komoru s uzorcima. U komori se nalazi ploča koja omogućuje manipulaciju uzorkom, vrata, odnosno ladica, koja je ujedno i hermetički

zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzorka, ulazni konektori za umetanje raznih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako predaju energiju, koja se emitira iz uzorka na nekoliko načina. Svako emitiranje znači i potencijalni signal za detektore, koji iz njih mogu kreirati odgovarajuću sliku.

Ispitivanje morfologije pripremljenih uzoraka provedeno je pretražnim elektronskim mikroskopom Tescan VEGA 3 SEM na 10 kV (slika 36.a)). Uzorci su za snimanje pripremljeni tako da je njihova površina prekrivena zlatom/paladijem (slika 36.b)).

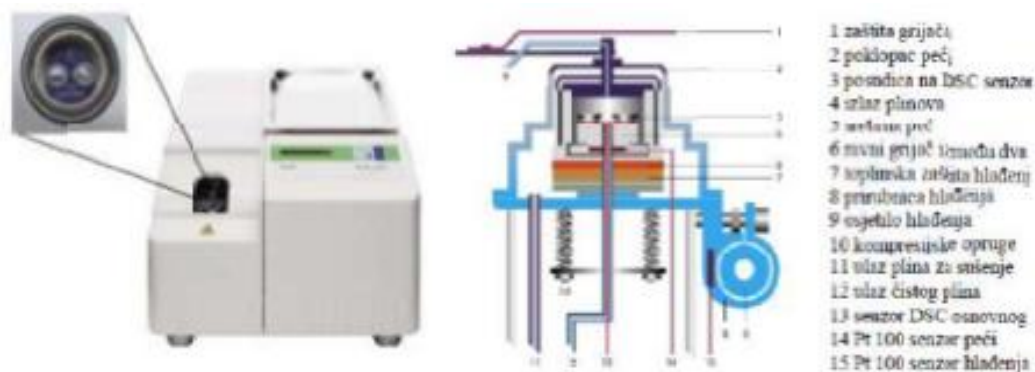


Slika 36. a) SEM uređaj Tescan VEGA 3, b) naparivač kojim se nanosi tanki sloj zlata/paladija

### 3.3.3 Diferencijalna pretražna kalorimetrija - DSC

DSC je toplinska metoda određivanja temperatura i toplinskih tokova faznih i ostalih prijelaza u materijalima, u ovisnosti o vremenu i temperaturi. Mjerenja daju kvalitativnu i kvantitativnu informaciju o fizikalnim i kemijskim procesima, endotermne ili egzotermne efekte, te promjene toplinskog kapaciteta. Istraživati se mogu taljenje, staklasti prijelaz, kristalizacija, oksidacijska stabilnost, kinetika, čistoća, specifični toplinski kapacitet.<sup>32</sup> Ova tehnika se temelji na mjerenju razlike temperatura između prazne posudice i posudice s uzorkom pri odabranom temperaturnom režimu, a kao rezultat dobivaju se promjene u uzorku uzrokovane povećanjem temperature.

Tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije ispitivana su toplinska svojstva čiste polimerne matrice i pripremljenih kompozitnih materijala. Ispitivanja se provodilo na instrumentu DSC 823 Mettler Toledo (slika 37.).



Slika 37. Diferencijalni pretražni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823e

Ekperimentalna analiza čistog PLA i PLA kompozita provedena je konstantnoj struji dušika od  $50 \text{ mL min}^{-1}$  prema sljedećem režimu:

1. Zagrijavanje  $25 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$  brzinom od  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$
2. Izotermna stabilizacija sustava na  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 min
3. Hlađenje  $200 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$  brzinom od  $100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$
4. Izotermna stabilizacija sustava na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 min
5. Zagrijavanje  $25 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$  brzinom od  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$
6. Stabilizacija sustava na  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 min
7. Hlađenje  $200 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$  brzinom od  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

U koracima 1. do 3. izbrisana je toplinska povijest uzoraka uzrokovana nekontroliranom brzinom hlađenja tijekom prešanja u hidrauličkoj preši. U koraku 3. provedeno je brzo hlađenje da bi se spriječila kristalizacija materijala. Toplinska svojstva uzoraka određivana su u koraku 5.

### 3.3.4. Termogravimetrijska analiza - TGA

Termogravimetrijska analiza tehnika je ispitivanja toplinske stabilnosti kontinuiranim mjerenjem promjene mase uzorka u funkciji vremena ili promjene temperature, u svrhu određivanja početka i kraja toplinske razgradnje.<sup>32</sup> Mjerenja se mogu provoditi *izotermno* (uzorak se izlaže konstantnoj temperaturi i prate se promjene mase u vremenu) i *neizotermno* (uzorak se zagrijava stalnom brzinom do konačne temperature). Također se mogu provoditi u inertnoj atmosferi dušika (sprječava oksidaciju i neželjene reakcije) ili u struji kisika (oponašanje procesa u prirodnom okruženju). Dobivaju se mjerni podaci gubitka mase uzorka

uslijed razgradnje materijala (u ovisnosti o temperaturi ili vremenu), a prikazuju se termogramima. Iz termograma se određuje ( $T_{95}$ ) 5 % mas. razgradnje uzorka, te temperatura maksimalne brzine gubitka mase ( $T_{max}$ ).

Ovom tehnikom ispitivana je toplinska stabilnost PLA matrice i pripremljenih kompozita na uređaju TA Instruments Q 500 (slika 38.). Uređaj se sastoji od visoko precizne vage i električne peći s termoparom koji mjeri i kontrolira temperaturu.



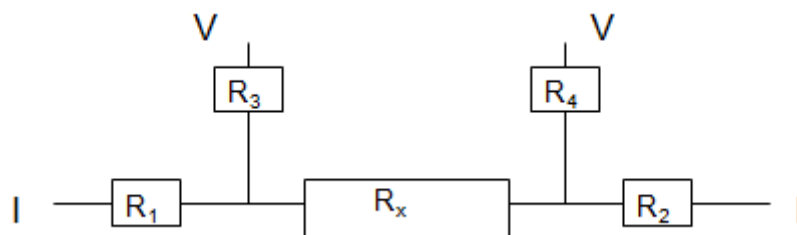
Slika 38. Termogravimetar TA Instruments Q 500

U ovom radu korištena je neizotermna termogravimetrija, odnosno praćena je promjena mase uzorka tijekom povećanja temperature. Mjerenje je provedeno zagrijavanjem do  $600^{\circ}\text{C}$  brzinom od  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  u konstantnoj struji dušika od  $60\text{ ml min}^{-1}$ . Kao početak razgradnje označava se vrijednost 1 % - tnog gubitka mase uzorka. Rezultati dobiveni termogravimetrijskom analizom prikazani su krivuljama promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi, te deriviranim termogravimetrijskih krivulja koje prikazuju ovisnost brzine promjene mase o temperaturi.

### 3.3.5. Električna vodljivost

Električna vodljivost mjerena je metodom četiri kontakta (slika 39. i slika 40.). Kroz vanjske točke kontakta puštana je struja različitih jakosti, a na unutarnjim točkama kontakta mjerena je pad napona uzrokovan materijalom. Jakosti struje koje su korištene su od  $0,01\text{ mA}$  do  $10\text{ mA}$  ovisno o mjerenom nanokompozitu.





Slika 39. Metoda četiri kontakta<sup>33</sup>



a)



b)

Slika 40. a) Instrument za puštanje struje određene jakosti, b) voltametar i električni krug na uzorku, spajan prema metodi četiri kontakta (slika 34.)

Vrijednosti otpora za svaki nanokompozit dobivene su iz vrijednosti pada napona i narinute struje preko Ohmovog zakona:

$$I = \frac{U}{R} \quad (3)$$

Da bi se uzele u obzir i dimenzije uzoraka, te da bi vrijednosti bile usporedive, određuje se specifična otpornost uzoraka  $\rho$  ( $\Omega$  cm) prema jednadžbi :

$$\rho = \frac{R \times A}{l} \quad (4)$$

gdje je A poprečni presjek uzorka, a l udaljenost među mjerenim točkama.<sup>33</sup>

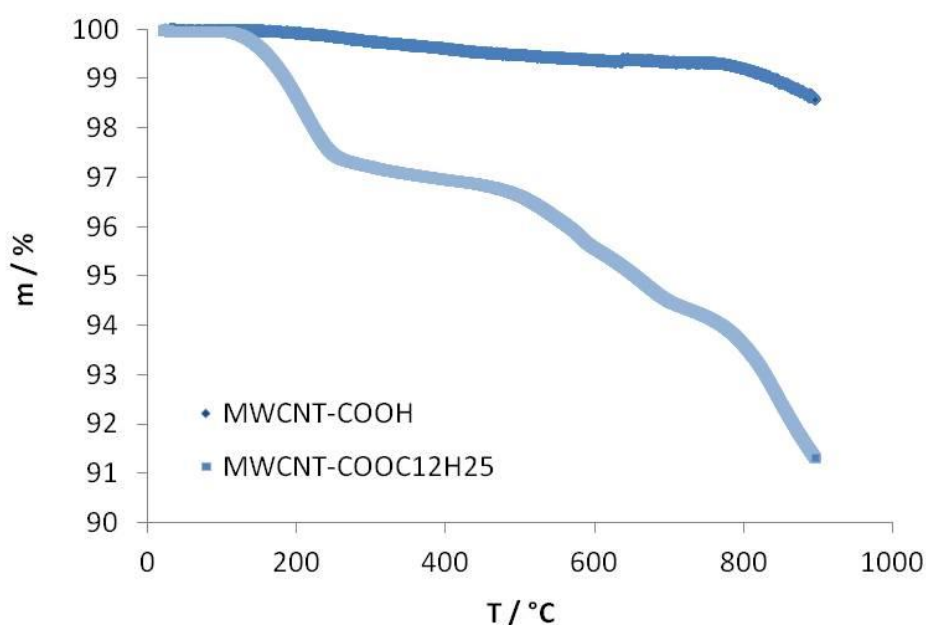
Specifična vodljivost  $\sigma$  ( $S$  cm<sup>-1</sup>) određena je prema jednadžbi

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Karakterizacija modificiranih punila

Kako bi se istražio utjecaj skupina graftiranih na površinu MWCNT na strukturu i svojstva PLA matrice u okviru ovog rada provedena je reakcijom esterifikacija daljnja modifikacija komercijalnog uzorka MWCNT-COOH s 1-dodekanolom kako je opisano u eksperimentalnom dijelu. Da bi se ispitala učinkovitost postupka modifikacije provedena je termogravimetrijska analiza uzoraka MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> u struji dušika, a rezultati su prikazani na slici 41.



Slika 41. TG krivulja razgradnje čestica punila MWCNT-COOH i MWCNT- COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

U skladu s literaturom<sup>34</sup> analiziran je gubitak mase na 500 °C koji je pripisan masi funkcionalnih skupina koje su graftirane na površinu MWCNT. Pri tome je uzeto u obzir da su čiste MWCNT stabilne na temperaturama do 500 °C.

U ranijim istraživanjima<sup>34</sup> za čiste ugljikove nanocjevčice gubitak mase na 500 °C iznosio je 0,2 %. U ovom radu gubitak mase pri 500 °C za MWCNT-COOH čestice iznosi oko 0,5 %, dok za MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> iznosi 3,40 %. Razlika između gubitka mase pripisuje se većoj masi -COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> skupine od -COOH skupine koje se razgrađuju do temperature 500 °C. Iz

navedenog se može zaključiti da je reakcijom esterifikacije na površini MWCNT skupina –COOH uspješno zamijenjena –COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> skupinom.

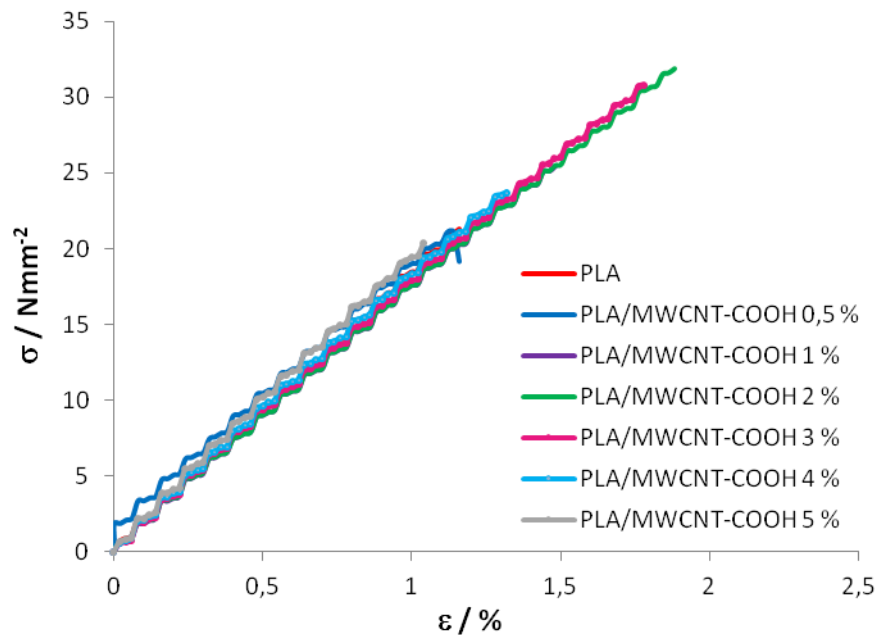
#### 4.2. Mehanička svojstva PLA nanokompozita

Mehanička svojstva polimernih nanokompozita određivana su testom jednoosnog istezanja, kako bi se istražio utjecaj dodataka različito funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica na ponašanje materijala pod djelovanjem vanjske sile. Eksperiment se provodio na mehaničkoj kidalici, kako je opisano u eksperimentalnom dijelu rada, potom su iz krivulja naprezanje - istezanje (slike 42. i 43.) dobivene karakteristične vrijednosti modula E, prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja, te rada kidanja W, a dobiveni rezultati prikazani su u *tablici 4*.

*Tablica 4.* Karakteristične vrijednosti testa jednoosnog istezanja za nanokompozite PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

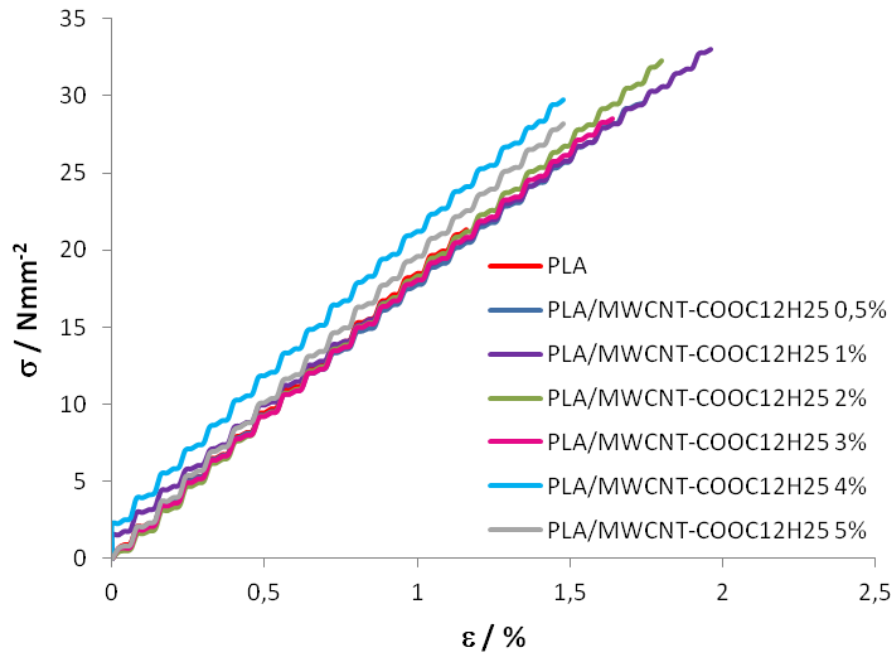
Uzorak	A, mm <sup>2</sup>	E, N mm <sup>2</sup>	$\sigma_b$ , N mm <sup>2</sup>	$\epsilon_b$ , %	W, N m
<b>PLA</b>	8,44	2022,0	22,46	1,24	0,06
<b>PLA + MWCNT-COOH 0,5 %</b>	8,48	1960,8	20,56	1,17	0,06
<b>PLA + MWCNT-COOH 1 %</b>	8,60	1898,3	25,04	1,49	0,08
<b>PLA + MWCNT-COOH 2 %</b>	8,70	1977,8	32,38	1,85	0,14
<b>PLA + MWCNT-COOH 3 %</b>	8,36	2127,4	28,31	1,58	0,1
<b>PLA + MWCNT-COOH 4%</b>	8,36	2221,5	27,12	1,45	0,09
<b>PLA + MWCNT-COOH 5 %</b>	8,12	2300,4	21,29	1,07	0,05
<b>PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 0,5%</b>	8,31	2099,5	30,09	1,71	0,11
<b>PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 1 %</b>	8,22	1987,5	32,01	1,88	0,13
<b>PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 2 %</b>	8,10	2084,7	31,85	1,73	0,12
<b>PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 3 %</b>	9,05	2055,3	25,98	1,48	0,10
<b>PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 4 %</b>	8,27	2152,1	26,77	1,46	0,09
<b>PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 5 %</b>	8,25	2293,7	26,43	1,35	0,08

Iz slike 42. vidljiva je ovisnost napreznja o istezanju za PLA/MWCNT-COOH nanokompozite. Najveće produljenje ima sustav s 2 % mas. punila. Sve krivulje pokazuju kruti lom, s maksimalnim istezanjem od 2 %, što je u skladu s rezultatima za krutu polimernu PLA matricu. Ovakva svojstva visoke vrijednosti prekidne čvrstoće, ali niskog prekidnog istezanja pokazuju kruti i kruti polimeri te jako umreženi polimeri.



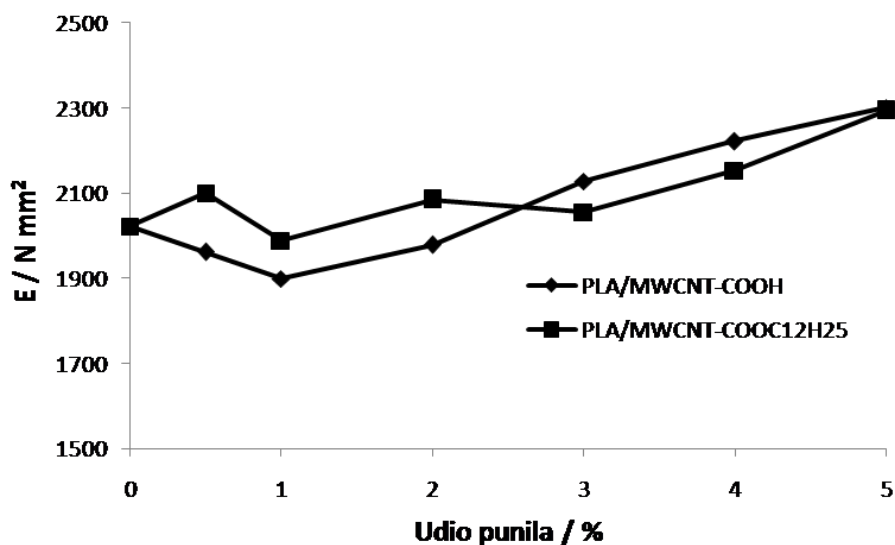
Slika 42. Ovisnost napreznja o istezanju za nanokompozite s matricom PLA i MWCNT-COOH punilima u različitim udjelima

Isti trend pokazuju i nanokompoziti s MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punilom. Sve krivulje (Slika 43.) su linearne do loma, koji je za ove sustave između 1,5 i 2 % produljenja. Najveće produljenje vidljivo je kod dodatka 1 % mas. punila.



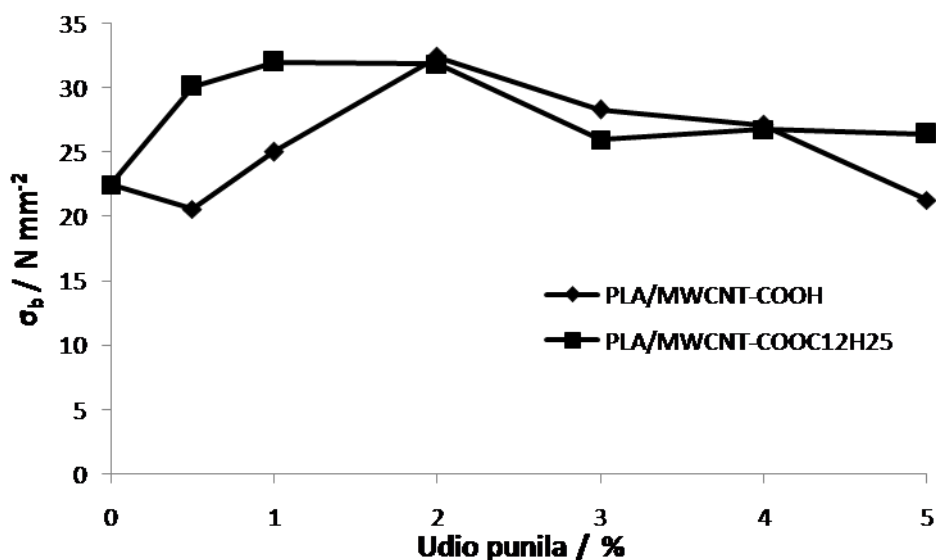
Slika 43. Ovisnost naprežanja o istežanju za nanokompozite PLA i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punila u različitim udjelima

Vrijednosti modula elastičnosti, E, karakteristične su za mala naprežanja. Na slici 44. prikazane su vrijednosti modula za obje skupine istraživanih nanokompozita. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da porastom masenog udjela punila modul nanokompozita s obje vrste funkcionaliziranih nanocjevčica raste, što se može pripisati doprinosu ugljikovih nanocjevčica koje imaju vrlo visok modul elastičnosti. Dobiveni rezultati upućuju da sustavi do 2 % mas. MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> imaju nešto više vrijednosti modula od sustava s MWCNT-COOH.



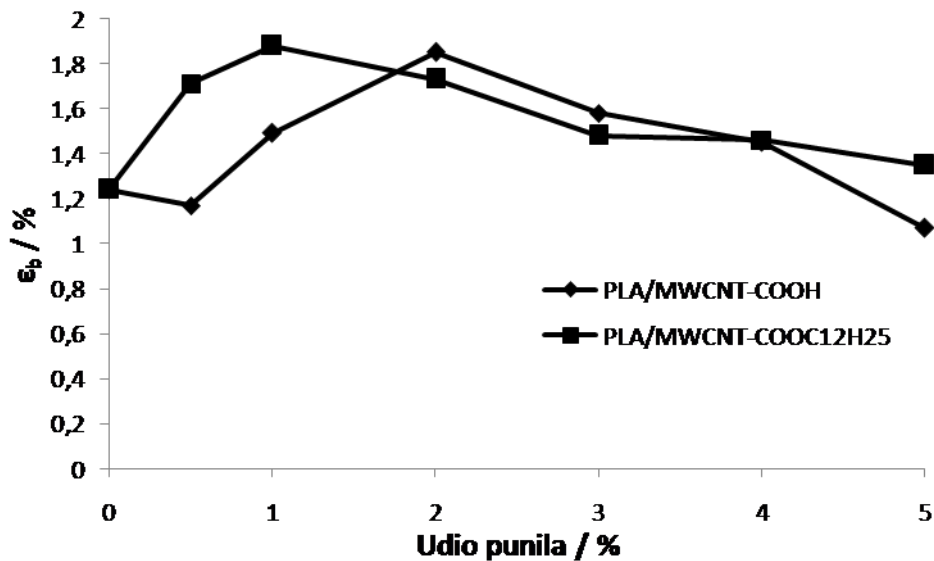
Slika 44. Ovisnost modula o udjelu punila za PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> nanokompozite

Na slici 45. prikazana je ovisnost prekidne čvrstoće o udjelu punila u PLA nanokompozitima. PLA ima vrijednosti prekidne čvrstoće (oko 22 N m<sup>2</sup>), a za očekivati je da dodatkom punila prekidna čvrstoća ostaje ista ili se smanjuje, budući da punila predstavljaju mjesta koncentracije naprezanja pri djelovanju vanjske sile. Iz eksperimentalnih podataka vidljivo je da dodatkom manjih udjela (do 2 % mas.) obje vrste ugljikovih nanocjevčica dolazi do znatnog povećanja prekidne čvrstoće za oko 10 N mm<sup>-2</sup>, nakon čega se prekidna čvrstoća dalje snižava. Sniženje prekidne čvrstoće pri većim udjelima može se pripisati agregaciji ugljikovih nanocjevčica. Također se uočava da pri udjelima manjim od 2 % mas. sustavi s MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> imaju više vrijednosti prekidne čvrstoće.



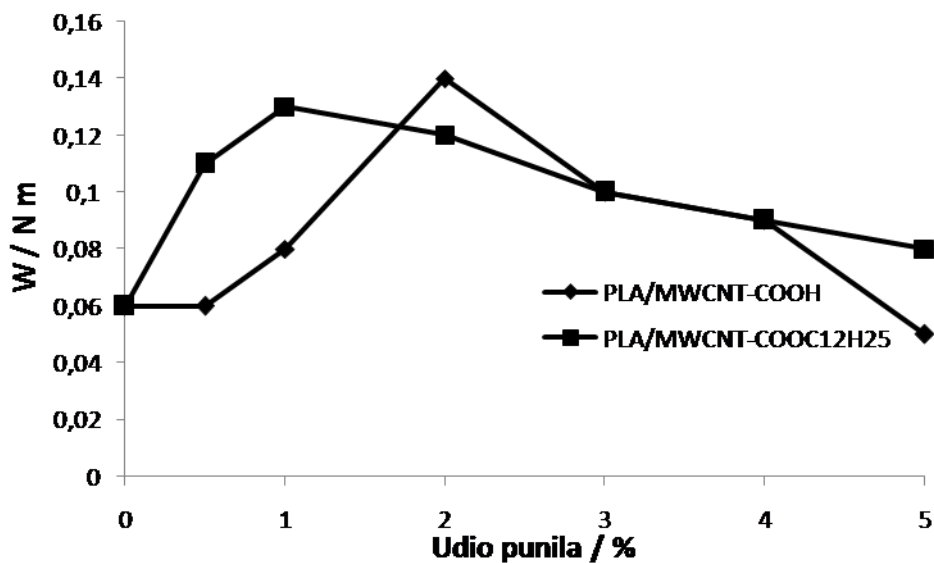
Slika 45. Ovisnost prekidne čvrstoće o udjelu punila za PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> nanokompozite

Iz grafičkog prikaza prekidnog istezanja (slika 46.) vidljivo je da se vrijednosti povećavaju dodatkom do 2 % mas. MWCNT-COOH, odnosno do 1 % mas. MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> te da daljnje povećanje količine ovih punila u sustavu uzrokuje sniženje prekidnog istezanja.



Slika 46. Ovisnost prekidnog istezanja o udjelu punila za PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> nanokompozite

Rad kidanja  $W$  odgovara površini ispod krivulje naprezanje – istezanje, odnosno ovisi o obliku krivulje kao i o prekidnom naprezanju i istezanju, a proporcionalan je žilavosti materijala. Vrijednosti rada kidanja za istraživane sustave prikazane su na slici 47. Da bi došlo do krtoeg loma čiste PLA matrice potrebno je uložiti rad od 0,06 N m. Obzirom da se dodatkom funkcionaliziranih punila ne mijenja oblik krivulje naprezanje – istezanje, vidljivo je da promjene rada kidanja imaju sličnu ovisnost o masenom udjelu punila, kao i prethodno analizirane vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja.



Slika 47. Ovisnost rada kidanja o udjelu punila za PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> nanokompozite

Generalno, na osnovi dobivenih rezultata testom jednoosnog istezanja može se zaključiti da prekidna čvrstoće i istezanje te rad kidanja za oba istraživana sustava rastu u sustavima s manjim količinama punila (do 2 % mas.) nakon čega daljnjim povećanjem udjela dolazi do sniženja ovih vrijednosti. Dobiveni rezultati mogu se objasniti činjenicom da povećanjem količine punila jače dolazi do izražaja agregacija punila. Pri djelovanju vanjske sile agregati punila predstavljaju mjesta velike koncentracije naprezanja uslijed čega dolazi do inicijacije popuštanja i kidanja materijala pri nižim vrijednostima naprezanja. Dobiveni rezultati upućuju da je sa stanovišta mehaničkih svojstava optimalna količina funkcionaliziranih nanocjevčica 2 % mas.

Rezultati također upućuju da sustavi (do 2 % mas.) s ugljikovim nanocjevčicama funkcionaliziranim dugim alkilnim lancima (PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) imaju nešto bolja svojstva od sustava s MWCNT-COOH. Slični rezultati dobiveni ranijim istraživanjima<sup>33</sup> objašnjeni su utjecajem dugih alkilnih lanaca na bolju dispergiranost MWCNT u PLA matrici, što u konačnici utječe na bolja svojstva nanokompozita. Kako bi se dalje istražio utjecaj modifikacije na dispergiranost punila te na mehanička svojstva površina kidanja odabranih uzoraka analizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom.

#### **4.3. Mehanizam kidanja PLA nanokompozita**

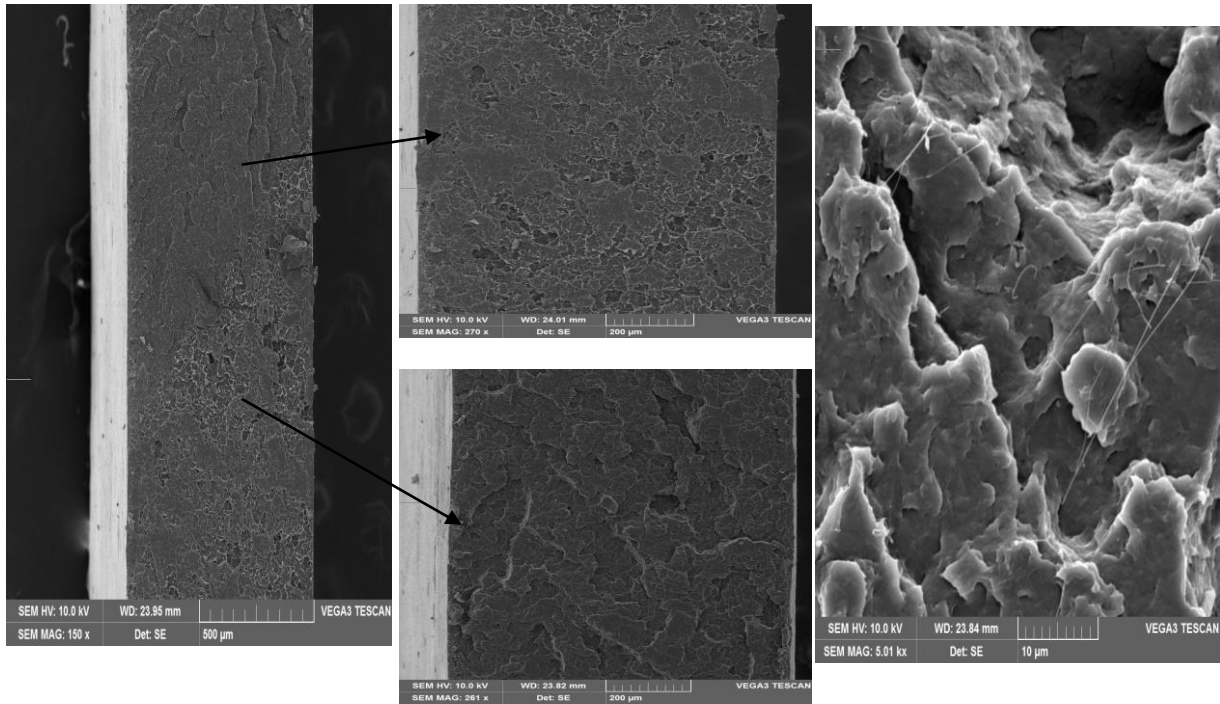
Brojna su istraživanja raspodijeljenosti i dispergiranosti nanopunila u polimernim matricama, budući da morfologija nanokompozita znatno utječe na mehanizam popuštanja.

U prethodnim istraživanjima<sup>5</sup> PLA/OR nanokompozita, kao što je spomenuto u poglavlju 2.2.3. *Mehanička svojstva*, dodatak OR punila u PLA matricu mijenja mehanizam loma PLA. PLA je termoplast koji puca krtim lomom, a dodatkom OR punila nanokompozit puca duktilnim lomom (slika 16.). U drugom istraživanju<sup>14</sup> PLA/MWCNT nanokompozita iz SEM mikrografija vidljivi su znakovi loše adhezije između punila i PLA matrice. Rezultati pokazuju da u sustavu PLA/MWCNT s dodatkom 2 % mas. punila dolazi do loma mehanizmom „mača i korice“ (prikazan na slici 15.).

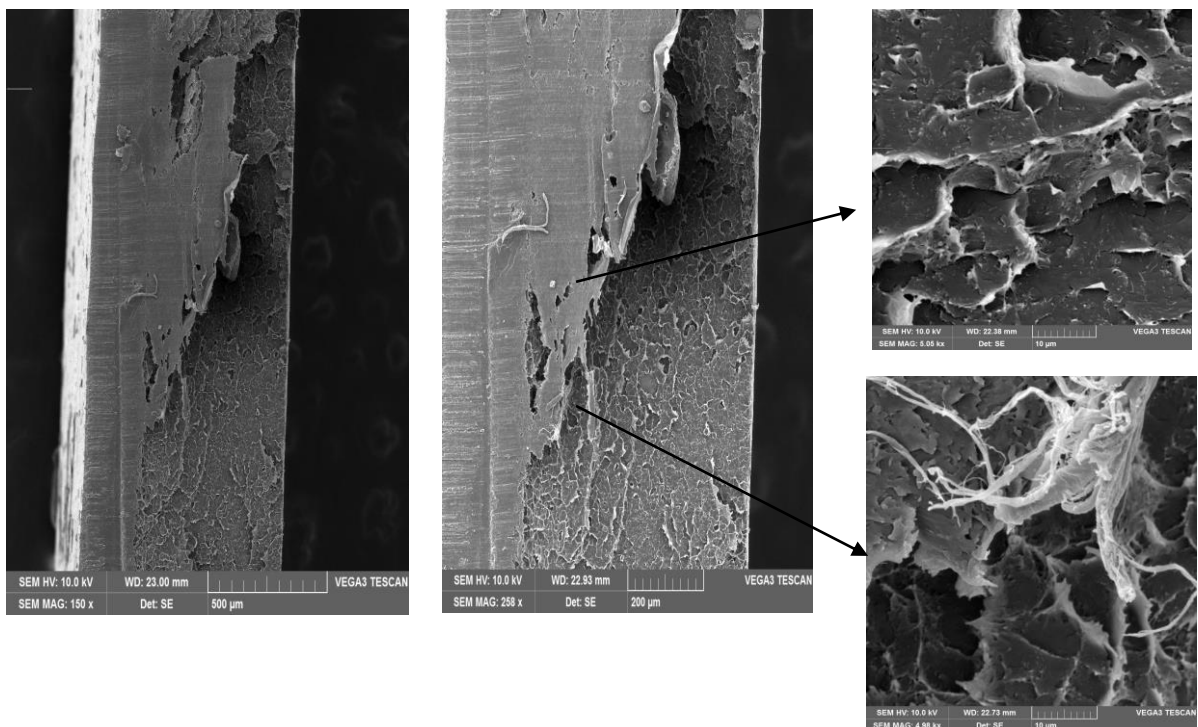
U ovom radu istraživan je utjecaj dodatka funkcionaliziranih MWCNT na mehanizam popuštanja, te njihova raspodijeljenost i dispergiranost. Istraživanje se provodilo pretražnom elektronskom mikroskopijom. Mikrografije površine kidanja nakon testa jednoosnog istezanja uzoraka s 1 i 5 % mas. punila pri povećanjima od 126x, 270x te 5000x prikazane su na slici 48.



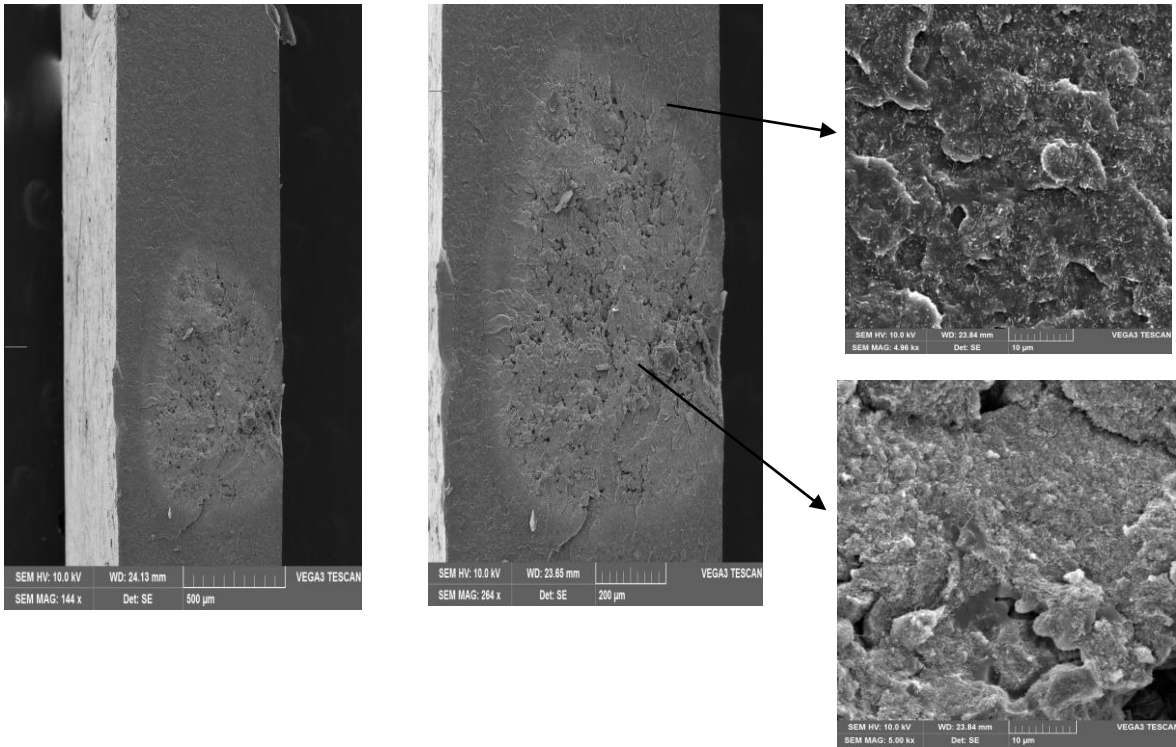
**a) PLA**



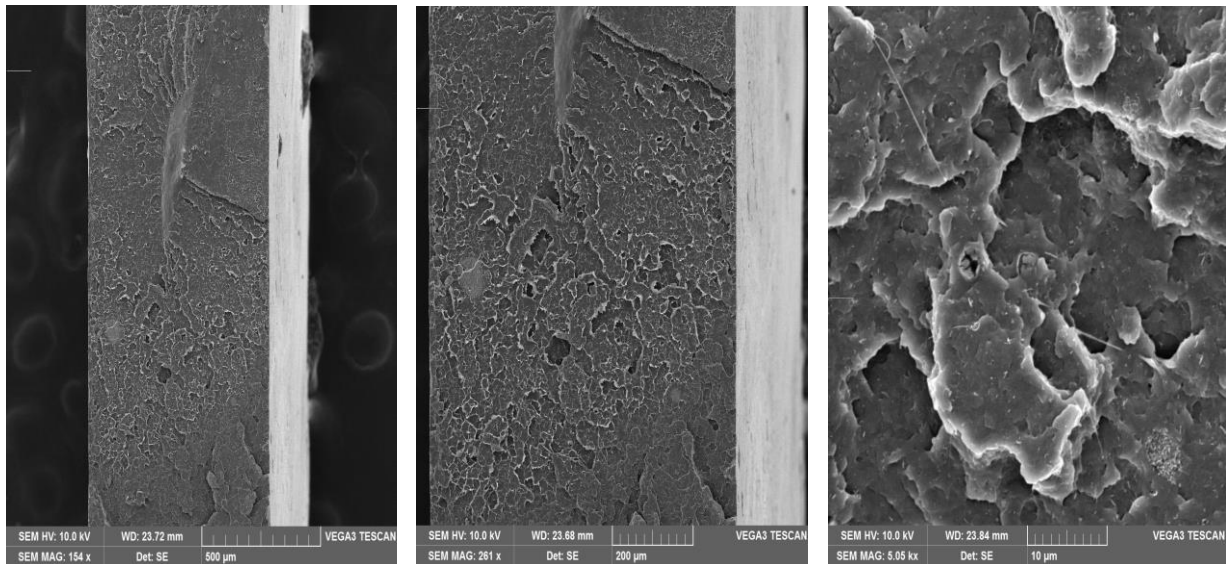
**b) PLA/MWCNT-COOH 1%**



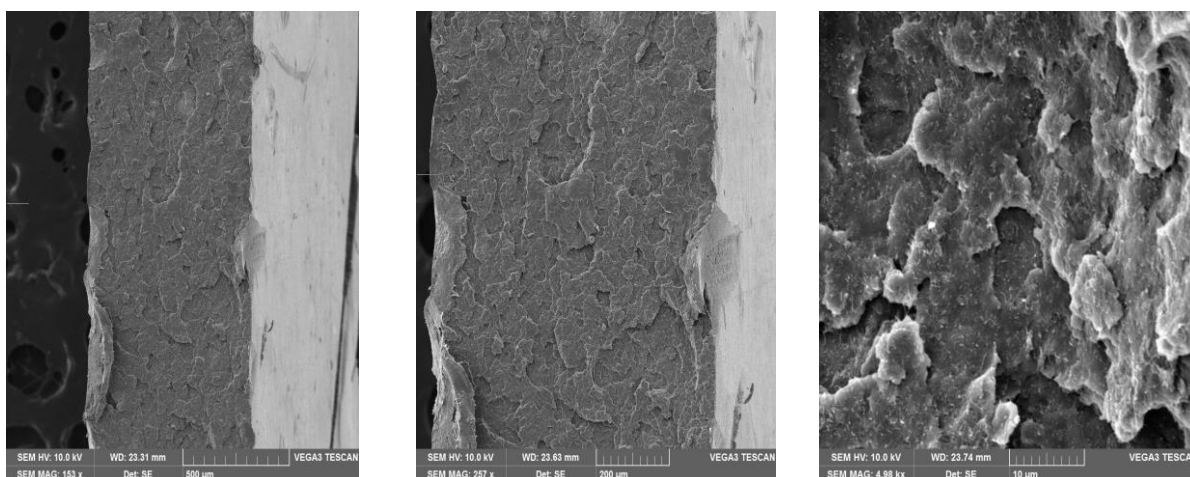
**c) PLA/MWCNT-COOH 5%**



**d) PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 1%**



e) PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 5%



Slika 48. SEM mikrografije površine loma pri povećanjima od 125x (prvi stupac), 270x (drugi stupac) i 5000x (treći stupac) za

- a) PLA, b) PLA/MWCNT-COOH 1%, c) PLA/MWCNT-COOH 5%,  
d) PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 1%, e) PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 5%

Na mikrografijama za PLA matricu vidljive su duge mikronske linije koje su indicacija širenja pukotina nastalih djelovanjem vanjske sile u testu jednoosnog istezanja. Ovakav izgled površine loma karakterističan je za PLA matricu koja je na sobnoj temperaturi ispod temperature staklišta te stoga popušta mehanizmom krtog loma. Pri povećanju od 5000x vidljivo je nastajanje niti. Nastajanje niti kod PLA polimernog materijala vidljivo je i u prethodnim istraživanjima<sup>5</sup> no nije ponuđeno objašnjenje za njihov nastanak.

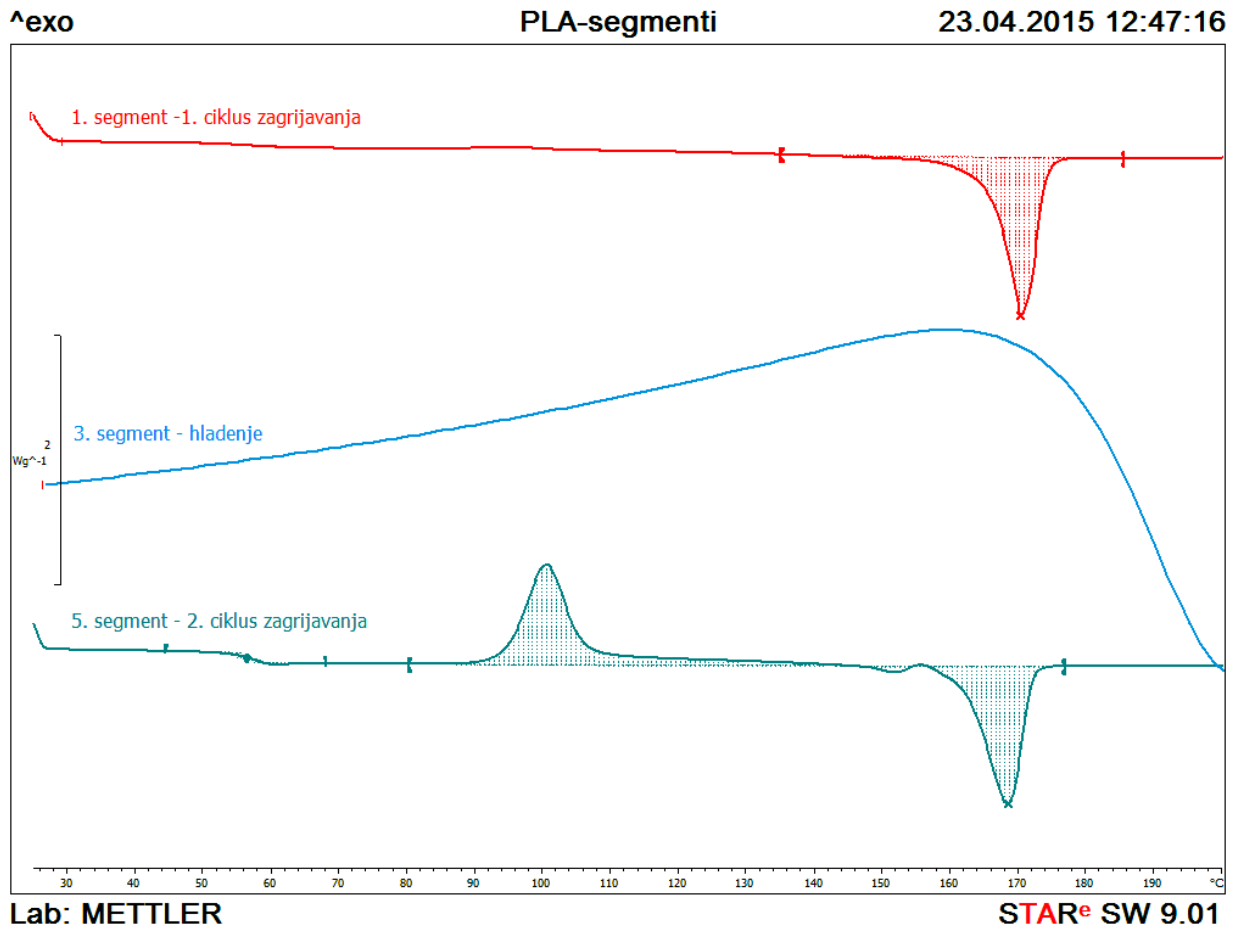
Mikrografije nanokompozitnih sustava s MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punilima pokazuju također krti lom što upućuje da dodatak ovih punila, za razliku od organski modificiranog rektorita<sup>5</sup> ne mijenjaju mehanizam popuštanja PLA matrice. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima prekidnog istezanja (slika 46) prema kojim se ova vrijednost znatno ne mijenja dodatkom MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punila.

Na površini kidanja nanokompozita s 5 % mas MWCNT-COOH punila vidljivo je veliko područje u kojem je koncentrirano ovo punilo, dok analizom površine kidanja PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> takva područja nisu uočena. Stoga se može zaključiti sa je punilo MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> bolje raspodijeljeno u PLA matrici, a razlog tome su dugi hidrofobni -COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> lanci graftirani na površinu MWCNT.

#### 4.4. Toplinska svojstva PLA nanokompozita

Toplinska svojstva PLA matrice i PLA/mod-MWCNT nanokompozita istraživana su metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije u neizoternim uvjetima.

Na Slici 49. prikazan je termogram čiste matrice polilaktida, analiziran po koracima opisanim u eksperimentalnom dijelu rada.



Slika 49. DSC termogram čiste polilaktidne matrice

1. ciklus zagrijavanja - crveno, 3. ciklus hlađenja - plavo, 5. ciklus zagrijavanja - zeleno

Iako su ranija istraživanja pokazala da tijekom zagrijavanja u prvom ciklusu može doći do kristalizacije PLA na krivulji je vidljiv samo pik endotermni taljenja materijala. Očito je da je do procesa kristalizacije PLA matrice došlo u fazi sporog hlađenja tijekom prešanja, što potvrđuje da toplinska svojstva u prvom ciklusu zagrijavanja ovise o prethodnoj toplinskoj povijesti uzorka.

U 3. segmentu prikazana je krivulja hlađenja, dobivena nakon drugog segmenta izotermne stabilizacije na 200 °. Brzina hlađenja je velika, 100 °C min<sup>-1</sup>, kako bi se izbjegla kristalizacija

materijala. Na krivulji hlađenja nisu vidljivi egzotermni pikovi kristalizacije, dakle PLA na kraju ovog segmenta ima potpuno amorfnu strukturu.

Na krivulji 2 ciklusa zagrijavanja nakon staklišta vidljiv je pik hladne kristalizacije, potom dva mala pika, jedan endotermni i jedan egzotermni te zatim veliki endotermni pik taljenja. U ovom ciklusu makromolekule se nalaze u stabilnoj konformaciji, koja je postignuta prethodnim ciklusom zagrijavanja i naglog hlađenja. Staklasti prijelaz iznosi 54,04 °C bez relaksacije, što potvrđuje stabilnu konformaciju. Potom slijedi pik hladne kristalizacije na 100,55 °C, pik taljenja na 151,76 °C, te pik kristalizacije na 155, 60 °C. Glavno taljenje materijala predstavlja najveći endotermni pik na 168,61 °C.

Višestruki pikovi nakon hladne kristalizacije polilaktida mogu se objasniti pomoću dva pristupa.

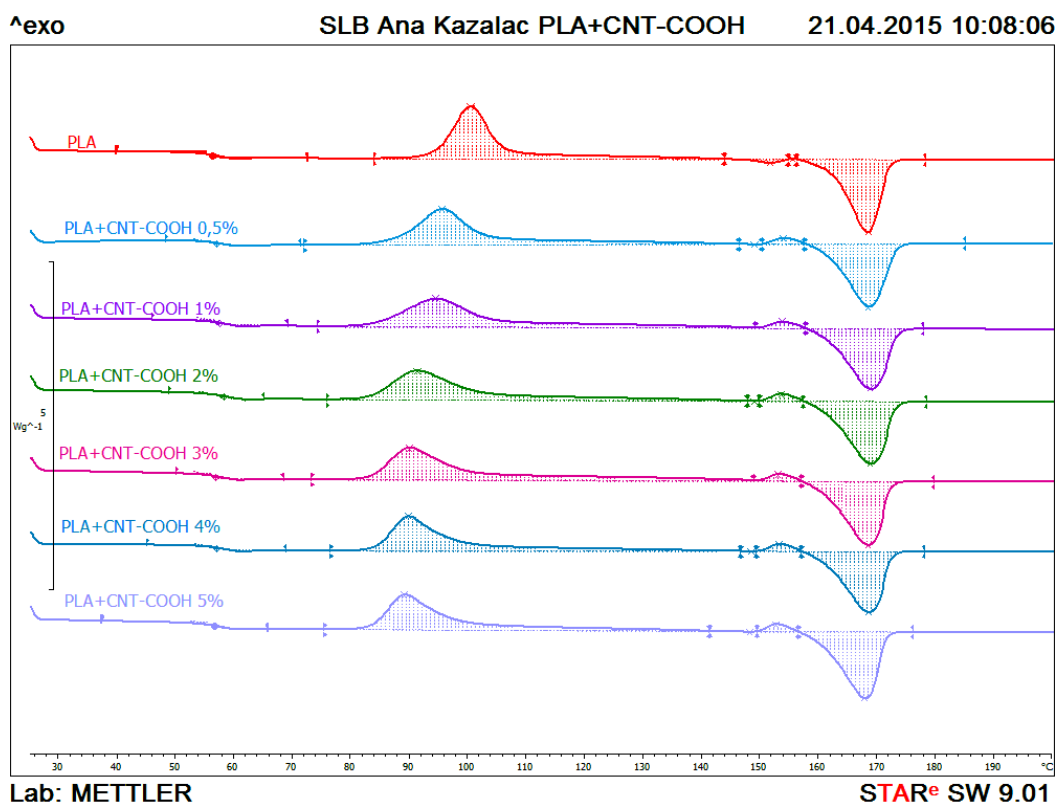
Prvi pristupom višestruki pikovi tijekom zagrijavanja mogu se objasniti modelom taljenja - rekristalizacije. Povećanjem temperature, prema ovom modelu, mali i nesavršeni kristali mijenjaju se u stabilnije kristale. Dakle, taljenje i rekristalizacija odvijaju se istovremeno, a pojava pikova je posljedica veće brzine taljenja od brzine rekristalizacije (endotermni pik), odnosno veće brzine rekristalizacije od brzine taljenja (egzotermni pik).<sup>35</sup>

Drugi pristup uključuje razmatranja da su dvostruki pikovi taljenja povezani s različitim kristalnim strukturama polilaktida. Polilaktid formira kristalni  $\alpha$ -oblik (pseudo - ortombski ili trigonalni) i  $\beta$ -oblik (ortombski ili trigonalni). Spiralna konformacija lanca je u obje strukture podjednake energije,  $\alpha$ -oblik se tali pri višoj temperaturi od  $\beta$ -oblika, te je polimorfan za razliku od  $\beta$ -oblika kojeg se opisuje kao nesavršenu kristalnu strukturu. No glavni razlog postojanja dvije različite kristalne strukture, odnosno dva endotermna pika, pripisuje se različitom pakiranju  $\alpha$  i  $\beta$ -oblika.<sup>36</sup>

Utjecaj ugljikovih nanocjevčica s različitim funkcionalnim skupinama na toplinska svojstva PLA matrice istraživana je metodom koja je opisana u eksperimentalnom dijelu. Usporedba uzoraka provedena je na temelju rezultata drugog ciklusa zagrijavanja čiste polimerne matrice i polimernih nanokompozita (MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), kako bi se isključio utjecaj toplinske povijesti uzorka tijekom prešanja. DSC termogrami dobiveni mjerenjima uzoraka PLA matrice i PLA/MWCNT-COOH nanokompozita prikazani su na slici 50., a vrijednosti staklišta, te entalpija i temperatura pikova prikazani su u *Tablici 5*. DSC termogrami dobiveni mjerenjima uzoraka PLA matrice i PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> nanokompozita prikazani su na slici 51., a vrijednosti staklišta, te entalpija i temperatura pikova prikazani su u *Tablici 6*.

U ranijim istraživanjima<sup>18</sup> proučavana su toplinska svojstva PLA-MWCNT nanokompozita. Dodatkom različitih udjela ugljikovih nanocjevčica ne dolazi do znatnog mijenjanja temperature staklastog prijelaza, iz čega se može zaključiti da fleksibilnost PLA lanca ostaje nepromijenjena dodatkom MWCNT. Kod drugog istraživanja<sup>37</sup> kompozita PLA-g-AA/MWCNT-OH utvrđena je znatna razlika u temperaturama staklišta, oko 11 °C. Razlog povišenja temperature staklišta PLA-g-AA/MWCNT-OH kompozita je uspostavljanje kemijskih veza između hidroksilnih skupina MWCNT-OH s karboksilnim skupinama PLA-g-AA kopolimera.

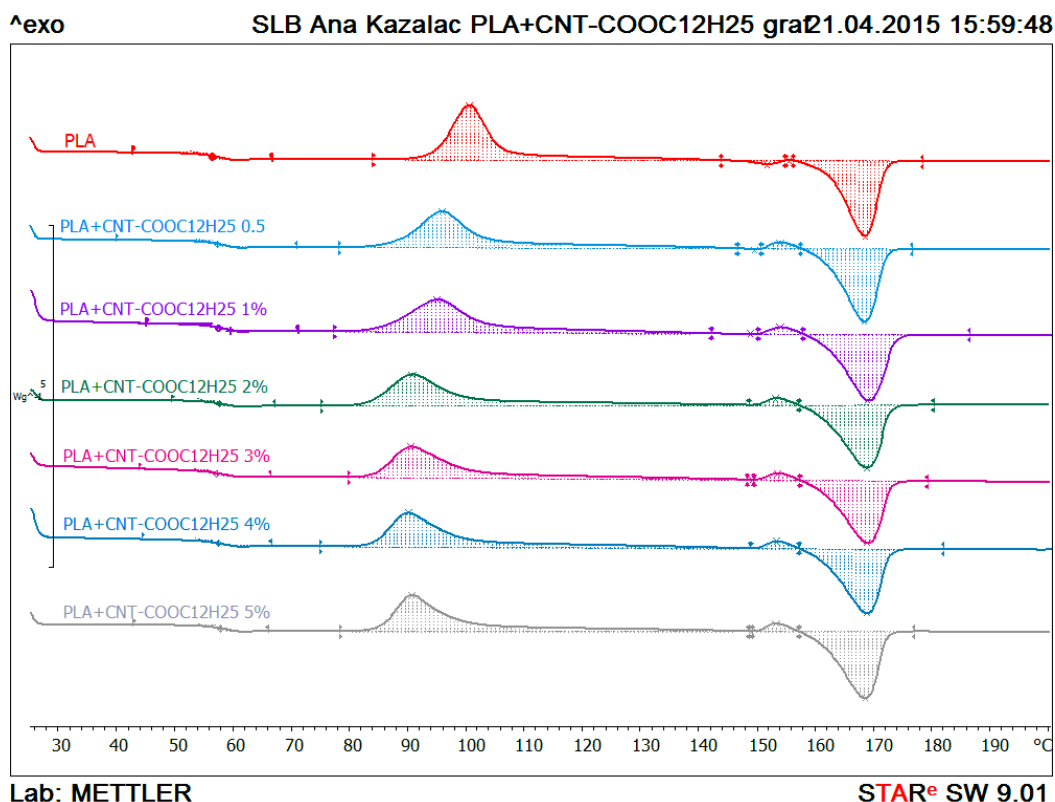
Rezultati staklišta u ovim istraživanjima pokazuju da PLA matrica ima najniže staklište, te da dodatak obje vrste punila (MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) u ispitivanom rasponu koncentracija neznatno povećava staklište za maksimalno 1,5 °C. S obzirom na dobivene rezultate može se zaključiti da dodatak ovih punila ne mijenja značajno fleksibilnost PLA lanaca.



Slika 50. DSC termogrami drugog ciklusa zagrijavanja uzorka čiste matrice i PLA/MWCNT-COOH nanokompozita s različitim udjelima punila

Tablica 5. Podaci mjerenja drugog ciklusa zagrijavanja uzorka čiste matrice i PLA/MWCNT-COOH nanokompozita s različitim udjelima punila

UZORAK	T <sub>g</sub> , °C	1. pik egzo		2. pik endo		3. pik egzo		4. pik endo	
		T, °C	ΔH <sub>cc</sub> , J g <sup>-1</sup>	T, °C	ΔH <sub>m</sub> , J g <sup>-1</sup>	T, °C	ΔH <sub>cc</sub> , J g <sup>-1</sup>	T, °C	ΔH <sub>m</sub> , J g <sup>-1</sup>
PLA	54,0	100,6	45,12	151,8	1,59	155,6	24,22 *10 <sup>-3</sup>	168,6	43,21
PLA + MWCNT-COOH 0,5 %	54,7	95,7	44,88	149,2	0,14	154,0	2,27	168,6	43,69
PLA + MWCNT-COOH 1 %	55,2	94,6	43,72	/	/	154,0	2,74	169,0	43,56
PLA + MWCNT-COOH 2 %	55,5	91,4	42,55	149,1	41,0 *10 <sup>-3</sup>	153,7	2,80	169,0	45,06
PLA + MWCNT-COOH 3 %	54,7	90,1	45,80	/	/	153,2	2,84	168,6	44,28
PLA + MWCNT-COOH 4 %	54,9	89,9	39,56	148,6	25,4 *10 <sup>-3</sup>	153,4	2,80	168,6	42,75
PLA + MWCNT-COOH 5 %	54,2	89,2	40,19	148,3	0,31	156,5	2,63	168,0	44,33



Slika 51. DSC termogrami drugog ciklusa zagrijavanja uzorka čiste matrice i PLA/MWCNT- COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> nanokompozita s različitim udjelima punila

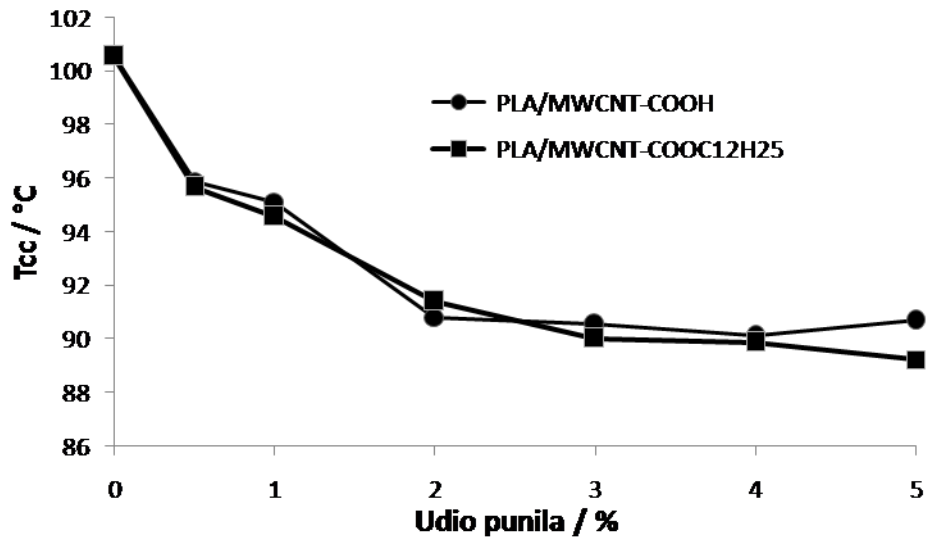
Tablica 6. Podaci mjerenja drugog ciklusa zagrijavanja uzorka čiste matrice i PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> nanokompozita s različitim udjelima punila

UZORAK	T <sub>g</sub> , °C	1. pik egzo		2. pik endo		3. pik egzo		4. pik endo	
		T, °C	ΔH <sub>cc</sub> , J g <sup>-1</sup>	T, °C	ΔH <sub>m</sub> , J g <sup>-1</sup>	T, °C	ΔH <sub>cc</sub> , J g <sup>-1</sup>	T, °C	ΔH <sub>m</sub> , J g <sup>-1</sup>
PLA	54,0	100,6	45,12	151,8	1,59	155,6	24,22 *10 <sup>-3</sup>	168,6	43,21
PLA + MWCNT-COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 0,5 %	55,1	95,88	42,6	149,6	0,26	153,9	2,24	168,5	43,63
PLA + MWCNT-COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 1 %	55,0	95,12	41,5	148,9	0,24	154,1	2,62	169,1	45,11
PLA + MWCNT-COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 2 %	55,5	90,8	40,62	/	/	153,2	2,77	168,9	42,84
PLA + MWCNT-COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 3 %	54,8	90,5	37,66	149,3	5,61 *10 <sup>-3</sup>	153,6	2,55	168,9	42,38
PLA + MWCNT-COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 4%	55,0	90,1	40,79	/	/	153,4	2,76	168,9	42,57
PLA + MWCNT-COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 5 %	55,6	90,7	40,64	149,1	1,96 *10 <sup>-3</sup>	153,2	3,00	168,6	42,73

Istraživanja PLA/TiO<sub>2</sub> kompozita<sup>38</sup> pokazala su da se temperatura hladne kristalizacije ne mijenja do 8 % mas TiO<sub>2</sub> punila. Kod kompozita PLA/ MWCNT<sup>18</sup> utvrđena je promjena temperature hladne kristalizacije s dodatkom do 2 % mas. nemodificiranih MWCNT. Temperatura hladne kristalizacije pomiče se na niže temperature, što upućuje da nemodificirane MWCNT povećavaju brzinu neizotermne kristalizacije PLA matrice.

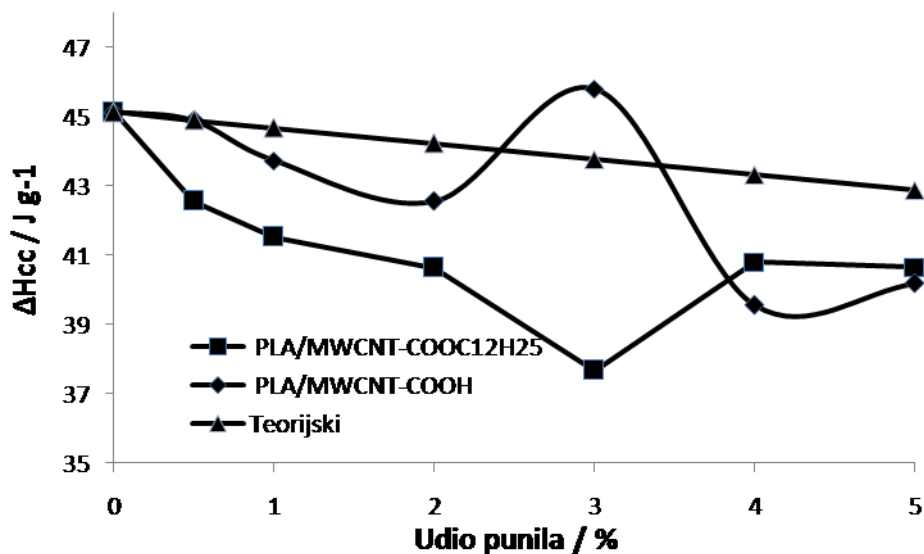
U ovom istraživanju dodatak MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punila u PLA matricu ima sličan učinak na temperaturu pika hladne kristalizacije (slika 52.) kao i nemodificirane MWCNT. Dodatkom manjih količina (do 2 % mas) temperatura pika hladne kristalizacije (2. pik) znatno se snižava za oko 10 °C. Dodatak količina većih od 2 % u sustavu s MWCNT-COOH uzrokuje kontinuirano neznatno snižavanje temperature hladne kristalizacije dok se u sustavu s MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> ona gotovo ne mijenja. Dakle, može se zaključiti da je dodatak MWCNT funkcionaliziranih punila, kao i u prethodnim istraživanjima<sup>18</sup> ubrzao neizotermnu kristalizaciju PLA matrice (slika 52.), odnosno da funkcionalizirane MWCNT imaju nukleacijski učinak na neizotermnu kristalizaciju PLA. Pri tome najznačajniji učinak na ubrzanje kristalizacije PLA ima dodatak do 2 % mas. punila.





Slika 52. Promjena temperature hladne kristalizacije s udjelom punila u PLA matrici

Entalpija hladne kristalizacije dodatkom MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> smanjuje se povećanjem udjela punila što je vidljivo iz slike 53. S obzirom da su eksperimentalne vrijednosti entalpija hladne kristalizacije za oba istraživana sustava niže od teorijskih, koje isključuju udio punila koje ne kristalizira, može se zaključiti da oba punila smanjuju udio PLA koji može kristalizirati, odnosno ometaju kristalizaciju PLA. Ovi rezultati su slični su s rezultatima prethodnih istraživanja o utjecaju nemodificiranih MWCNT na entalpiju hladne kristalizacije PLA.<sup>32</sup> Također je vidljivo da su za većinu sustava s MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punilom vrijednosti hladne entalpija niže nego za sustave s istim udjelom MWCNT-COOH. Moguće objašnjenje je da dugi alkilni -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> lanci grafitirani na površinu MWCNT zbog svoje dužine i ulaženja u okolnu PLA matricu znatnije ometaju slaganje PLA lanaca u kristalne forme, nego male -COOH skupine.



Slika 53. Promjena entalpije hladne kristalizacije s udjelom punila u PLA matrici

Nakon hladne kristalizacije na termogramima PLA matrice i istraživanih sustava s modificiranim MWCNT vidljiv je mali endotermni pik taljenja i mali egzotermni pik rekristalizacije. Kao što je ranije spomenuto, ova dva pika predstavljaju pojavu taljenje - rekristalizacija, do koje dolazi zbog nastajanja određenog udjela slabije uređenih kristala PLA tijekom hladne kristalizacije. Na višim temperaturama ovaj udio slabije uređene kristalne faze se tali te zatim ponovo kristaliziraju (rekristaliziraju) u savršenije kristalne forme. Iz podataka u tablici 5. i 6. vidljivo je da se vrijednosti entalpija ovih pikova za PLA matricu i kompozite s obje vrste obrađenih MWCNT punila razlikuju. PLA matrica ima znatno veću entalpiju taljenja nego rekristalizacije. Obzirom da su taljenje i rekristalizacija istovremeni procesi to znači da se u ovom temperaturnom rasponu veći dio uzorka tali nego kristalizira. Nasuprot tome svi nanokompoziti imaju znatno manju entalpiju taljenja nego rekristalizacije, što znači da veći dio uzorka kristalizira nego se tali. Dobiveni rezultati upućuju da se u nanokompozitnim sustavima bez obzira na vrstu funkcionalnih skupina graftiranih na površini MWCNT tijekom procesa hladne kristalizacije stvara veći udio manje uređenih struktura nego u čistoj PLA matrici, koji se zatim ponovo rekristalizira na višim temperaturama. Ovaj učinak dodatka MWCNT punila može se objasniti nukleacijskim učinkom MWCNT u procesu hladne kristalizacije. Kako je već objašnjeno, zbog nukleacijskog učinka punila hladna kristalizacija u nanokompozitima odvija se na nižim temperaturama. Pri nižim temperaturama gibljivost PLA lanaca je manja, što u konačnici uzrokuje slabije pakiranje PLA lanaca, odnosno lošiju uređenost kristalne strukture PLA. Iz podataka prikazanih u tablicama 5. i 6. vidljivo je da se temperature pikova taljenja i rekristalizacije znatno ne razlikuju.

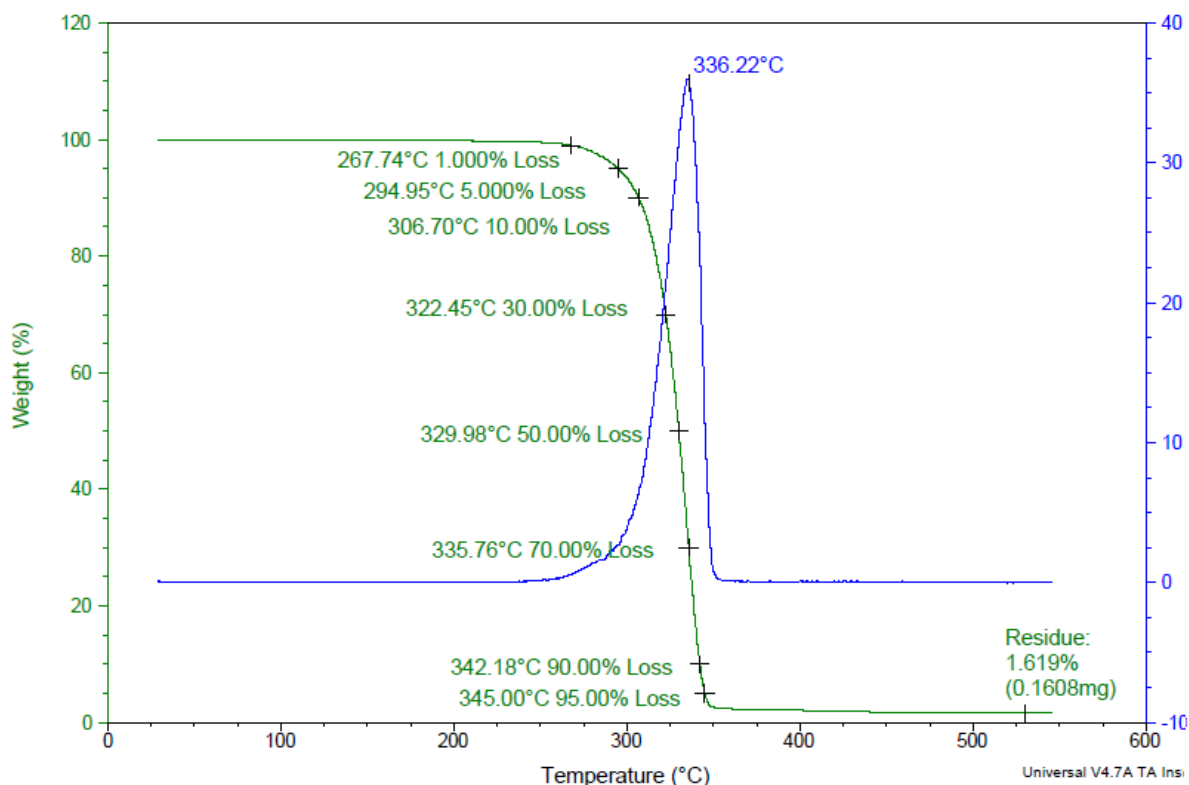
Nakon malih pikova taljenja i rekristalizacije na termogramima PLA matrice i nanokompozita s obrađenim MWCNT vidljiv je veliki endoterman pik taljenja PLA matrice. U ranijim istraživanjima<sup>38</sup> endoterman pik taljenja pomiče se na niže temperature povećanjem udjela do 1 % MWCNT-OH, a dalje do 3 % mas. punila se znatno ne mijenja. Do smanjenja temperature dolazi zbog MWCNT-OH koji sprečavaju pokretljivost polimernih segmenata, te uzrokuju slabije uređen razmještaj polimernih lanaca. Kako je MWCNT-OH hidrofilnog karaktera, do ovakvog utjecaja dolazi zbog niže adhezije ovog punila s hidrofobnom PLA matricom.

Rezultati ovih istraživanja pokazuju da se temperatura maksimuma glavnog pika taljenja (4 pik) dodatkom MWCNT-COOH ili MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> znatno ne mijenja (tablice 5. i 6.). Vrijednosti temperature pika taljenja variraju za oko  $\pm 1$  °C, pa se može zaključiti da se uređenost kristalne forme nakon procesa taljenje – rekristalizacija ne razlikuju bez obzira na količinu i obradu MWCNT. Vrijednosti entalpija taljenja također se ne razlikuju znatno, odnosno također ne variraju više od  $\pm 1$  J g<sup>-1</sup>, te se može zaključiti da je nakon svih procesa tijekom zagrijavanja (hladna kristalizacija, taljenje i rekristalizacija) količina kristalne faze jednaka u svim istraživanim sustavima.

#### **4.5. Toplinska stabilnost PLA nanokompozita**

Toplinska stabilnost PLA matrice i nanokompozita s funkcionaliziranim ugljikovim nanocjevčicama istraživana je metodom termogravimetrijske analize prema metodi navedenoj u eksperimentalnom dijelu rada.

Na slici 54. su prikazane dobivene TG i DTG krivulje čiste polimerne matrice. Iz TG krivulje (zelena) vidljiva je brza termoksidacijska razgradanja, između 250 °C i 350 °C. DTG krivulja (plava) predstavlja deriviranu TG krivulju, a maksimum derivacijskog pika odgovara temperaturi najveće brzine razgradnje, koja se za čisti PLA odvija na temperaturi od 336,22 °C.



Slika 54. TG i DTG krivulje PLA matrice na zraku

Istraživanje<sup>37</sup> PLA-g-AA/MWCNT-OH nanokompozita pokazuje da dodatak malih količina modificiranih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT-OH) znatno poboljšava toplinsku stabilnost. Vidljiv je značajan porast temperature početka razgradnje kod PLA-g-AA/MWCNT-OH nanokompozita, a razlog tome je stvaranje kovalentnih veza između karboksilnih skupinama AA i -OH. Kod drugog istraživanja<sup>18</sup> također je vidljiv porast toplinske stabilnosti PLA nanokompozita dodatkom MWCNT. U istraživanju PLA/MWCNT<sup>18</sup> nanokompozita dolazi do manjeg porasta temperature početka razgradnje u odnosu na nanokompozit PLA-g-AA/MWCNT-OH<sup>37</sup>. Razlike u rezultatima ranijih istraživanja posljedica su razlika interakcije na međupovršini punilo/matrica.

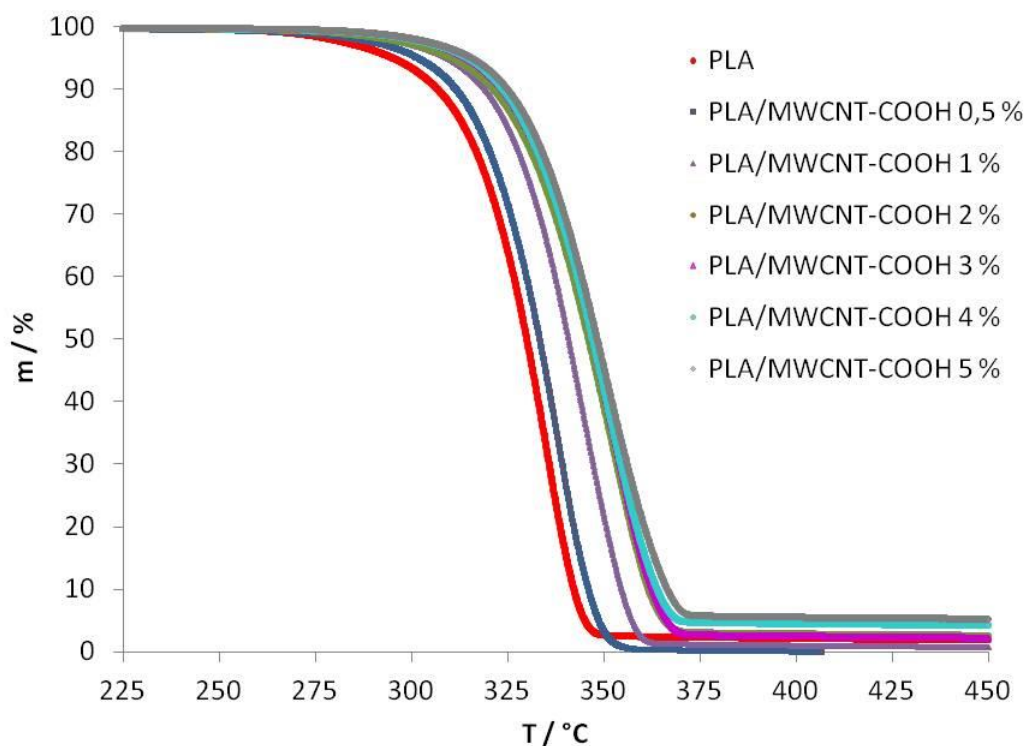
U ovom radu istraživana je utjecaj različitih udjela funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica na toplinsku stabilnost u PLA matrici. U *Tablici 7.* su prikazani rezultati temperatura pri kojima je gubitak mase do 5 %, ostatak nakon razgradnje i temperatura maksimalne brzine razgradnje.

Tablica 7. Rezultati TGA analize PLA matrice i PLA/MWCNT nanokompozita

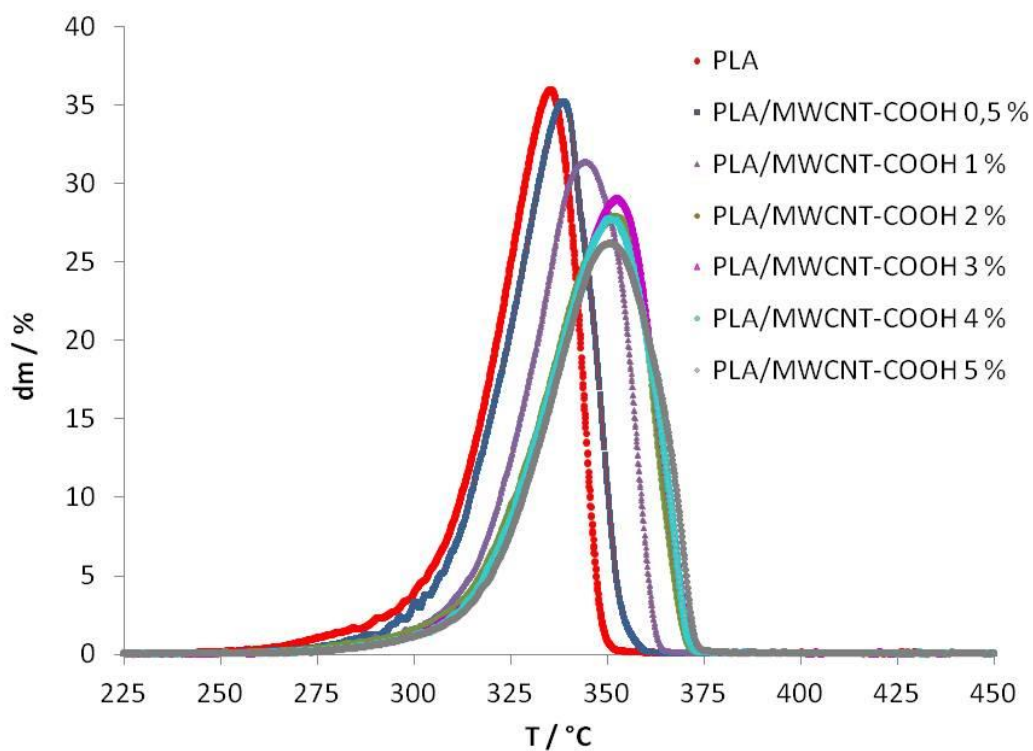
UZORAK	T <sub>95</sub> , °C	T <sub>50</sub> , °C	T <sub>5</sub> , °C	mostatka, %	T <sub>max</sub> , °C
PLA	294,95	329,98	342,18	1,619	336,22
PLA + MWCNT-COOH 0,5 %	301,60	333,18	345,85	/	338,25
PLA + MWCNT-COOH 1 %	309,22	340,75	354,52	0,5590	343,91
PLA + MWCNT-COOH 2 %	310,37	346,04	362,62	2,375	352,15
PLA + MWCNT-COOH 3 %	314,30	347,19	363,82	2,003	352,46
PLA + MWCNT-COOH 4%	314,47	347,08	366,43	4,018	351,05
PLA + MWCNT-COOH 5 %	315,49	348,26	342,18	5,051	350,45
PLA + MWCNT-COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 0,5 %	305,92	337,73	349,14	1,001	342,15
PLA + MWCNT-COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 1 %	310,15	341,15	355,46	1,363	344,26
PLA + MWCNT-COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 2 %	311,62	346,55	362,12	3,384	351,33
PLA + MWCNT-COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 3 %	314,05	346,77	362,73	3,178	351,50
PLA + MWCNT-COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 4 %	315,09	346,98	364,11	3,964	350,50
PLA + MWCNT-COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> 5 %	316,33	348,90	367,19	5,878	351,34

Rezultati termogravimetrijske analize prikazani su u obliku TG i DTG krivulja. Rezultati za nanokompozite s MWCNT-COOH punilom prikazani su na slikama 55. i 56., za nanokompozite s MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punilom prikazani su na slikama 57. i 58.

Iz slike 55. je vidljiv je gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za sve udjele punila, a do promjene u masi dolazi nakon 250 °C kod svih udjela punila. Kod krivulje za čisti PLA dolazi do gubitka mase pri najnižim temperaturama. Dakle, dodatkom MWCNT-COOH u polimernu matricu dolazi do povišenja temperature početka razgradnje. Isto je vidljivo iz slike 56., odnosno DTG krivulja za PLA/MWCNT-COOH nanokompozite. Temperatura maksimalne brzina razgradnje najniža je za čistu polimernu matricu, a dodatkom MWCNT-COOH dolazi do povećanja temperature maksimalne brzine razgradnje.

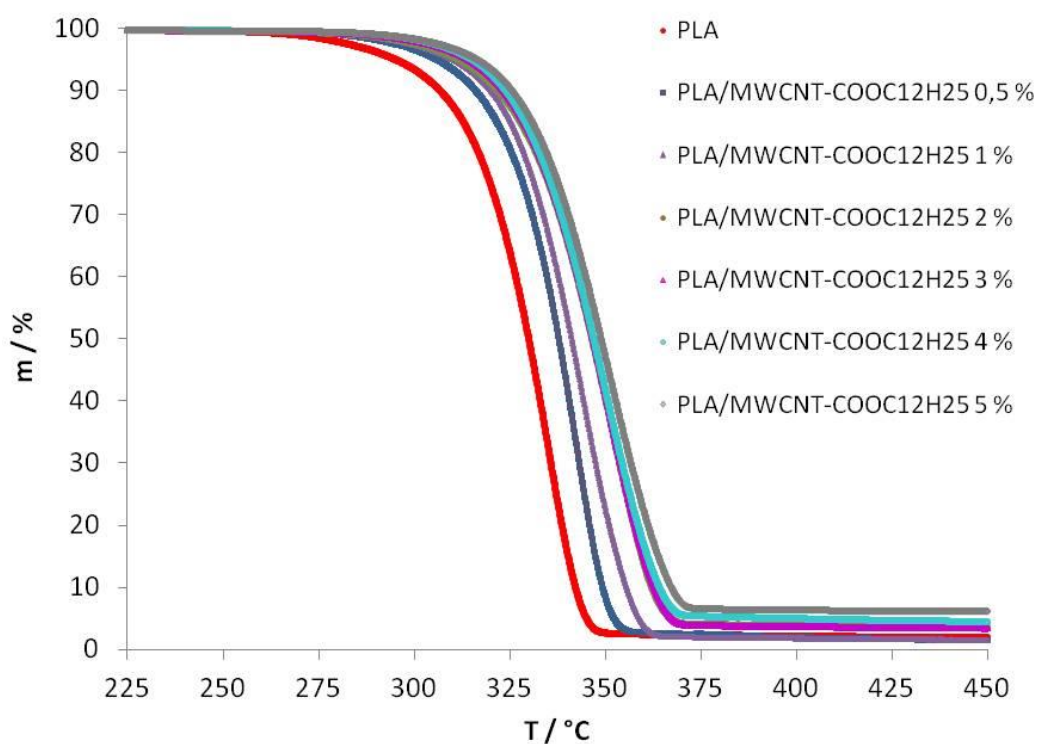


Slika 55. TG krivulja uzoraka čiste PLA matrice i kompozita s različitim udjelom MWCNT-COOH punila

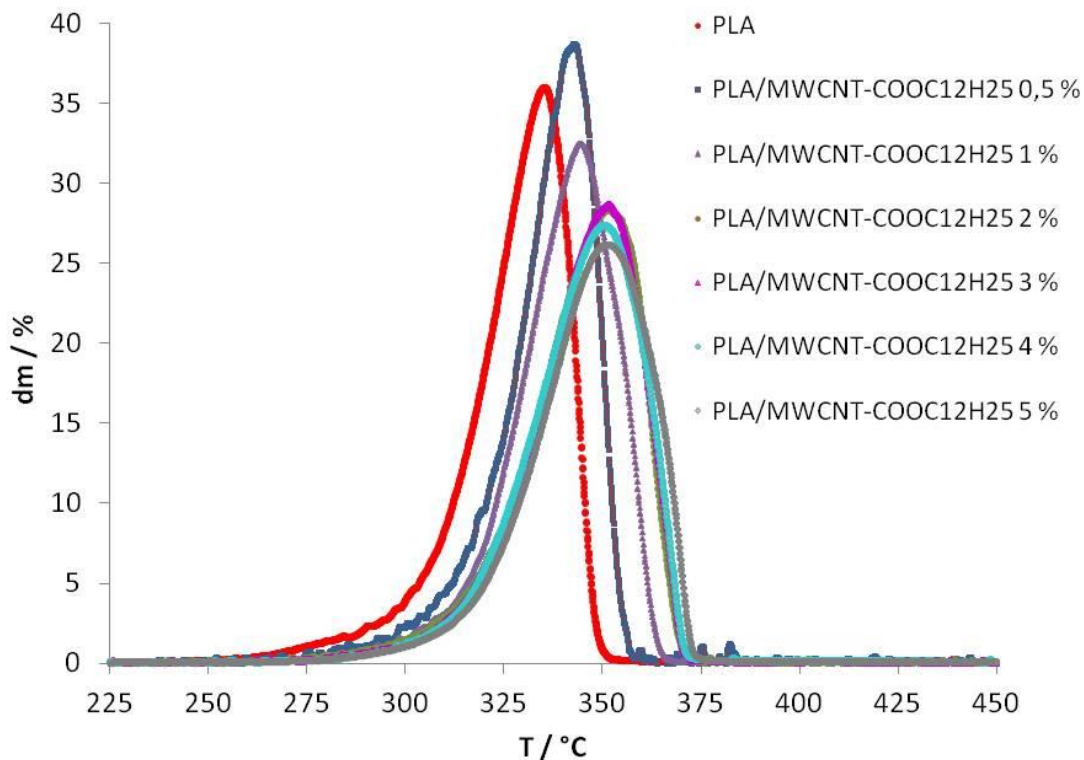


Slika 56. DTG krivulja uzoraka čiste PLA matrice i kompozita s različitim udjelom MWCNT-COOH punila

Sličan trend kao kod PLA/MWCNT-COOH nanokopoziti vidljiv je na slici 47. i 48., odnosno za PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> nanokompozite. Dodatkom MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> dolazi do pomaka temperature početka razgradnje (slika 57.), te do porasta temperature maksimalne brzine razgradnje (slika 58.).



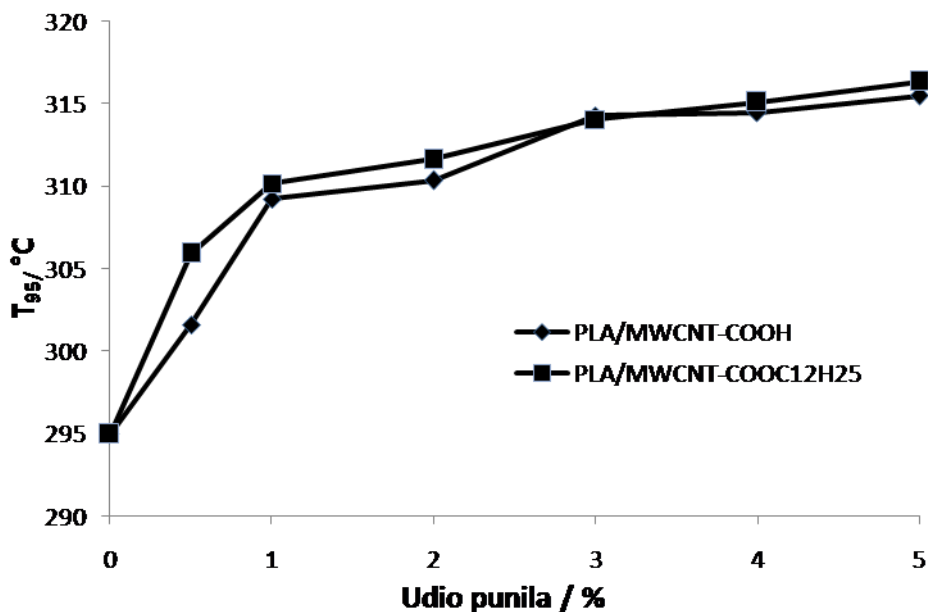
Slika 57. TG krivulja uzoraka čiste PLA matrice i kompozita s različitim udjelom MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punila



Slika 58. DTG krivulja uzoraka čiste PLA matrice i kompozita s različitim udjelom MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punila

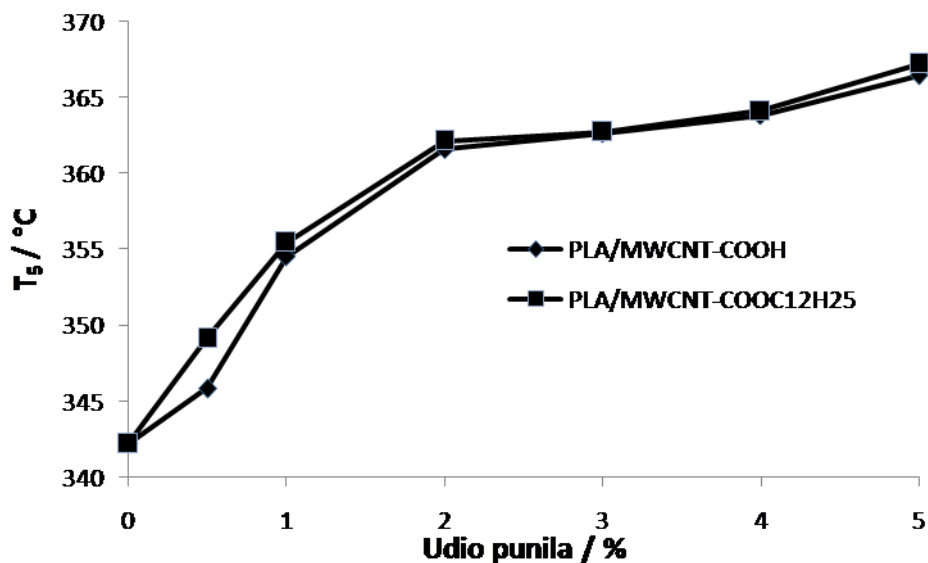
Za egzaktniju analizu utjecaja količine MWCNT i vrste funkcionalnih skupina korištene su karakteristične vrijednosti dobivene iz TGA i DTG krivulja. Kao temperatura početka razgradnje nanokompozita ( $T_{95}$ ) određena je temperatura pri 5 %-tnom gubitku mase. Iz slike 59. vidljivo je da se temperatura početka razgradnje kontinuirano povećava dodatkom obje vrste funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica. Najznatniji rast uočava se dodatkom do 1 % mas. punila u polimernoj matrici, a potom je porast temperature početka razgradnje manje značajan. Usporedbom sustava s različito funkcionaliziranim ugljikovim nanocjevčicama vidljivo je da sustav s MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> ima nešto više vrijednosti. Može se zaključiti da su MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> povećale temperaturu početka razgradnje, te stoga poboljšale toplinsku stabilnost PLA.





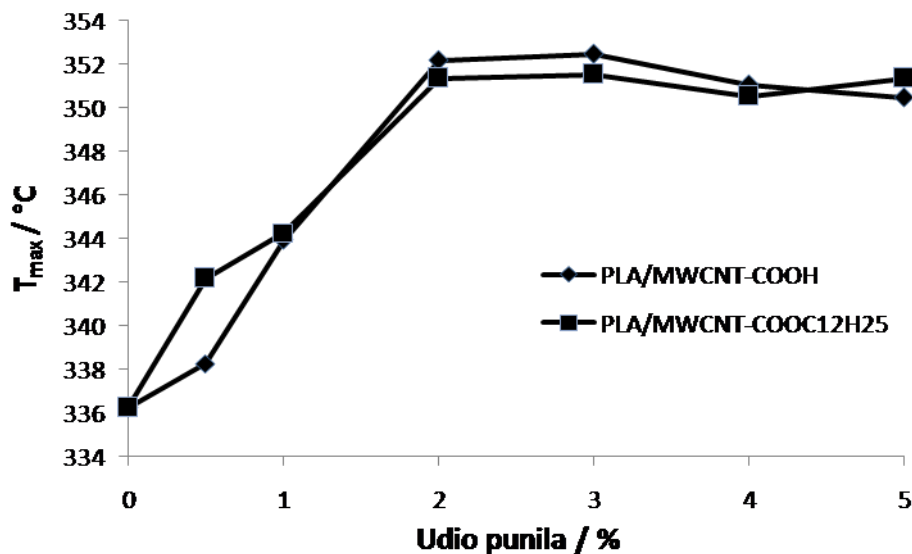
Slika 59. Promjena temperature kraja razgradnje PLA nanokompozita pri 5%-tnom gubitku mase uzorka s povećanjem udjela funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica

Na slici 60. je prikazana ovisnost temperature završetka razgradnje (95 %-tni gubitak mase -  $T_5$ ) o udjelu različitih punila u PLA matrici. Vidljiv je kontinuirani porast temperature kraja razgradnje za sustave s obje vrste punila, koji je najznačajnije izražen do 2 % mas. punila, te je ostvaren porast za oko 20 °C. U ranijim istraživanjima<sup>18</sup> nanokompozita s nefunkcionaliziranim MWCNT nema značajnijih pomaka u temperaturi kraja razgradnje. Zaključno se može reći da dodatak funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica povećava toplinsku stabilnost bolje od sustava s dodatkom MWCNT.



Slika 60. Promjena temperature kraja razgradnje PLA nanokompozita pri 95%-tnom gubitku mase uzorka s povećanjem udjela funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica

Na slici 61. grafički je prikazana temperatura maksimuma TGA krivulja za obje skupine nanokompozita. Iz prethodnih istraživanja<sup>14</sup> dodatak MWCNT u PLA matricu povećava temperaturu maksimuma pika za kompozite s 2 % udjela punila za 20 °C obzirom na čistu PLA matricu. Dodatkom MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> dolazi do značajnog porasta u temperaturi dodatkom 2 % mas. punila za oko 18 °C. Daljnjim porastom udjela punila temperatura maksimalne brzine razgradnje znatno se ne mijenja. Najveća brzina razgradnje događa se dodatkom 2 % punila u PLA matricu, no nema znatnije razlike ovisno o funkcionalnim skupinama na površini, MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, osim pri vrlo malim udjelima (0,5 % mas.) pri kojima je nešto viša vrijednost za sustav s MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>.



Slika 61. Promjena maksimalne temperature koja odgovara maksimalnoj brzini razgradnje s povećanjem udjela funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica

Rezultati termogravimetrijske analize pokazuju da se toplinska stabilnost sustava poboljšava dodatkom funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica. Najveći pomaci u temperaturama početka, kraja i maksimuma razgradnje vide se kod oba sustava s 2 % mas. punila. Poboljšanje toplinske stabilnosti dodatkom ovih punila pripisuje se dobroj vodljivosti topline ugljikovih nanocjevčica. Ugljikove nanocjevčice preuzimaju na sebe toplinu koja se dovodi zagrijavanjem čime se usporava zagrijavanje polimerne matrice. Osim toga, ugljikove nanocjevčice stvaraju barijeru u polimernoj matrici čime usporavaju izlazak produkta razgradnje. Stoga, ugljikove nanocjevčice usporavaju razgradnju nanokompozita odnosno poboljšavaju toplinsku stabilnost.

#### 4.6. Električna svojstva PLA nanokompozita

Obzirom na punilo u PLA kompozitima, MWCNT, moguće je bilo istražiti poboljšanje električne vodljivosti kompozita. Ovisno o načinu motanja listića grafena u cilindar razlikujemo tri tipa nanocjevčica: fotelja, cik - cak i kiralne. Nanocjevčice imaju specifična električna svojstva: vodička ili poluvodička ovisno o kiralnosti, a njihovim dodatkom u polimer dolazi do stvaranja trodimenzionalne mreže (kako je opisano u teorijskom dijelu) i vođenja struje kroz nevodljivu matricu.

Ispitivanje vodljivosti istraživanih nanokompozita provedeno je metodom četiri kontakta, kako je opisano u eksperimentalnom dijelu rada. Cilj je bio utvrditi ovisnost udjela različito funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica na vodljivost nanokompozita. Ispitivanja su provedena na svim uzorcima pri razmaku točaka mjerenja od 1 cm. Zadana je struja određene jakosti od 0,01 do 10 mV ovisno o vodljivosti uzorka, te je mjerena pad napona voltmetrom. Dimenzije mjernog područja uzorka (udaljenost pri mjerenju  $l$ , poprečni presjek  $A$ ) te rezultati ispitivanja, otpor izračunat prema Ohmovom zakonu  $R$  (jednadžba 3), specifična otpornost  $\rho$  (jednadžba 4), te specifična vodljivost  $\sigma$  (jednadžba 5), prikazani u tablici 8.

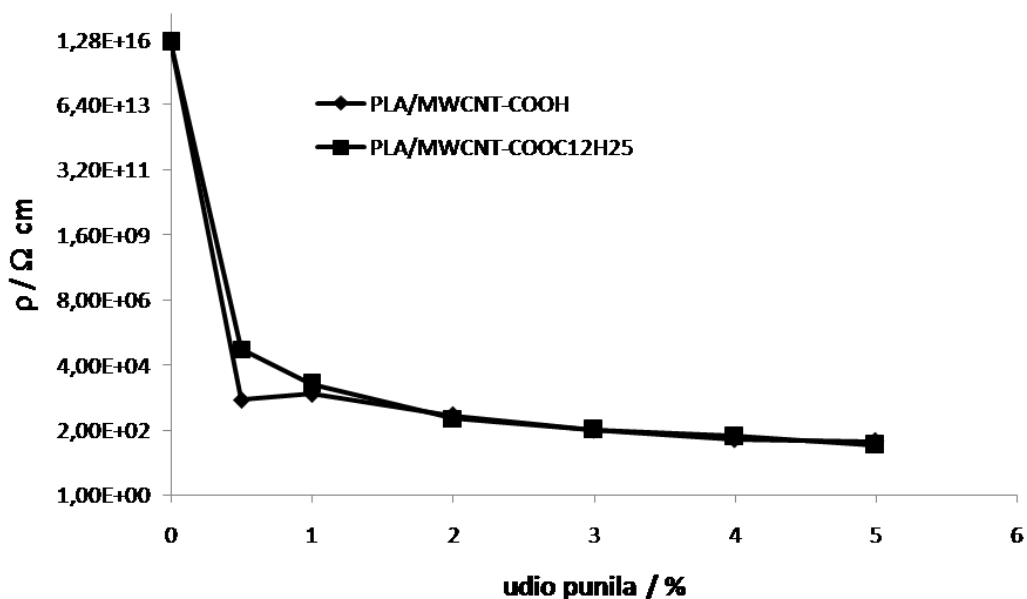
Tablica 8. Rezultati ispitivanja električne vodljivosti PLA nanokompozita s funkcionaliziranim nanocjevčicama

Uzorak	$l$ , cm	$A$ , cm <sup>2</sup>	$R$ , $\Omega$	$\rho$ , $\Omega$ cm	$\sigma$ , S cm <sup>-1</sup>
<b>PLA</b>	-	-	-	$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{-16}$
<b>PLA + MWCNT-COOH 0,5 %</b>	1	0,98	2414,29	$2,5 \cdot 10^2$	$4,270 \cdot 10^{-4}$
<b>PLA + MWCNT-COOH 1 %</b>	1	0,92	3511,25	$3,8 \cdot 10^3$	$2,620 \cdot 10^{-4}$
<b>PLA + MWCNT-COOH 2 %</b>	1	0,95	597,67	$6,3 \cdot 10^2$	$1,592 \cdot 10^{-4}$
<b>PLA + MWCNT-COOH 3 %</b>	1	0,92	187,78	$2,1 \cdot 10^2$	$4,906 \cdot 10^{-3}$
<b>PLA + MWCNT-COOH 4 %</b>	1	0,93	86,25	92,7	$1,079 \cdot 10^{-2}$
<b>PLA + MWCNT-COOH 5 %</b>	1	0,87	67,55	77,6	$1,288 \cdot 10^{-2}$
<b>PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 0,5%</b>	1	0,93	133055,6	$1,4 \cdot 10^5$	$7,001 \cdot 10^{-6}$
<b>PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 1 %</b>	1	0,94	8125	$8,6 \cdot 10^3$	$1,183 \cdot 10^{-4}$
<b>PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 2 %</b>	1	1,00	507,38	507,4	$1,973 \cdot 10^{-3}$
<b>PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 3 %</b>	1	0,98	199,25	203,3	$5,014 \cdot 10^{-3}$
<b>PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 4 %</b>	1	0,92	107,925	117,3	$8,524 \cdot 10^{-3}$
<b>PLA + MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> 5 %</b>	1	0,95	54,80	57,7	$1,734 \cdot 10^{-2}$

Kako je u ranijim istraživanjima<sup>14</sup> dokazano da udaljenost među točkama mjerenja nema utjecaja na krajnju vodljivost kompozita, mjerenja su provedena na udaljenosti od 1 cm, na svim uzorcima. Podaci za specifičnu otpornost i vodljivost za čistu PLA matricu uzeti su iz literature.<sup>23</sup>

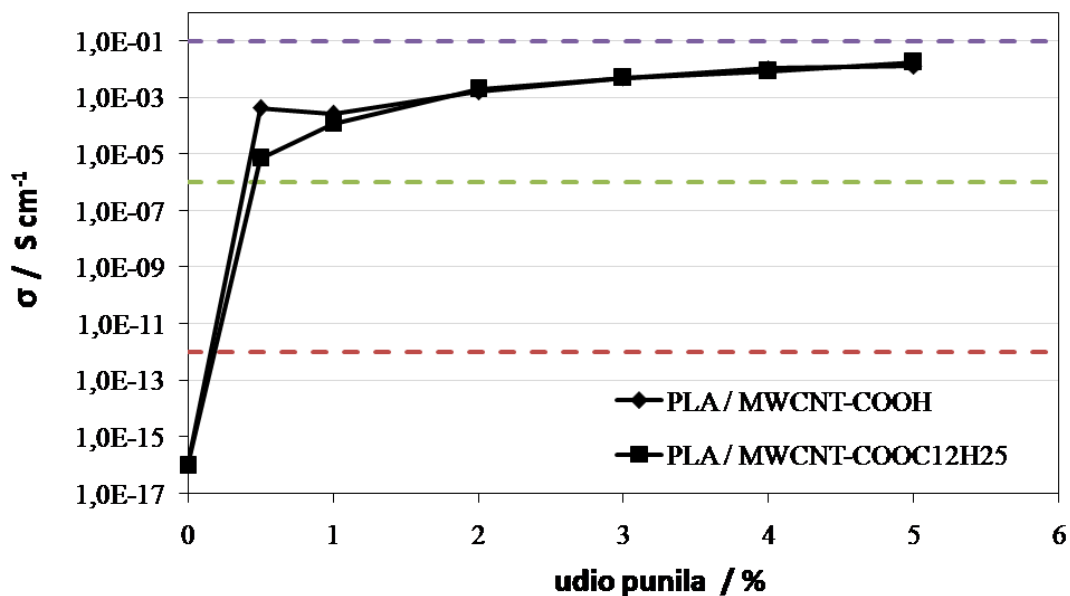
Rezultati upućuju je da se povećanjem količine MWCNT u rasponu od 0 - 5 % mas. specifična otpornosti znatno smanjuje, odnosno specifična vodljivosti znatno raste za više od 14 redova veličina. Obzirom na velike promjene uobičajeno je promjenu specifične

otpornosti, odnosno specifične vodljivosti prikazivati na logaritamskoj skali kako je prikazano na slikama 62. i 63. Promjene ovih vrijednosti najznačajnije su u rasponu od 0 - 0,5 % mas. u kojem se vodljivost povećava za više od 12 redova veličina. Ova najznačajnija promjena upućuje da je već 0,5 % mas. dostatno za nastajanja vodljive mreže ugljikovih nanocjevčica tj. stvaranje neprekinute trodimenzionalne mreže ugljikovih nanocjevčica u nevodljivoj matrici koja osigurava vodljivost nanokompozita. Kako je opisano u teorijskom dijelu dodatak vodljivih punila kakve su ugljikove nanocjevčice u nevodljive polimere značajno povećava vodljivost kompozitnog sustava, što se može objasniti teorijom perkolacije. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da se prag vodljivosti za istraživane sustave s funkcionaliziranim MWCNT nalazi u rasponu od 0 - 0,5 % mas. Daljnje povećanje količine punila do 5 % mas. uzrokuje daljnje znatno manje povećanje vodljivosti za 2 reda veličina.



Slika 62. Ovisnost specifične otpornosti (prikazane u logaritamskoj skali) o udjelu punila za PLA nanokompozite

Na slici 62. i 63. vidljive su razlike u specifičnoj vodljivosti i specifičnoj otpornosti dodatkom 0,5 % mas. MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punila. Razlog tome se može pripisati dugim alkilnim -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> lanci graftiranim na površinu MWCNT, koji zbog svoje dužine ometaju stvaranje kontakata između vodljivih MWCNT, te stoga i formiranje trodimenzionalne mreže koja vodi električnu struju.



Slika 63. Ovisnost specifične vodljivosti (prikazane u logaritamskoj skali) o mas. udjelu punila za PLA nanokompozite

Primjena polimernih nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama, kako je već navedeno u teorijskom dijelu moguća je za odvođenje elektrostatskog naboja (vodljivost veća od  $10^{-12}$  S  $\text{cm}^{-1}$ - crvena linija na slici 63.), elektrostatsko bojanje (vodljivost veća od  $10^{-16}$  S  $\text{cm}^{-1}$  - zelena linija na slici 63.) i za zaštitu od interferencije elektro-magnetskih radio frekvencija (vodljivost veća od  $10^{-1}$  S  $\text{cm}^{-1}$ - ljubičasta linija na slici 63.). Na temelju literaturnih podataka<sup>25</sup> za vodljivost materijala za određenu primjenu i dobivenih rezultata može se zaključiti da nanokompoziti s funkcionaliziranim nanocjevčicama imaju potencijalnu primjenu za elektrostatsko bojanje i odvođenje elektrostatskog naboja.

## 5. ZAKLJUČCI

---

➤ Rezultati mehaničkih svojstava pokazali su da prekidna čvrstoća i istezanje te rad kidanja za PLA sustave s MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> nanopunilima rastu u sustavima s dodatkom punila do 2 % mas. Daljnjim povećanjem udjela do 5 % mas. dolazi do sniženja ovih vrijednosti uslijed značajnije agregacije punila. Dobiveni rezultati upućuju da je sa stanovišta mehaničkih svojstava optimalna količina funkcionaliziranih nanocjevčica 2 % mas.

Prema dobivenim rezultatima PLA sustavi (do 2 % mas.) s ugljikovim nanocjevčicama funkcionaliziranim dugim alkilnim lancima (PLA/MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) imaju nešto bolja svojstva od sustava s MWCNT-COOH. Ovi rezultati mogu se objasniti u utjecajem dugih alkilnih lanaca na bolju raspodijeljenost MWCNT u PLA matrici, što u konačnici utječe na bolja svojstva nanokompozita.

➤ Analiza površine kidanja PLA nanokompozita upućuje da je sustav s MWCNT-COOH punilom ima lošiju raspodijeljenost nego sustav s MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punilom. Razlike u homogenosti uzoraka s ove dvije vrste punila mogu se pripisati dugim hidrofobnim alkilnim -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> lancima graftiranim na površinu MWCNT, koji omogućavaju bolju raspodijeljenost i dispergiranoost ugljikovih nanocjevčica u PLA matrici.

➤ DSC tehnikom određivana su toplinska svojstva čiste polimerne matrice i nanokompozita. Rezultati pokazuju da se staklište PLA matrice dodatkom punila ne mijenja bez obzira na vrstu funkcionalnih skupina na površini MWCNT što upućuje da se ne mijenja gibljivost PLA lanca.

Dodatak do 2 % mas. funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica snižava temperaturu pika hladne kristalizacije, odnosno ubrzava neizotermnu kristalizaciju PLA matrice, što upućuje da funkcionalizirane MWCNT imaju nukleacijski učinak na neizotermnu kristalizaciju PLA.

Vrijednosti entalpije hladne kristalizacije ukazuju da dodatak punila ometa kristalizaciju PLA matrice. Dodatak MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> punila zbog dugog alkilnog lanca koji ulazi u matricu znatnije ometa slaganje polimernih lanaca u kristalne forme. Bez obzira na vrstu funkcionalnih skupina graftiranih na površini MWCNT tijekom procesa hladne kristalizacije stvara se veći udio slabije uređenih kristalnih struktura nego u čistoj PLA

matrici, koji se zatim ponovo rekristalizira na višim temperaturama. Obrada MWCNT ne utječe ni na temperaturu maksimuma glavnog pika taljenja, ni na entalpiju taljenja, što upućuje nakon svih procesa tijekom zagrijavanja količina i uređenost kristalne faze jednaka u svim istraživanim sustavima.

➤ Rezultati ispitivanja nanokompozita i čiste PLA matrice određenih TGA metodom, pokazuju poboljšanje toplinske stabilnosti i pomicanje početka razgradnje na više temperature. Najveći pomak temperature početka razgradnje za oba nanokompozita vidljiv je dodatkom 2 % mas. punila. Ovakvi rezultati se pripisuju učinku barijere koju stvaraju ugljikove nanocjevčice i time usporavaju izlazak produkta razgradnje. Osim toga, ugljikove nanocjevčice dobro vode toplinu, te tijekom zagrijavanja preuzimaju na sebe dovodenu toplinu i time usporavaju degradaciju.

➤ Rezultati ispitivanja električne vodljivosti metodom četiri kontakta pokazuju značajno poboljšanje vodljivosti dodatkom funkcionaliziranih ugljikovih nanocjevčica što odgovara teoriji perkolacije. Već dodatkom malih količina funkcionaliziranih MWCNT do 0,5 % mas. dolazi do nastajanja trodimenzionalne mreže u matrici što omogućava vođenje struje kroz PLA matricu, te istraživani nanokompoziti imaju potencijalnu primjenu za elektrostatsko bojanje i odvođenje elektrostatskog naboja.



## 6. LITERATURA

---

1. Lučić Blagojević S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
2. Sodergard A., Stolt M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.* **27** (2002) 1123-1163.
3. Kovačić T., Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split 2010.
4. E. Govorčin Bajsić, 4 predavanje- Struktura i svojstva polimernih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2012)
5. Li B., Dong F. -X., Wang X.-L., Yang J., Wang D.-Y., Wang Y.-Z., Organically modified rectorite toughened poly(lactic acid): Nanostructures, crystallization and mechanical properties, *European Polymer Journal* **45** (2009) 2996-3003.
6. [www.unternehmen-region.de/de/571.php](http://www.unternehmen-region.de/de/571.php)
7. Ivanković M., Polimerni nanokompoziti, *Polimeri* **28** (2007) 156-167.
8. Kovačić T., Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split 2010.
9. Maiti S., Shrivastava N. K., Suin S., Khatua B.B., A strategy for achieving low percolation and high electrical conductivity in melt-blended polycarbonate (PC)/multiwall carbon nanotube (MWCNT) nanocomposites: Electrical and thermomechanical properties, *eXPRESS Polymer Letters* **7** (2013) 505–518.
10. Wu J.-H., Yen M.-S., Kuo M.C., Chen B.-H., Physical properties and crystallization behavior of silica particulates reinforced poly(lactic acid) composites, *Materials Chemistry and Physics* **142** (2013) 726-733.
11. Yoon J.T., Lee S. H., Jeong Y. G., Effects of grafted chain length on mechanical and electrical properties of nanocomposites containing polylactide-grafted carbon nanotubes, *Composites Science and Technology* **70** (2010) 776-782.
12. Xu Z., Niu Y., Yang L., Xie W., Li H., Gan Z., Wang Z., Morphology, rheology and crystallization behavior of polylactide composites prepared through addition of fivearmed star polylactide grafted multiwalled carbon nanotubes, *Polymer* **51** (2010) 730- 737.
13. Kuan C.-F., Kuan H.-C., Ma C.-C., Chen C.-H., Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly(lactic acid) composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** (2008) 1395-1398.

14. Brletić D., Diplomski rad, Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na mehanička i električna svojstva polilaktida, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014., str. 57., voditelj: dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
15. Solarski, S., Ferreira, M., Devaux, E., Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry, *Polymer* **46** (2005) 11187–11192.
16. Xu. Z., Niu Y., Yang L., Xie W., Li H., Gan Z., Wang Z., Morphology, rheology and crystallization behavior of polylactide composites prepared through addition of fivearmed star polylactide grafted multiwalled carbon nanotubes, *Polymer* **51** (2010)730-737.
17. C.-S. Wu, H.-T. Liao, Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites, *Polymer* **48** (2007) 4449-4458
18. Batur A., Diplomski rad, Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na svojstva i stabilnost polilaktida, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014., str. 54., voditelj: dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
19. Maiti S., Shrivastava N. K., Suin S., Khatua B.B., A strategy for achieving low percolation and high electrical conductivity in melt-blended polycarbonate (PC)/multiwall carbon nanotube (MWCNT) nanocomposites: Electrical and thermomechanical properties, *eXPRESS Polymer Letters* **7** (2013) 505–518.
20. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C., *Progress in Polymer Science*, **35** (2010) 357–401
21. Logakis E., Pandis C., Pissis P., Pionteck J., Potschke P., Highly conducting poly(methyl methacrylate) carbon nanotubes composites: Investigation on their thermal, dynamic-mechanical, electrical and dielectric properties, *Composites Science and Technology* **71** (2011)854-862.
22. Logakis E., Pissis P., Pospiech D., Korwitz A., Krause B., Reuter U., Pötschke Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *European Polymer Journal* **46** (2010) 928–936.
23. Kuan C. - F., Kuan H - C, Mab C - C M, Chena C – H, Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly(lactic acid) composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69** (2008) 1395–1398

24. Jin S. H., Choi D. K., Lee D. S., Electrical and rheological properties of polycarbonate /multiwalled carbon nanotube nanocomposites, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **313–314** (2008) 242–245.
25. Roth S., Carroll D., *One-Dimensional Metals*. Second Ed. 2004, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
26. So H. H., Cho J. W., Sahoo N. G., Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites, *European Polymer Journal* **43** (2007) 3750–3756.
27. Rasal, R. M., Janorkar, A. V., Hirt, D. E., Poly(lactic acid) modifications, *Progress in Polymer Science* **35** (2010) 338–356.
28. Poly Lactic Acid Towards sustainable packaging, Gioacchino dell'Aquila, Food Engineering, Msc Istanbul Aydin University
29. Košak J., Bilalbegović G., Struktura jednoslojnih ugljikovih nanocjevčica, *Matematičko-fizički list*, LIII 1 (2002.- 2003.) 20.  
URL:<http://www.phy.pmf.unizg.hr/~goranka/TeachArticles/mflprvi.pdf>
30. <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterizationapplications/flame-synthesis-of-carbon-nanotubes> (15.9.2014.)
31. Faraguna F., Doktorski rad, Poboljšanje disperznosti ugljikovih nanocijevi u poli(stiren/metakrilatnim) kompozitima kemijskom funkcionalizacijom, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb (2014), str. 16 – 39, Mentor: dr. sc. Ante Jukić
32. Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Katalog opreme, 52 – 56, Zagreb (2007).
33. M. Kraljević Roković, Električna vodljivost - predavanje, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije (2012)
34. Y.-F. Shih, Y.-P. Wang, C.-F. Hsieh, Preparation and properties of PLA/long alkyl chain modified multi-walled carbon nanotubes nanocomposites, *J Poly Eng* **31**(011) 13-19
35. Yasuniwa, M., Tsubakihara, S., Sugimoto, Y., Nakafuku, C., Thermal Analysis of the Double-Melting Behavior of Poly(L-lactic acid), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **42** (2004) 25–32.
36. Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, M., Rizzarelli, P., Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica, *European Polymer Journal* **47** (2011) 139–152.

37. Wu, C.-S., Liao, H.-T., Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites, *Polymer* **48** (2007) 4449- 4458.
38. Luo, Y.-B., Li, W.-D., Wang, X.-L., Xu, D.-Y., Wang, Y.-Z., Preparation and properties of nanocomposites based on poly(lactic acid) and functionalized TiO<sub>2</sub>, *Acta Materialia* **57** (2009) 3182–3191.

## ŽIVOTOPIS

Ana  
Kazalac

08.03.1992.  
Pula, Hrvatska

Trenutno zvanje: Sveučilišna prvostupnica inženjerka  
kemijskog inženjerstva

Adresa: Vinkuran, Debeli vrh 69  
52 100 Pula

Mobitel: +38599 699 3245

E-mail: ana.kazalac@gmail.com

---

### Obrazovanje

2013. - sada Diplomski studij kemije i inženjerstva  
materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

2010. - 2013. Preddiplomski studij kemije i inženjerstva  
materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

2006. - 2010. Opća gimnazija Pula

---

### Dodatne aktivnosti

20.03.2015. Radionica: Polimeri iz perspektive kemičara  
i strojara

---

### Osobne vještine

strani jezici: engleski jezik - aktivan u govoru i pismu  
talijanski jezik - pasivan u govoru i pismu

poznavanje rada u  
programskim paketima: Microsoft Office (Word,  
Excel, PowerPoint, Outlook)  
OriginPro.

Wolfram Mathematica

MatLab

vozačka dozvola: B kategorija

---