

Utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na kinetiku kristalizacije polilaktida

Šako, Matea

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:149:410303>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matea Šako

UTJECAJ OBRADU UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA NA
KINETIKU KRISTALIZACIJE 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 Buhin Štrulić

Zagreb, srpanj 2015.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc Sanji Lučić Blagojević na velikoj pomoći tijekom izrade ovog rada.

Veliku zahvalnost dugujem svojoj obitelji koja mi je omogućila studiranje te prijateljima koji su mi uljepšali vrijeme provedeno na fakultetu.

SAŽETAK

U ovom radu istražen je utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na kinetiku kristalizacije polilaktida. Višestjenčane ugljikove nanocjevčice modificirane su s $-COOH$ skupinama (uzorak MWCNT-COOH). Ovaj uzorak modifikacijom je preveden u MWCNT-COOC₁₂H₂₅. PLA/MWCNT nanokompoziti (0-5 % mas punila) pripremljeni su postupkom iz taline u Brabender gnjetilici i prešanjem granulata na preši.

Kinetika izotermne kristalizacije nanokompozita istražena je tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije. Rezultati su analizirani Avramijevim modelom, te je određen parametar k koji je proporcionalan gustoći nukleacije i brzini rasta kristala i parametar n koji ovisi o mehanizmu nukleacije i rasta kristala. Pomoću ovih parametara mogu se izračunati $t_{1/2}$, t_{max} i parametar K koji je direktan pokazatelj brzine kristalizacije.

Vrijednosti parametra n su između 2 i 3.3, što znači da dio kristala stvara trodimenzionalnu sferolitnu strukturu a dio dvodimenzionalnu.

Vrijednosti parametra K za PLA matricu pokazuju da brzina kristalizacije raste sa porastom temperature do 100 °C, nakon čega se smanjuje. Dodatkom punila temperatura maksimalne brzine kristalizacije pomaknuta je prema nižim temperaturama.

MWCNT-COOH i MWCNT-COOC₁₂H₂₅ ubrzavaju izotermnu kristalizaciju PLA matrice odnosno imaju nukleacijski učinak. Nukleacijski učinak ovih punila ovisi znatnije o temperaturi izotermne kristalizacije te o količini punila, a neznatno o vrsti funkcionalnih skupina graftiranih na površinu MWCNT. Najveća brzina kristalizacije PLA ostvaruje se na temperaturi 95 °C i to dodatkom 5 % mas MWCNT-COOH.

Ključne riječi: Kinetika izotermne kristalizacije; Avramijev model; PLA matrica; PLA nanokompoziti s modificiranim MWCNT

ABSTRACT

In this work, influence of carbon nanotubes modification on isothermal crystallization kinetic of polylactide was investigated. Multiwall carbon nanotubes (MWCNT) modified with -COOH group and -COOC₁₂H₂₅ group were used. PLA/ MWCNT nanocomposites (0-5 % wt) were prepared by melt blending procedure in Brabender plasticoder and by molding in press.

Crystallization kinetic was investigated using differential scanning calorimetry. Results were analyzed according to the Avrami method and the parameters n and k were determined. Parameter k is proportional to the density of nucleation and to rate of crystal growth while parameter n depends on nucleation and crystal growth mechanisms. Using the following parameters $t_{1/2}$, t_{max} and K that are indicators of crystallization rate are calculated and analyzed.

Vales of n parameter, between 2 and 3.3 indicate that part of the crystals has three-dimensional spherulite structure and part of them two-dimensional.

Values of parameter K for PLA matrix indicate that rate of crystallization increases up to 100 °C, and after that decreases. By filler addition temperature of maximal crystallization rate is shifted toward lower temperature.

MWCNT-COOH and MWCNT-COOC₁₂H₂₅ accelerate isothermal crystallization of PLA matrix, meaning that they have nucleation effect. Nucleation effect of these fillers depends more significantly on the temperature of isothermal crystallization and on amount of added filler, and slightly on type of functional groups grafted on MWCNT's surface. The highest crystallization rate has PLA nanocomposite with 5 % wt of MWCNT-COOH at temperature 95 °C.

Keywords: Isothermal crystallization rate; Avrami model; PLA matrix; PLA nanocomposites with modified MWCNT's

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. POLIMERNI NANOKOMPOZITI	2
2.2. POLILAKTID	5
2.2.1. Dobivanje PLA	5
2.2.2. Svojstva PLA	6
2.2.3. Primjena PLA	7
2.3. UGLJIKOVE NANOCJEVČICE	8
2.3.1. Struktura ugljikovih nanocjevčica	8
2.3.2. Svojstva ugljikovih nanocjevčica	9
2.3.3. Modifikacija ugljikovih nanocjevčica	10
2.4. KINETIKA KRISTALIZACIJE PLA NANOKOMPOZITA	12
2.4.1. Utjecaj temperature na kinetiku kristalizacije PLA	14
2.4.2. Utjecaj punila na kinetiku kristalizacije PLA	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. MODIFIKACIJA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA	28
3.1.1. Reakcije modifikacije višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica.....	28
3.2. PRIPRAVA NANOKOMPOZITA S MODIFICIRANIM CNT	29
3.3. KINETIKA IZOTERMNE KRISTALIZACIJE PLA/MWCNT NANOKOMPOZITA	31
4. REZULTATI I RASPRAVA	32
4.1. UTJECAJ TEMPERATURE IZOTERMNE KRISTALIZACIJE NA KINETIKU KRISTALIZACIJE POLILAKTIDA	33
4.2. KINETIKA KRISTALIZACIJE PLA-MWCNT NANOKOMPOZITA	38
5. ZAKLJUČCI	51
6. LITERATURA	53

1. UVOD

Polimerni kompoziti sastoje se od polimerne matrice (kontinuirane faze) i punila (diskontinuirane faze). Svojstva kompozitnog materijala ovise o svojstvima matrice ali i o vrsti i udjelu punila, veličini i raspodjeli punila, obliku čestica, specifičnoj površini punila te o interakcijama koje se uspostavljaju na međupovršini. Punila također mogu utjecati na morfologiju i kristalnost polimerne matrice pa tako i na konačna svojstva materijala.

Polilaktid (PLA) je termoplastični biorazgradivi polimer, odnosno poliester koji se može pripremiti iz obnovljivih izvora energije. Dobiva se polimerizacijom laktida, cikličkog dimera mliječne kiseline koja se može dobiti fermentacijom iz obnovljivih izvora kao što su kukuruz, šećer ili škrob krumpira. PLA je biorazgradiv, kompostabilan i može se reciklirati te ima široko područje primjene.

Od posebnog je interesa istraživanje dodatka nanopunila koja zbog svoje velike specifične površine ostvaruju veliki kontakt s matricom i time u maloj količini mogu mijenjati PLA matrice.

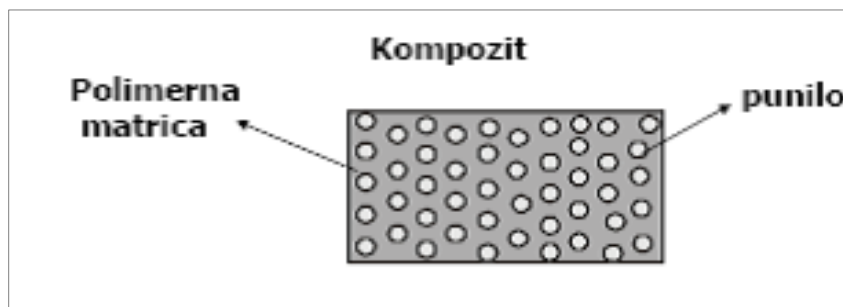
Ugljikove nanocjevčice su skupina molekula izgrađenih od ugljikovih atoma koji su poredani u obliku heksagona i smotani u cilindrične oblike. Promjer cjevčica je reda veličine do nekoliko nanometara, dok su dužine mikrometarskih dimenzija. Zbog iznimnih fizičkih i mehaničkih svojstava pobudile su veliko zanimanje istraživača.

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na kinetiku kristalizacije PLA. Na temelju dobivenih rezultata moguće je dobiti informacije o svojstvima materijala te proširiti njegovo područje primjene.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POLIMERNI NANOKOMPOZITI¹

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



Slika 1. Prikaz polimernog kompozita kao višefaznog sustava.¹

Polimernim materijalima se dodaju sintetski ili prirodni anorganski materijali s ciljem da se poboljšaju svojstva polimernog materijala te da se snizi cijena koštanja. Konačna svojstva kompozita ovise o svojstvima polimerne matrice i punila.

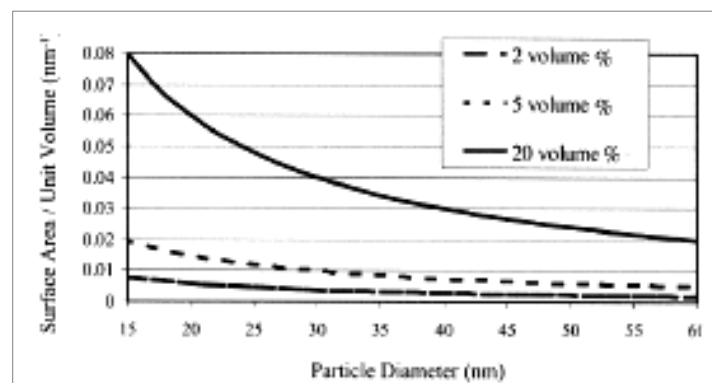
Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi koji sadržavaju polimer (matrica) i anorgansku komponentu (punilo) kojoj je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Značajne razlike između mikro i nanokompozita proizlaze iz razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju.

Razlika u veličini čestica punila

Zbog malih čestica koje ne skreću značajno svjetlo moguće je održati optičku prozirnost i dobiti kompozit s dobrim električnim i mehaničkim svojstvima. Male čestice ne utječu na stvaranje velike koncentracije naprezanja pri djelovanju vanjskog opterećenja pa se može ostvariti povećanje čvrstoće kompozita. Čestice izgrađene od jednog kristala koje su optički aktivne, kombiniranjem sa polimerom daju optički kvalitetan materijal uz jednostavnost proizvodnje koju osigurava polimer.

Veličina međupovršine

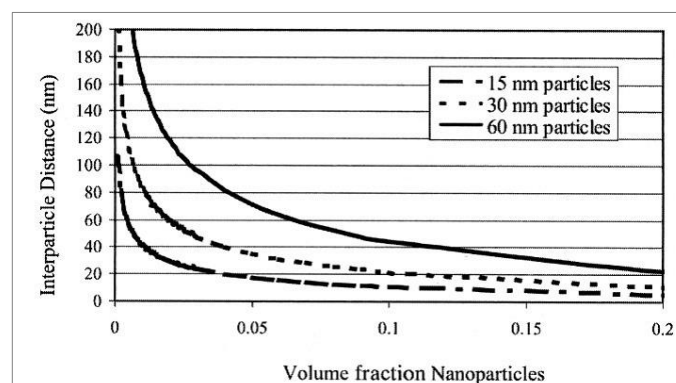
Na kontaktu dviju faza uspostavljaju se međudjelovanja o kojima ovisi hoće li međupovršina biti slabo mjesto u strukturi kompozita na kojoj će doći do popuštanja uslijed vanjskog opterećenja. Veličina međupovršine odgovara veličini specifične površine punila koja ovisi o veličini čestica punila. Za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje daleko veću površinu kontakta s okolnom polimernom matricom.



Slika 2. Specifična površina punila po jedinici volumena u ovisnosti o veličini sferičnih čestica koje su idealno dispergirane- ispod 100 nm pokazuje značajno povećanje specifične površine. Međupovršina kontrolira stupanj interakcije u sustavu, a time i svojstva kompozita.¹

Morfologija kompozita

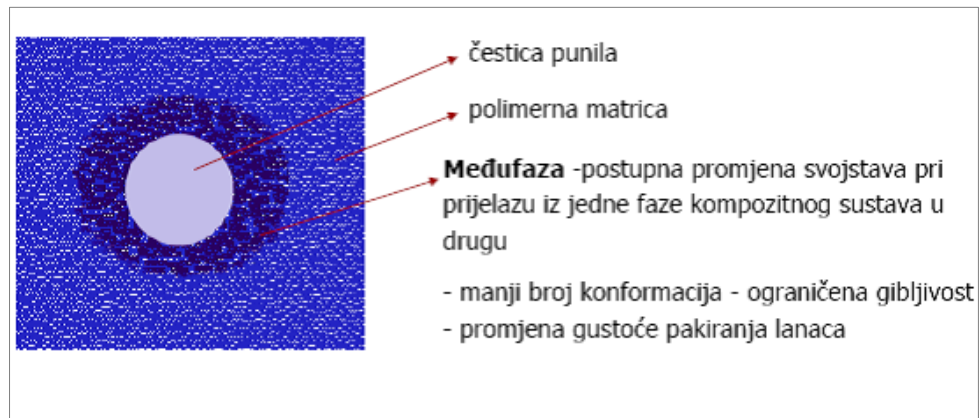
Snižanjem veličine čestica punila na nanodimenzije za isti volumni udio u polimernoj matrici dolazi do promjena u morfologiji višefaznih kompozita; smanjuje se udaljenost između čestica punila, što osobito dolazi do izražaja u sustavima s nižim volumnim udjelom punila (slika 3).



Slika 3. Promjena međučestičnog razmaka u funkciji volumnog udjela punila i veličine čestica za sferične idealno dispergirane čestice.¹

Udio matrice u međufaznom sloju

Kontakt između faza sustava je trodimenzionalan, odnosno definira se međufazni sloj ili međufaza. Promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose se na slijedeći sloj polimernih molekula itd. dublje u masu polimera dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube (slika 4).



Slika 4. Prikaz međufaznog sloja u polimernom kompozitu.¹

U nanokompozitnim sustavima znatno je veći udio matrice u međufaznom sloju, u odnosu na sustave s mikropunilima. Stoga se većina utjecaja postiže već pri malim volumnim udjelima punila, a pri tom se ne narušavaju druga svojstva materijala.

2.2. POLILAKTID

Polilaktid (PLA) je biorazgradivi termoplastični polimer, dobiven iz obnovljivih izvora te je intenzivno istraživana tijekom zadnjih nekoliko desetljeća.

Laktidi iz kojih se proizvodi PLA mogu se proizvesti mikrobiološkom fermentacijom poljoprivrednih nusproizvoda u velikoj količini, pa PLA predstavlja održivu alternativu prema petrokemijskim proizvodima.²

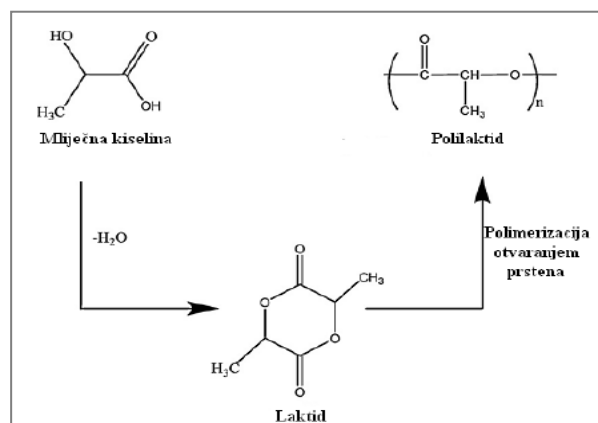
2.2.1. Dobivanje PLA^{3,4}

Izravna kondenzacija mliječne kiseline

Zbog prisutne vode i raznih nečistoća ovom metodom mogu se dobiti samo niskomolekulni polimeri, koji imaju lošija mehanička svojstva, obojeni su i racemizirani. Zbog ovih nedostataka PLA se obično proizvodi polimerizacijom otvaranjem prstena.

Polimerizacija otvaranjem prstena

U prvoj fazi tijekom oligomerizacije isparavanjem se uklanja kondenzacijska voda. Ovisno o udjelu L i D stereooizomera, dolazi do stvaranja PLA oligomera niske molekulske mase koji se katalitički depolimeriziraju transesterifikacijom pri čemu mogu nastati tri stereoooblika: L-laktid, D-laktid i mezo-laktid (smjesa L i D izomera). U drugoj fazi iz nastalog laktid monomera polimerizacijom otvaranjem prstena nastaje polimer visoke molekulske mase (slika 5). Polimerizacija otvaranjem prstena najčešće je katalizirana kositrovim oktoatom.



Slika 5. Polimerizacija otvaranjem prstena.⁴

2.2.2. Svojstva PLA³

Svojstva PLA pružaju mogućnost široke uporabe i mogu se proizvesti s različitim omjerima izomera laktidne kiseline te različitim molekulskim masama i kristalnosti.

PLA je semikristaliničan polimer sa staklištem oko 55°C i talištem oko 180°C. Temperatura taljenja i stupanj kristalnosti ovisni su o molekulskoj masi, toplinskoj povijesti i čistoći polimera.

Alifatski poliesteri imaju općenito ograničenu toplinsku stabilnost. Polimeri koji sadrže esterske veze su skloni degradaciji u manje frakcije čak i prilikom kraćeg vremena izlaganja toplini. Toplinska stabilnost polimera temeljenih na mliječnoj kiselini je odgovarajuće loša na povišenim temperaturama ali se istraživanja uglavnom odnose na poli(L-mliječnu kiselinu, poli(L-lakid) i poli(rac-laktid). Dobiveni rezultati istraživanja pokazali su da će se karbonilna ugljik-kisik veza rascijepiti izotermnim zagrijavanjem. Ovaj postulat je temeljen na ustanovljenim promjenama u raspodjeli elektronskog naboja ne-vezujućih elektrona karbonilne ugljik kisik veze za toplinski degradiran poli(laktid). Za ugljik kisik vezu nije uočena nikakva promjena. Reakcije prilikom kojih dolazi do toplinske razgradnje polimera na bazi mliječne kiseline su termohidroliza, depolimerizacija, termooksidativna degradacija, i reakcije transesterifikacije.

Na topljivost polimera utječu stupanj kristalnosti i molekulska masa. Za čistu PLA pogodna otapala su organska otapala na bazi klora i fluora, dioksan, dimetil-sulfoksid i metil-etil keton. Najvažnija neotapala su voda, alkoholi i nesupstituirani ugljikovodici kao heksan, heptan i dr. Mehanička svojstva određuje udio kristalne faze pa semikristalinična PLA ima bolja mehanička svojstva od amorfne. Semikristalinična PLA ima približan vlačni modul od 3 GPa, vlačnu čvrstoću od 50-70 MPa, modul savitljivosti od 5 GPa, savojnu čvrstoću od 100 MPa i istežljivost od oko 4%. Iako su njegova vlačna čvrstoća i modul elastičnosti usporedivi s PET-om, slaba žilavost ograničava njegovu primjenu kada je potrebna plastična deformacija na višim razinama naprezanja. PLLA visoke molekulske mase ima dovoljnu čvrstoću za upotrebu kao materijal za podnošenje opterećenja u medicinskoj primjeni, ali sporo degradira zbog kristalnih domena koje djeluju ojačavajuće.

Veoma važna svojstva PLA su biorazgradljivost biokompatibilnost i netoksičnost. Biorazgradljiva plastika je ona plastika čija je razgradnja moguća pomoću prirodnih mikroorganizama tijekom određenog vremena (60-90% materijala tijekom 60-180 dana). Zbog svojstva netoksičnosti prilikom primjene u medicini nema kancerogenih posljedica niti

ometa zarastanje tkiva. PLA u živim organizmima hidrolizira u sastavnu α -hidroksi kiselinu nakon čega se uključuje u proces trikarboksilne kiseline i izlučuje iz organizma.

2.2.3. Primjena PLA⁴

Zbog svojstva biokompatibilnosti i netoksičnosti PLA ima široku primjenu u medicini za proizvodnju resorbirajućih šavova i protetike. PLA pokazuje visoku otpornost na ogrebotine, transparentnost i sjaj, otpornost na ulje masnoću alkohol i vodu. Ipak, zbog relativno jake hidrofilnosti i propusnosti vodene pare niska barijerna svojstva za ugljični dioksid i umjerena za kisik primjena u prehrambenoj industriji je ograničena.

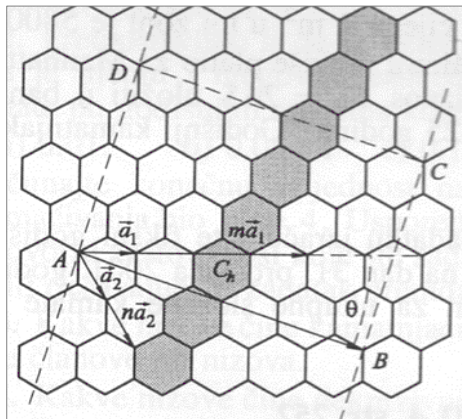
Zanimanje za biorazgradljive materijale je u stalnom porastu ali proizvodnja je još uvijek manja od očekivane. Glavni razlog je visoka cijena proizvodnje. Zbog toga se, dodatkom različitih punila, pokušava sniziti cijena proizvodnje, uz zadržavanje svojstava biorazgradljivosti.

2.3. UGLJIKOVE NANOCJEVČICE

2.3.1. Struktura ugljikovih nanocjevčica

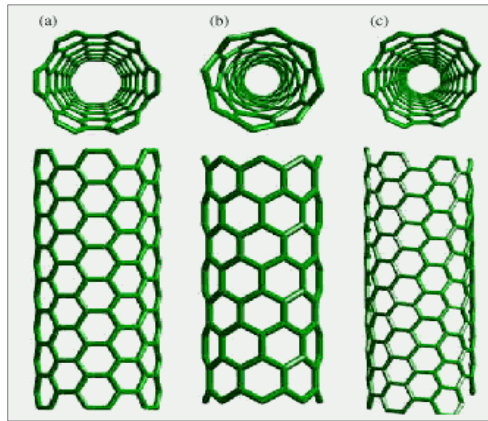
Ugljikove nanocjevčice s više stjenki otkrio je Sumio Iijima 1991. godine. Naziv nanocjevčice dolazi od njihove veličine. Promjer nanocjevčica je nekoliko nanometara dok dužina može iznositi i nekoliko centimetara. Izgrađene su od atoma ugljika raspoređenih u šesterokutnu ravnu mrežu koja u čvorovima ima atome. Mreža je savijena u sićušnu cijev.

Ugljikove nanocjevčice mogu biti s jednom stjenkom (SWCNT) i više stjenki (MWCNT). Osnovna struktura obje skupine izvodi se iz planarne strukture grafena. Ugljikove nanocjevčice s jednom stjenkom mogu se zamisliti kao grafenski listići smotani u cilindar bez rubova. Krajevi bilo kojeg vektora koji povezuje dvije točke na ravnini grafenskog listića mogu se spojiti pri čemu nastaje nanocjevčica (slika 6).¹



Slika 6. Šesterokutna rešetka ugljikovih atoma: konstrukcija nanocjevčice $(m, n) = (4, 2)$.⁵

SWCNT se dijele na akiralne i kiralne. Kod akiralnih zrcalna slika ima identičnu strukturu kao i original, te razlikujemo dva tipa: fotelje i cik-cak nanocjevčice. Kod ugljikovih nanocjevčica vrste fotelja kut kiralnosti θ iznosi 30° i pojas šesterokuta je paralelan s osi cjevčice (slika 7a). Kada je kut kiralnosti 0° formiraju se cik-cak nanocjevčice (slika 7b). Zrcalna slika kiralnih nanocjevčica ne može poklopiti s originalom, a formiraju se kada je kut kiralnosti između 0° i 30° (slika 7c).¹



Slika 7. Različiti tipovi jednoslojnih nanocjevčica: a) fotelja, b) cik-cak c) kiralna nanocjevčica.⁶

Ugljikove nanocjevčice s više stjenki sastoje se od dva ili više koncentričnih cilindričnih slojeva grafena koaksijalno smještenih oko centralne šuplje sredine s međuslojnim razmakom kao u grafitu 0.34 nm (slika 8).¹



Slika 8. Ugljikove nanocjevčice s više stjenki.⁷

2.3.2.Svojstva ugljikovih nanocjevčica¹

Rezultati istraživanja snopa SWCNT pokazala su da se porastom promjera snopa nanocjevčica s jednom stjenkom modul značajno snižava. Rezultati upućuju na slab prijenos naprezanja između SWCNT unutar snopa. Stoga je za primjenu SWCNT kao punila nužno postići odvajanje SWCNT iz snopova. MWCNT imaju manji modul u odnosu na SWCNT. Popuštanje se događa mehanizmom mača i korica pri čemu samo vanjska nanocjevčica nosi naprezanje, a ostale unutarnje klize i izvlače se.

Modul elastičnosti ovisi o debljini grafitnog sloja i načinu kako je smotana nanocjevčica. SWCNT mogu podnijeti visoke promjene kutova, izvijanja i drugih deformacija, a da su deformacije potpuno povratne. Razlog je to što jednoatomska debljina stjenke onemogućava koncentraciju naprezanja i sposobnost rehibridizacije ugljikovih atoma.

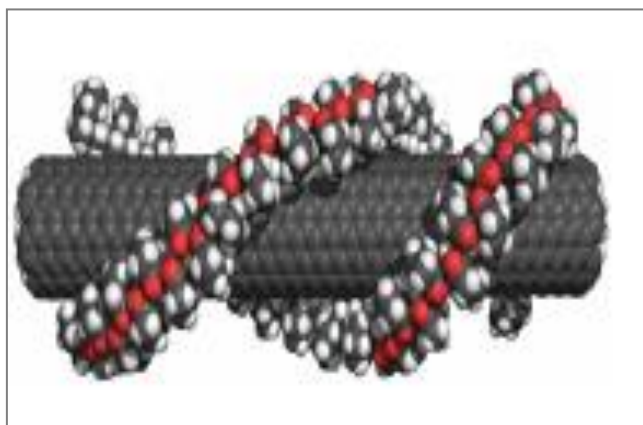
Ugljikove nanocjevčice mogu biti vodiči ili poluvodiči ovisno o njihovoj strukturi. Sve nanocjevčice u konfiguraciji naslonjača su metali, dok su cik-cak i kiralne metali ili poluvodiči.

Imaju izrazito dobru čvrstoću i žilavost. Najvažnija svojstva ugljikovih nanocjevčica sa industrijskog gledišta su: električna provodnost koja je približna provodnosti bakra, mehanička čvrstoća koja je 15 do 20 puta veća u odnosu na čelik i toplinska provodnost pet puta veća od bakra. Kombinacija ovih svojstava omogućava širok spektar primjene ugljikovih nanocjevčica.

2.3.3. Modifikacija ugljikovih nanocjevčica

Ugljikove nanocjevčice mogu se modificirati mehanizmom kemijske adsorpcije i mehanizmom nekovalentne modifikacije.

Nekovalentna modifikacija je jedan od najčešće korištenih metoda za deaglomeraciju i izoliranje pojedinačnih CNT. Površina cijevi se može modificirati vezivanjem molekula preko π - π interakcija između dvostrukih veza polimernog lanca i dvostrukih veza heksagona na stjenki ugljikove nanocjevčice (slika 9). Ova modifikacija pokazuje određene prednosti u odnosu na kovalentnu a to su: stvaranje kemijskih veza bez promjene strukture i električnih svojstava, jednostavna izvedba i može se primijeniti na netretirane dugačke ugljikove nanocjevčice.

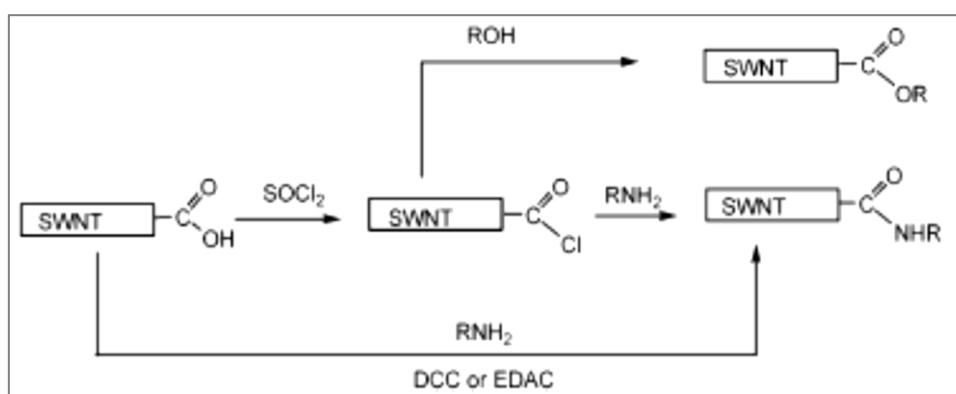


Slika 9. Omotavanje površine SWCNT polimernim lancima.¹

Mehanizam kovalentne modifikacije predstavlja vezivanje polimernih makromolekula jakim kovalentnim vezama na površinu nanocjevčica.

Metodologija kovalentnog modifikiranja "graftiranje na"

U prvom stupnju odvija se sinteza polimernih lanaca koji su terminirani reaktivnom skupinom ili radikalskim perkusorom. Za ne-oksidirane i ne-funkcionalizirane CNT u drugom stupnju odvija se funkcionalizacija radikalskim i karbanionskim adicijama ili cikloadicijama između reaktivnih skupina na krajevima polimernog lanca i dvostruke veze na stjenki ugljikove nanocjevčice.¹ Za oksidirane i pre-funkcionalizirane CNT mehanizmi kovalentne modifikacije prikazani na slici 10.



Slika 10. Mehanizmi modifikacije CNT.⁸

Jaka oksidacijska sredstva uzrokuju vezivanje $-\text{COOH}$ skupina na otvorene krajeve nanocjevčica. U međustupnju provodi se tretman kiselim kloridom. Ako su polimerni lanci terminirani $-\text{OH}$ skupinom nastaje esterska veza na SWCNT. Kada su lanci terminirani $-\text{NH}_2$ skupinom nastaje amidna veza na SWCNT.

Ovakvom modifikacijom ne razrušava se konjugirana struktura nanocjevčice i mogu se koristiti polimerni lanci definirane molekulne mase i polidisperznosti. Nedostatak ove metode je što se mogu graftirati samo polimerne molekule s funkcionalnim skupinama i što vezanje početnih molekula polimera sterički ometa daljnje vezivanje makromolekula.

Metodologija kovalentnog modifikiranja "graftiranje sa"

Inicijator je kovalentno vezan za površinu ugljikovih nanocjevčica procesima razvijenim za funkcionaliziranje malim molekulama. Zatim slijedi polimerizacija monomera na inicijator na površini ugljikove nanocjevčice. Proces polimerizacije odvija se različitim mehanizmima ovisno o vrsti inicijatora i monomera.¹

2.4. KINETIKA KRISTALIZACIJE PLA NANOKOMPOZITA

Za istraživanje kinetike kristalizacije u izotermnim i neizotermnim uvjetima do danas su razvijeni brojni modeli. Istraživanjem kristalizacije u izotermnim uvjetima moguće je dobiti parametre koji govore o mehanizmu rasta kristala (sferolita), dok kristalizacija u neizotermnim uvjetima daje uvid u ponašanje polimera, polimernih mješavina, kao i polimernih sustava u tehnološkom procesu preradbe.

Kinetika izotermne kristalizacije istražuje se taljenjem uzorka i prati se kristalizacija u vremenu t pri različitim temperaturama izotermne kristalizacije T_c u određenom temperaturnom području. Za proučavanje kinetike izotermne kristalizacije, osim brojnih drugih modela, koristi se Avramijev model. Na temelju izračuna parametara kristalizacije Avramijevog modela moguće je odrediti kinetiku izotermne kristalizacije.

Uz pretpostavku linearne proporcionalnosti razvijene topline i kristalnosti, relativna kristalnost u vremenu t može se računati pomoću jednadžbe 1:

$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH_c/dt) dt}{\int_0^{t_\infty} (dH_c/dt) dt} \quad (1)$$

gdje je u brojniku toplina kristalizacije koja se određuje integriranjem krivulje kristalizacije u vremenu od početka kristalizacije t_0 do vremena t , a u nazivniku toplina kristalizacije koja se određuje integriranjem krivulje kristalizacije u vremenu od početka kristalizacije t_0 do kraja kristalizacije t_∞ .

Prema Avramijevom modelu, relativna kristalnost, $X(t)$, u odnosu na vrijeme kristalizacije, t , definirana je jednadžbom 2:

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

gdje je: $X(t)$ - relativna kristalnost u vremenu t

k - kinetička konstanta proporcionalna gustoći nukleacije i brzini rasta kristala

n - predstavlja dimenzionalnost i mehanizam nukleacije rastućih semikristalnih struktura

Vrijednost Avramijeva eksponenta n ovisi o mehanizmu nukleacije i rastu kristala; parametar k je funkcija brzine nukleacije i brzine rasta kristala.

Proces kristalizacije sastoji se od primarnog i sekundarnog stupnja kristalizacije i ovisi o temperaturi. Ako se pretpostavi da relativni stupanj kristalizacije raste s vremenom kristalizacije tada se Avramijeva jednadžba može koristiti za analizu izotermne kristalizacije u taljevini. Prevođenjem Avramijeve jednadžbe u logaritamski oblik dobijemo:

$$\log - \ln(1 - X(t)) = n \log t + \log k \quad (3)$$

Iz grafičkog prikaza ovisnosti $\log [-\ln(1-X(t))]$ o $\log t$ dobije se pravac iz čijeg se nagiba može odrediti Avramijev eksponent n , a iz odsjeka na ordinati brzina kristalizacije k .

Vrijeme kad je iskristaliziralo 50% uzorka, $t_{1/2}$, kao i vrijeme u kojem je dostignut maksimum pika kristalizacije, t_{max} , mogu se izračunati pomoću parametara k i n , prema sljedeće dvije jednadžbe (4) i (5):

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{1/n} \quad (4)$$

$$t_{max} = \left(\frac{n-1}{nk} \right)^{1/n} \quad (5)$$

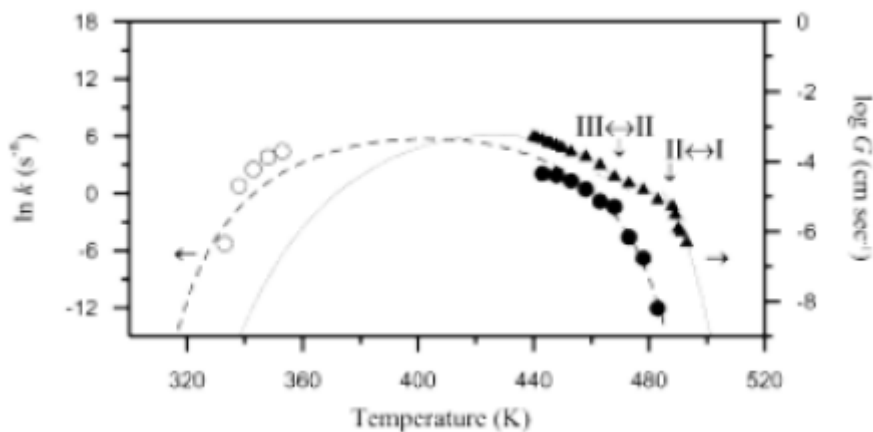
Budući da je konstanta brzine kristalizacije k proporcionalna brzini rasta kristala na n -tu potenciju, postoje značajne razlike u izgledu krivulja ovisnosti $t_{1/2}$, odnosno k , o temperaturi izotermne kristalizacije. Vjerodostojniji pokazatelj brzine izotermne kristalizacije je parametar K , koji se računa pomoću jednadžbe (6):⁹

$$k = K^n \quad (6)$$

Avramijev parametar n daje informaciju o prirodi nukleacije i procesu rasta kristala. Ako je vrijednost parametra $n \sim 3$ za očekivati je trodimenzionalni rast kristala (sferolitna struktura) nastao netoplinskim procesom kristalizacije. S druge strane, vrijednost parametra n između 2 i 3 označava stvaranje „krnje“ sferolitne strukture koja predstavlja nepotpuni trodimenzionalni rast, tj. samo dio kristala raste trodimenzionalno.¹⁰

2.4.1. Utjecaj temperature na kinetiku kristalizacije PLA

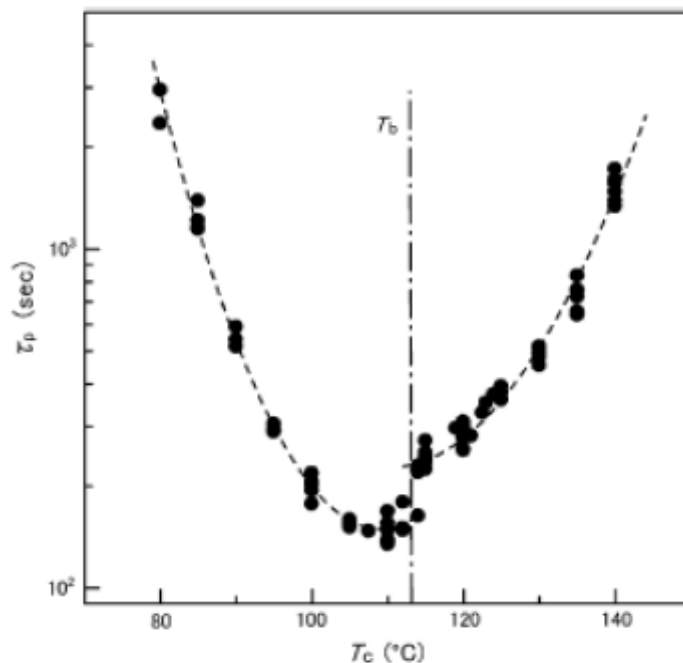
Brojna istraživanja temeljena na proučavanju kinetike izotermne kristalizacije pokazala su da se brzina kristalizacije, ovisno o temperaturi i temperaturnom rasponu, povećava, a zatim smanjuje. Oblik krivulje ovisnosti brzine kristalizacije o temperaturi izotermne kristalizacije za većinu polimera je konveksnog oblika. Primjer krivulje za poli(trimetilen tereftalat) prikazan je na slici 11.¹¹



Slika 11. Promjena Avramijevog koeficijenta $\ln k$ u funkciji promjene temperature kristalizacije, s eksperimentalnim vrijednostima za kristalizaciju iz taline (●) i hladnu kristalizaciju (○).¹¹

Rezultati pokazuju da se brzina kristalizacije značajno snižava približavanjem temperature izotermne kristalizacije staklištu ili talištu. Za brzinu hladne kristalizacije, odnosno izotermne kristalizacije u blizini staklišta, dominantan je mehanizam difuzijskog procesa zbog čega se brzina hladne kristalizacije značajno povećava povišenjem temperature izotermne kristalizacije T_c ¹¹.

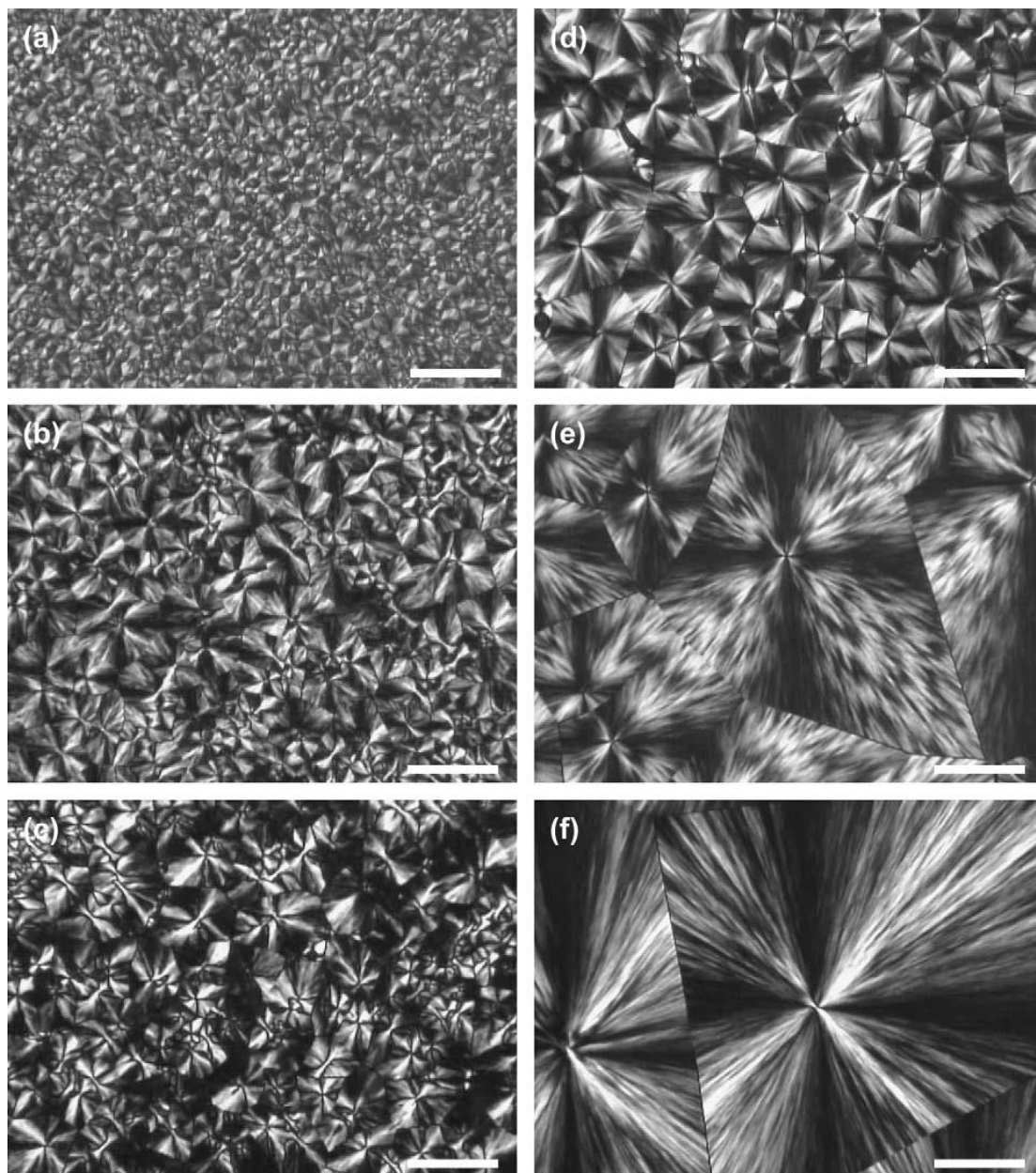
Prema istraživanjima Yasinuwe i sur.¹² na uzorcima poli(L-laktida), pronađena je svojevrsna specifičnost kristalizacijskog ponašanja polilaktida u odnosu na druge polimere, koja se očituje u nepravilnosti oblika krivulje ovisnosti vremena kad je iskristaliziralo 50% uzorka $t_{1/2}$, obrnuto proporcionalne brzini izotermne kristalizacije, o T_c (slika 12).



Slika 12. Krivulja ovisnosti $t_{1/2}$ o temperaturi izotermne kristalizacije T_c za uzorke PLLA.¹²

Autori ovog rada definirali su pojam T_b (engl. *boundary temperature*), graničnu temperaturnu vrijednost koja razdvaja dva raspona temperatura izotermne kristalizacije polilaktida: niskotemperaturni ($T_c < T_b$) i visokotemperaturni raspon ($T_c > T_b$).

U niskotemperaturnom rasponu ($T_c < T_b$) lanci makromolekula polilaktida manje su gibljivi nego u visokotemperaturnom rasponu pa je zbog toga usporen i ograničen rast kristala. Rezultat je velik broj sferulita malih dimenzija i manjeg stupnja uređenosti strukture. U visokotemperaturnom rasponu lanci makromolekula polilaktida imaju veću gibljivost, a rezultat po završetku kristalizacije jest mali broj sferulita velikih dimenzija, koji rastu prevelikom brzinom da bi ostavili dovoljno prostora za razvoj kristala iz svih nukleacijskih centara, ali kristalna struktura je uređenija. Na slici 13 prikazane su optičke mikrografije koje opisuju gore opisani efekt.



Slika 13. Optičke mikrografije izotermno kristaliziranih uzoraka PLLA matrice na T_c
 a) 81°C, b) 91°C, c) 111°C, d) 116°C, e) 121°C i f) 126°C.

Skala na slici označava 50 μm .¹²

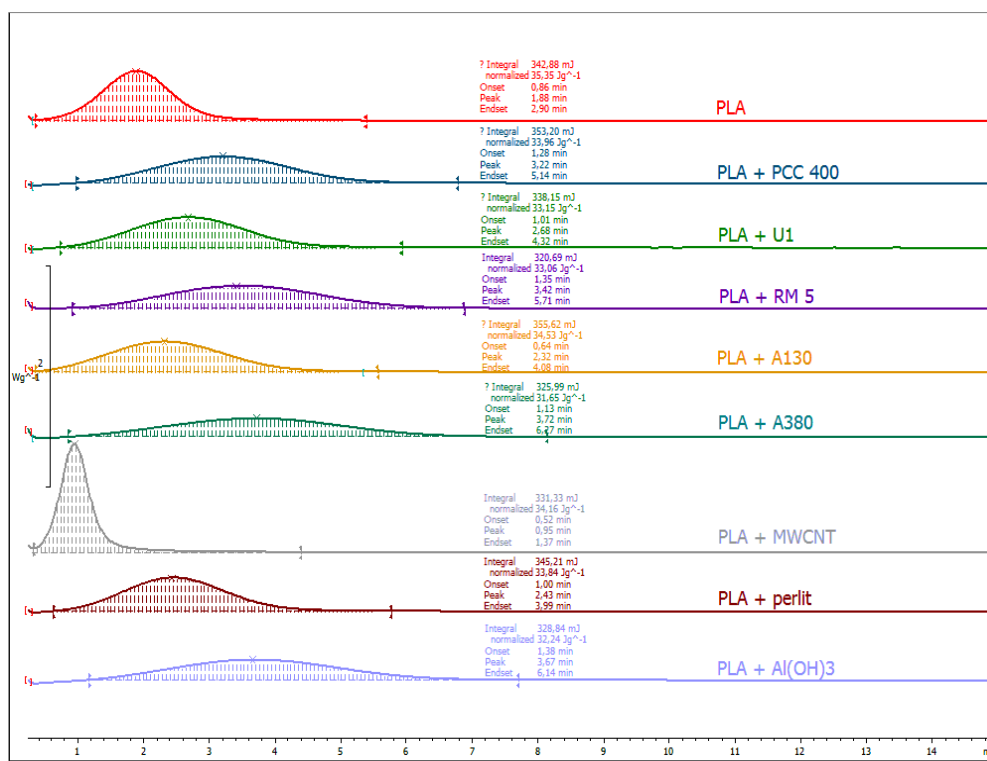
Rezultati rendgenskih snimaka istih uzoraka su pokazali da se u ovisnosti o temperaturi izotermne kristalizacije, razvijaju dvije različite kristalne modifikacije istog uzorka: s povišenjem temperature izotermne kristalizacije, pri graničnoj temperaturi (T_b) kristalna struktura PLA se diskretno mijenja iz trigonalne (β -modifikacije), manje uređene, u ortorompsku (α -modifikaciju), uređeniju kristalnu strukturu.¹²

2.4.2. Utjecaj punila na kinetiku kristalizacije PLA

Vrsta i karakteristike punila kao što su oblik i veličina čestica, sklonost čestica punila agregaciji i kristalna struktura imaju vrlo važan učinak na svojstva kompozitnog materijala. Umješavanjem različitih vrsta punila u polimernu matricu moguće je proizvesti materijal koji ima zadovoljavajuća primjenska svojstva.

Rezultati istraživanja u okviru ranije provedenog završnog rada¹³ pokazuju da dodatak punila značajno utječe na kinetiku kristalizacije PLA matrice.

Proučavao se utjecaj različitih punila na svojstva PLA. Slika 14 prikazuje eksperimentalno određene krivulje toplinskog toka u funkciji vremena za četvrti segment DSC tijekom eksperimenta u kojem su uzorci PLA matrice i PLA/punilo izotermno kristalizirali. U odnosu na čistu PLA matricu dodatak različitih punila uzrokovao je pomicanje pikova izotermne kristalizacije. Također je vidljivo da se dodatkom punila mijenja širina pika.



Slika 14. Krivulje izotermne kristalizacije polimerne matrice PLA i kompozitnog sustava PLA/punilo u funkciji vremena.¹³

S obzirom na polimernu matricu PLA, prisutnost svih punila osim MWCNT pomiče pik kristalizacije prema višim vremenima, produljuje vrijeme kristalizacije, a smanjuje toplinski

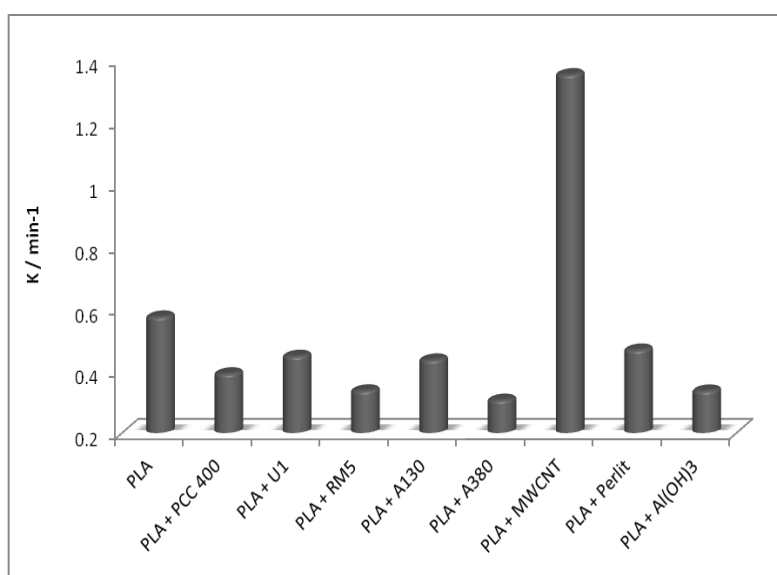
tok što upućuje da se kristalizacija PLA matrice usporava. Iznimka su ugljikove nanocjevčice koje jedine povećavaju brzinu kristalizacije.

Daljnja analiza provedena je prema Avramijevom modelu. U tablici 1 prikazane su vrijednosti koeficijenta linearne regresije i Avramijevih parametara za polimernu matricu i kompozitne sustave.

Tablica 1. Koeficijent linearne regresije i Avramijevi parametri za polimernu matricu PLA i kompozitni sustav PLA/punilo.¹³

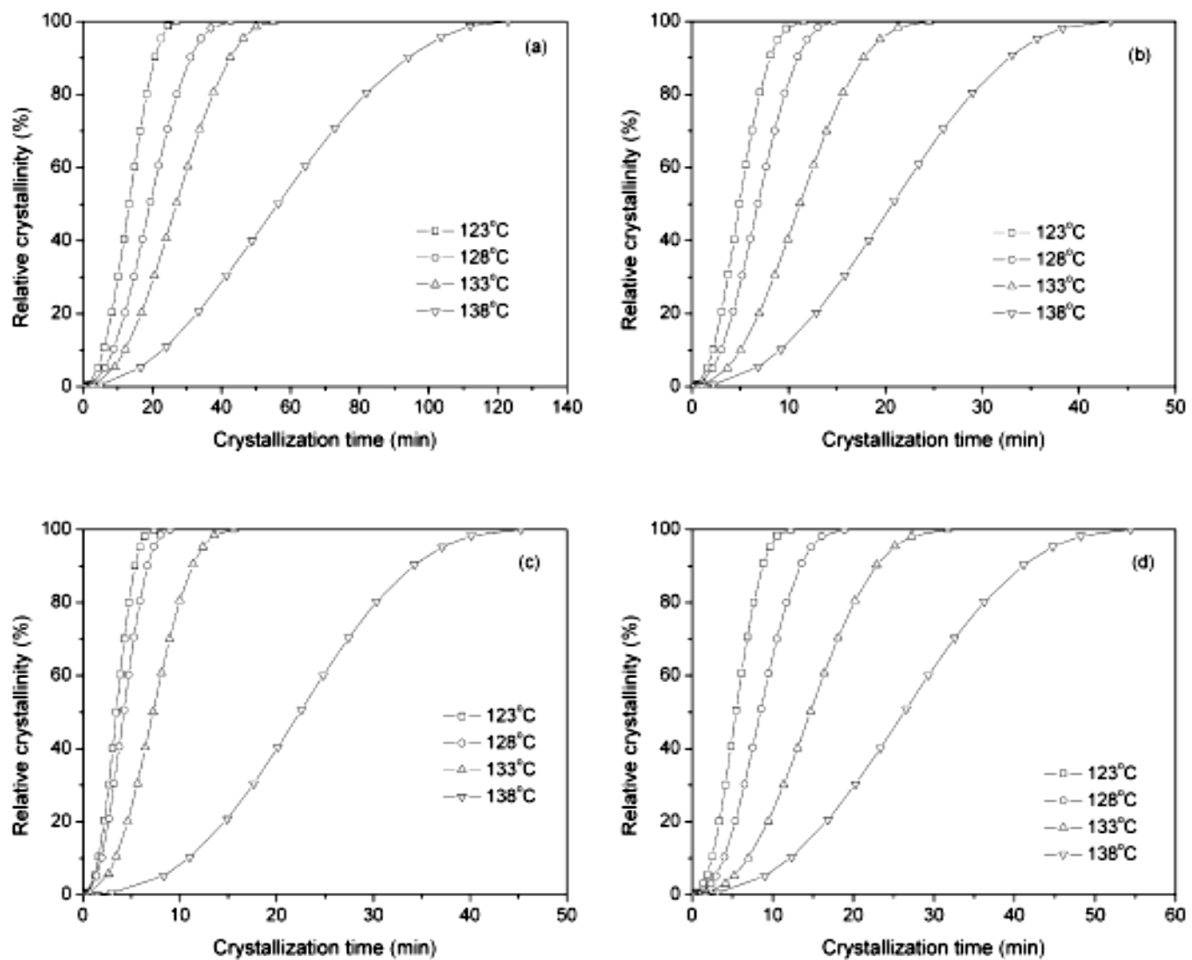
Sustavi	R ²	N	k	K
PLA	0,9992	3,2218	0,1666	0,5733
PLA + PCC 400	0,9996	2,6595	0,0822	0,3908
PLA + U1	0,9996	2,6958	0,1142	0,4471
PLA + RM5	0,9996	2,6841	0,0535	0,3359
PLA + A130	0,9996	2,6476	0,1105	0,4352
PLA + A380	0,9991	2,5905	0,0465	0,3059
PLA + MWCNT	0,9991	3,0507	2,5252	1,3549
PLA + Perlit	0,9995	2,7743	0,1211	0,4672
PLA + Al(OH) ₃	0,9992	2,4686	0,0675	0,3356

Vrijednosti parametra K prikazane na slici 15 smanjuju se dodatkom svih punila osim ugljikovih nanocjevčica (MWCNT). Ovi rezultati upućuju da dodatak svih punila uz iznimku MWCNT usporava kristalizaciju PLA matrice.



Slika 15. Promjena parametra K polimerne matrice PLA i kompozitnih sustava PLA/punilo.¹³

Huishan Wang i Zhaobin Qiu¹⁴ proučavali su utjecaj različitog udjela grafen oksida na kinetiku kristalizacije PLLA. Analizirani uzorci pripremljeni su umješavanjem PLLA s 0,5, 1 i 2% grafen oksida. Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije istražena je kinetika izotermne kristalizacije u temperaturnom području od 123 do 138°C. Dobiveni rezultati grafički su prikazani na slici 16 kao ovisnost relativne kristalnosti o vremenu kristalizacije za čisti PLLA i PLLA/ grafen oksid nanokompozit s 0,5%, 1% i 2% grafen oksida pri različitim temperaturama kristalizacije.



Slika 16. Ovisnost relativne kristalnosti o vremenu kristalizacije za čisti PLLA (a) i PLLA/grafen oksid nanokompozit s 0,5% (b), 1% (c), 2% (d) grafen oksida pri različitim temperaturama kristalizacije.¹⁴

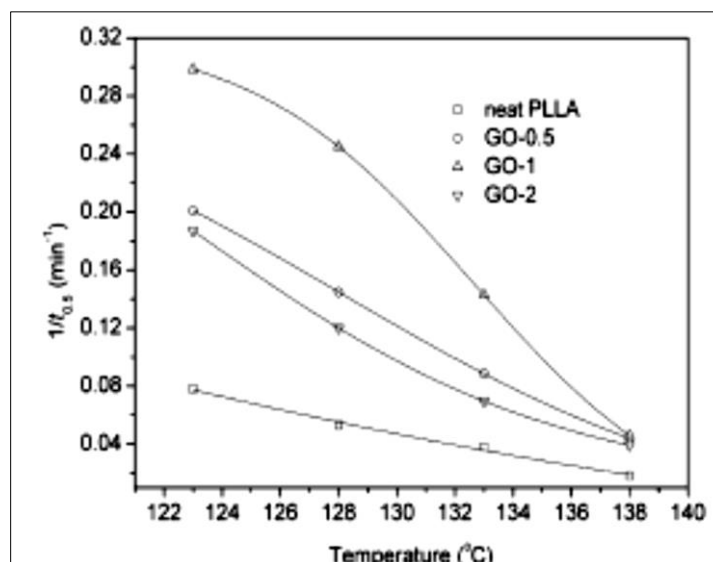
Iz dobivenih krivulja promatran je utjecaj promjene temperature kristalizacije na vrijeme kristalizacije kao i utjecaj dodatka grafen oksida pri određenoj temperaturi na vrijeme kristalizacije. Sve krivulje su sličnog sigmoidalnog oblika. Povećanjem temperature povećava se vrijeme kristalizacije za čisti PLA i za sve PLA/grafen oksid nanokompozite. Kinetika

izotermne kristalizacije čistog PLA i nanokompozita dalje je analizirana Avramijevim modelom. Vrijednosti Avramijevih parametara prikazane su u tablici 2. Vrijednosti parametra n za čisti PLLA i nanokompozite su približno jednake i kreću se oko 2,3 pa se može zaključiti da je dominantan mehanizam kristalizacije sferuličan rast. Vrijednost parametra k se povećava na svim temperaturama kristalizacije što upućuje na povećanje brzine kristalizacije dodatkom grafen oksida.

Tablica 2. Vrijednosti Avramijevih parametara čiste PLA i PLA/grafen oksid nanokompozita na različitim temperaturama kristalizacije.¹⁴

Samples	T_c (°C)	n	k (min ⁻ⁿ)	$t_{0.5}$ (min)
PLLA	123	2.5	1.2×10^{-3}	12.8
	128	2.5	5.1×10^{-4}	19.0
	133	2.5	2.0×10^{-4}	26.2
	138	2.2	9.0×10^{-5}	54.4
GO-0.5	123	2.2	2.0×10^{-2}	5.0
	128	2.2	9.8×10^{-3}	6.9
	133	2.2	3.1×10^{-3}	11.3
	138	2.1	9.8×10^{-4}	22.8
GO-1	123	2.4	3.9×10^{-2}	3.3
	128	2.3	2.7×10^{-2}	4.1
	133	2.3	7.9×10^{-3}	7.0
	138	2.4	3.6×10^{-4}	21.8
GO-2	123	2.3	1.4×10^{-2}	5.3
	128	2.4	4.4×10^{-3}	8.3
	133	2.4	1.1×10^{-3}	14.4
	138	2.4	3.4×10^{-4}	25.5

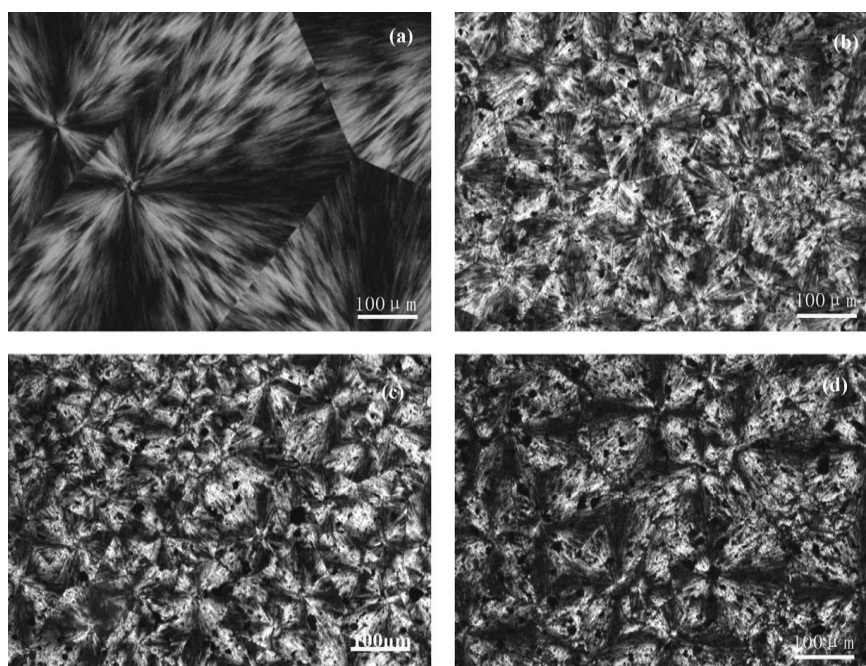
Kinetika kristalizacije praćena je i preko $1/t_{1/2}$ parametra čije su vrijednosti grafički prikazane na slici 17. Vrijednost $1/t_{1/2}$ se smanjuje povećanjem temperature kristalizacije za čisti PLA i za sva tri nanokompozita sa različitim udjelom grafen oksida, što pokazuje da se brzina kristalizacije smanjuje povećanjem temperature kristalizacije.



Slika 17. Ovisnost $1/t_{1/2}$ o temperaturi kristalizacije pri različitim udjelima grafen oksida.¹⁴

Analiza promjene brzine kristalizacije pokazala je da se povećanjem udjela grafen oksida pri određenoj temperaturi brzina kristalizacije PLLA povećava, dostižući maksimum pri udjelu punila 1%, nakon čega se brzina kristalizacije smanjuje. Ovakav rezultat može se pripisati svojstvu grafen oksida koji djeluje kao nukleacijsko sredstvo te potiče kristalizaciju PLA.

Na slici 18 prikazane su snimke čiste PLLA i PLLA/ grafen oksid nanokompozita na temperaturi kristalizacije 138 °C.

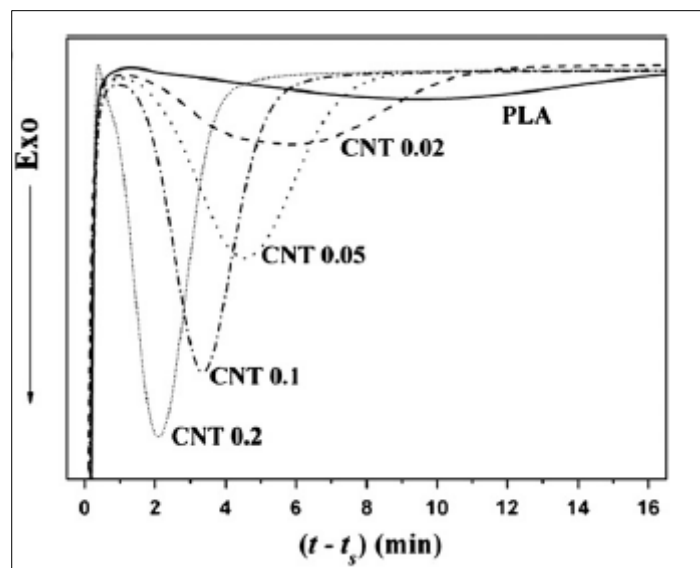


Slika 18. Slike čiste PLLA i PLLA/ grafen oksid nanokompozita na temperaturi kristalizacije 138 °C; (a) čista PLLA, (b) 0,5% grafen oksid, (c) 1% grafen oksid, (d) 2% grafen oksid.¹⁴

Na slici 18 vidi se da je gustoća nukleacije PLLA sferulita kod PLLA / grafen oksid nanokompozita veća nego kod čiste PLA što se objašnjava djelovanjem grafen oksida kao nukleacijskog sredstva. Međutim, treba primijetiti da se gustoća nukleacije prvo povećava, a zatim smanjuje s povećanjem udjela grafen oksida od 0,5 do 2 % u PLLA /grafen oksid nanokompozitima, pokazujući maksimum na 1 % udjela grafen oksida.

Nukleacijski efekt izazvan prisustvom grafen oksida postaje učinkovitiji porastom udjela grafen oksida do 1%. Daljnjim povećanjem udjela punila može doći do aglomeracije punila, pa se zbog toga nukleacijska gustoća smanjuje.¹⁴

Istraživanje Sang Ho Parka i sur.¹⁵ temeljilo se na proučavanju kinetike izotermne kristalizacije PLA/CNT nanokompozita na uzorcima različitih udjela ugljikovih nanocjevčica pri različitim temperaturama izotermne kristalizacije. Na slici 19 prikazana je kinetika izotermne kristalizacije pri 110 °C i različitim udjelima CNT-a.

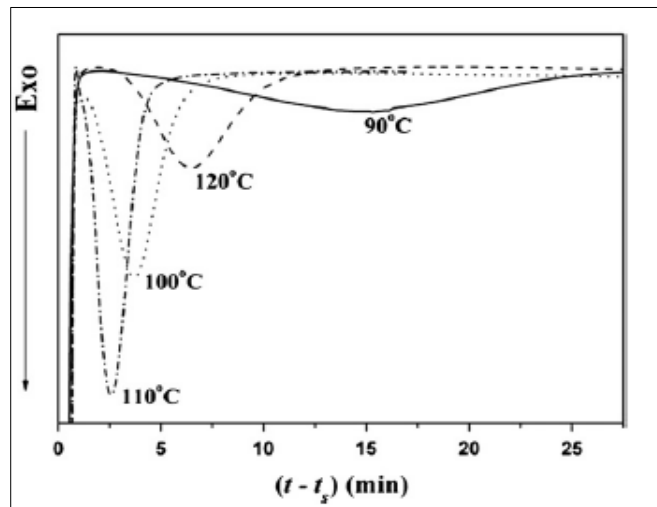


Slika 19. Kinetika izotermne kristalizacije pri 110 °C i različitim udjelima CNT-a.¹⁵

Vidljivo je da se pri temperaturi izotermne kristalizacije $T_c = 110^\circ\text{C}$ povećanjem udjela CNT-a egzotermni pikovi kristalizacije pomiču ulijevo, tj. porast udjela CNT-a ubrzava kristalizaciju PLA. Ovakav rezultat može se pripisati svojstvu ugljikovih nanocjevčica koje djeluju kao nukleusi te potiču kristalizaciju PLA.

Utjecaj različite temperature izotermne kristalizacije na brzinu kristalizacije prikazan je na slici 20. Vidljivo je da je optimalna temperatura kristalizacije 110 °C. Na toj temperaturi se postiže ravnoteža između nukleacije i rasta kristala. Što je manja pokretljivost polimernih

segmenata, nukleacija započinje pri nižim temperaturama. Međutim, rast kristala događa se pri višim temperaturama kad je viskoznost polimera mala.



Slika 20. Kinetika izotermne kristalizacije nanokompozita PLA/CNT ($w_{CNT} = 0.2$) pri različitim temperaturama izotermne kristalizacije.¹⁵

Kinetika izotermne kristalizacije analizirana je Avramijevim modelom. Brzina kristalizacije k najvećim dijelom ovisi o temperaturi kristalizacije i raste s porastom udjela CNT-a u nanokompozitima upućujući da se ubrzava kristalizacija PLA zbog gustoće CNT-a koje djeluju kao nukleusi. Vrijednosti Avramijevih koeficijenata prikazane su u tablici 3. Kinetika kristalizacije praćena je i preko $t_{1/2}$ parametra. U slučaju nanokompozita potrebno je manje vremena da 50% uzorka kristalizira nego kod čistog PLA. Porastom udjela CNT-a smanjuje se $t_{1/2}$.

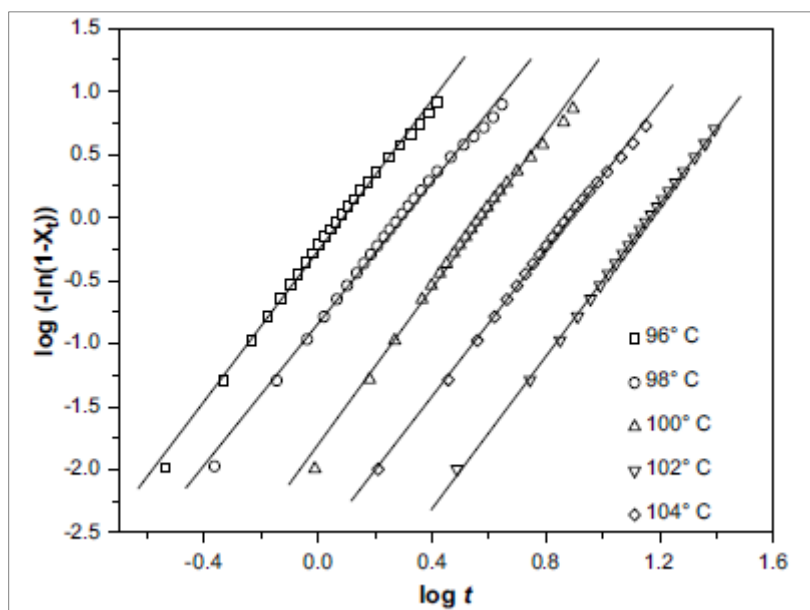
Tablica 3. Vrijednosti Avramijevih koeficijenata izotermne kristalizacije PLA/CNT nanokompozita.¹⁵

	T_c (°C)			
	90	100	110	120
<i>PLA</i>				
k (min ⁻ⁿ)	–	2.19×10^{-4}	5.80×10^{-4}	1.86×10^{-5}
n	–	3.3	3.3	3.4
$t_{1/2}$ (min)	–	11.5	8.6	22.1
<i>PLA/CNT 0.02</i>				
k (min ⁻ⁿ)	8.53×10^{-6}	9.96×10^{-4}	2.39×10^{-3}	1.02×10^{-4}
n	3.8	3.1	3.0	3.3
$t_{1/2}$ (min)	19.6	8.3	6.6	14.5
<i>PLA/CNT 0.05</i>				
k (min ⁻ⁿ)	1.73×10^{-5}	1.96×10^{-3}	3.56×10^{-3}	4.02×10^{-4}
n	3.7	3.0	2.9	3.3
$t_{1/2}$ (min)	17.5	7.1	6.2	9.6
<i>PLA/CNT 0.1</i>				
k (min ⁻ⁿ)	4.15×10^{-5}	4.06×10^{-3}	7.80×10^{-3}	1.01×10^{-3}
n	3.6	3.0	2.9	3.2
$t_{1/2}$ (min)	14.9	5.5	4.7	7.7
<i>PLA/CNT 0.2</i>				
k (min ⁻ⁿ)	5.01×10^{-5}	1.67×10^{-2}	6.06×10^{-2}	2.83×10^{-3}
n	3.6	3.0	2.8	3.1
$t_{1/2}$ (min)	14.1	3.5	2.4	5.9

Ugljikove nanocjevčice poboljšavaju svojstva mnogih drugih polimernih materijala među kojima je polibutilen sukcinat, PBSU. Kinetiku kristalizacije PBSU/MWCNT 3% mas. nanokompozitnih sustava na različitim temperaturama kristalizacije istražili su Liang Song i Zhaobin Qiu¹⁶. Svi uzorci analizirani su na temperaturama kristalizacije u rasponu od 96 do 104 °C, a dobiveni rezultati prikazani su u tablici 4 i na slici 21.

Tablica 4. Parametri izotermne kristalizacije čistog PBSU i PBSU/MWCNT nanokompozita.¹⁶

	T_c (°C)	n	k (min ⁻ⁿ)	$t_{0.5}$ (min)	$1/t_{0.5}$ (min ⁻¹)
PBSU	96	2.6	1.89×10^{-2}	4.01	2.49×10^{-1}
	98	2.8	3.86×10^{-3}	6.46	1.55×10^{-1}
	100	2.9	5.47×10^{-4}	12.1	8.26×10^{-2}
	102	2.7	1.79×10^{-4}	22.3	4.48×10^{-2}
	104	3.1	3.44×10^{-6}	51.4	1.95×10^{-2}
PBSU/f-MWNTs nanocomposite	96	3.0	5.45×10^{-1}	1.08	9.26×10^{-1}
	98	2.8	1.44×10^{-1}	1.75	5.71×10^{-1}
	100	3.1	1.58×10^{-2}	3.39	2.95×10^{-1}
	102	2.9	2.59×10^{-3}	6.78	1.47×10^{-1}
	104	3.0	3.04×10^{-4}	12.9	7.75×10^{-2}

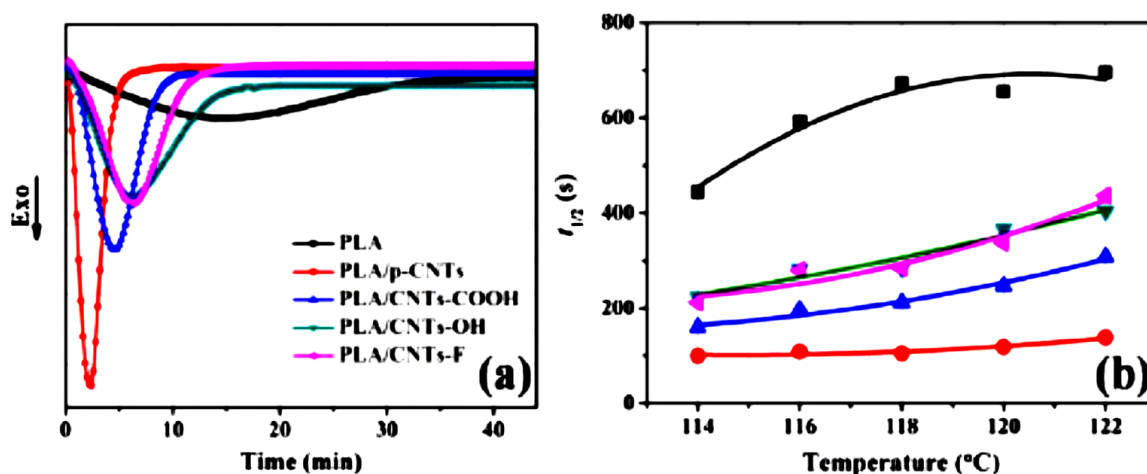


Slika 21. Prikaz krivulja kristalizacije PBSU/MWCNT 3% mas. nanokompozitnih sustava na različitim T_c prema Avramijevom modelu.¹⁶

Kinetika izotermne kristalizacije analizirana je Avramijevim modelom za čisti PBSU i PBSU/MWCNT nanokompozite. Vrijednosti n parametra za čisti PBSU i nanokompozite su u rasponu od 2.8 do 3. Ustanovljeno je da prisutnost MWCNT-a u nanokompozitima ne utječe značajno na vrijednost parametra n , tj. ne mijenja značajno mehanizam kristalizacije PBSU. Budući da se vrijednosti kreću oko 3, može se zaključiti je da je dominantan mehanizam kristalizacije sferulitičan rast. Vrijednosti parametra k se povećava na svim temperaturama kristalizacije što upućuje na povećanje brzine izotermne kristalizacije dodatkom ugljikovih nanocjevčica¹⁶.

Liang i sur.¹⁷ istraživali su učinak površinske modifikacije ugljikovih nanocjevčica na njihovu nukleacijsku sposobnost za PLLA tijekom izotermne kristalizacije. Slika 22a prikazuje krivulju toplinskog toka čiste PLA i PLA/CNT nanokompozita izotermno kristalizirane na 122°C. U usporedbi s čistom PLA prisustvo CNT zaoštrava kristalizacijski egzotermni pik PLA matrice. Sličan trend je uočen kod drugih temperatura kristalizacije. Daljnja analiza kinetike kristalizacije provedena je pomoću $t_{1/2}$ (slika 22b). Za sve uzorke proces kristalizacije se produžava s povećanjem T_c . U tablici 5 prikazane su vrijednosti $t_{1/2} / nk$ i n određene prema Avramijevom modelu. Vidi se da dodatak CNT značajno smanjuje $t_{1/2}$ PLA. Npr. $t_{1/2}$ je smanjen na 20%, 44,3%, 58,00%, 62,8% za PLA koji sadrži p-CNT, CNT-COOH, CNT-OH, CNT-F u usporedbi s čistim PLA na temperaturi kristalizacije 122°C. Ovi

rezultati pokazuju da prisustvo funkcionalnih grupa na površini CNT-a smanjuje ubrzavajući učinak na brzinu kristalizacije.



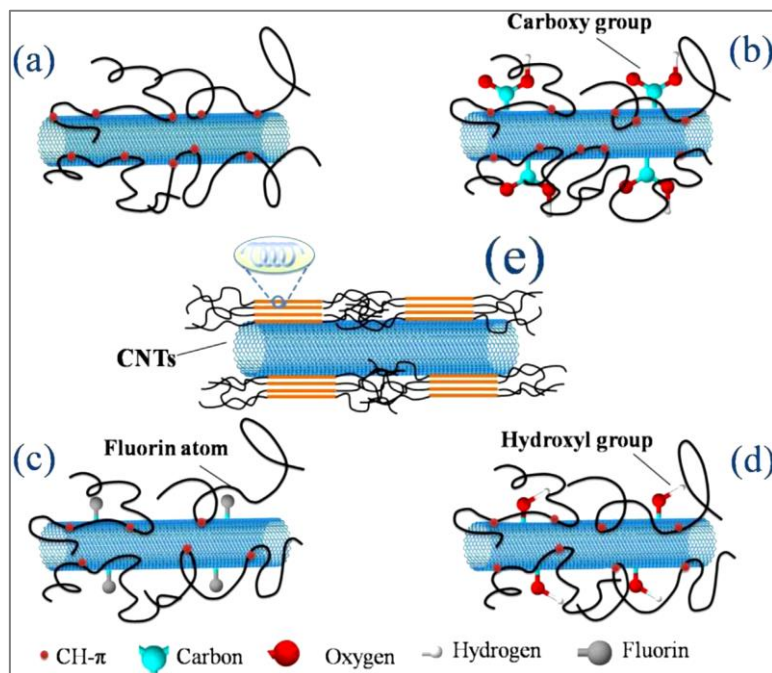
Slika 22. (a) Krivulje toplinskog toka čiste PLA i PLA/CNT nanokompozita izotermno kristalizirane na 122°C i (b) ovisnost $t_{1/2}$ o temperaturi kristalizacije.¹⁷

Tablica 5. Vrijednosti Avramijevih parametara čiste PLA i PLA/CNT nanokompozita na različitim temperaturama kristalizacije.¹⁷

Samples		T_c (°C)				
		114	116	118	120	122
PLA	$t_{1/2}$ (s)	444.6	592.2	673.2	660.6	696.0
	$\ln k$	-7.8	-6.1	-6.1	-6.2	-7.5
	n	3.7	2.6	2.7	2.5	3.0
PLA/p-CNTs	$t_{1/2}$ (s)	99.9	109.2	105.2	118.5	138.2
	$\ln k$	-1.8	-2.1	-1.9	-2.2	-2.8
	n	2.9	3.1	2.8	2.7	2.9
PLA/CNTs-COOH	$t_{1/2}$ (s)	160.0	196.6	211.8	246.5	308.2
	$\ln k$	-3.9	-5.1	-5.1	-5.5	-6.3
	n	3.7	4.0	3.8	3.7	3.7
PLA/CNTs-OH	$t_{1/2}$ (s)	224.1	283.1	284.2	366.1	403.9
	$\ln k$	-5.1	-6.1	-5.9	-6.9	-7.9
	n	3.7	3.8	3.6	3.7	4.0
PLA/CNTs-F	$t_{1/2}$ (s)	212.7	280.1	283.4	336.6	437.1
	$\ln k$	-5.5	-7.4	-5.5	-5.9	-8.5
	n	4.1	4.0	4.1	3.2	4.1

Prisustvo funkcionalnih grupa djelomično okupira površinu ugljikovih nanocjevčica i ometa konformacijski smještaj PLA lanaca u blizini ugljikovih nanocjevčica. Kao posljedica toga nukleacijska aktivnost modificiranih CNT nije tako dobra kao kod čistih CNT.

Tri vrste ugljikovih nanocjevčica posjeduju različitu sposobnost nukleacije, ovisno o međupovršinskim interakcijama i steričkom učinku. Zbog najvećeg polariteta -COOH skupina, nukleacija CNT-COOH učinkovitija je od CNT-OH i CNT-F. Kao rezultat kristalizacija je znatno brža u sustavima s CNT-COOH u usporedbi sa sustavima koji sadržavaju CNT-OH i CNT-F. Iako je sterički utjecaj -COOH skupina mnogo veći nego utjecaj -OH i -F dobiveni rezultati upućuju da učinak međupovršinske interakcije uslijed znatne polarnosti -COOH grupe prevladava sterički utjecaj.



Slika 23. Prikaz kristalizacije PLA inducirane različitim CNT: (a) čiste CNTs, (b) CNT-COOH, (c) CNT-OH, (d) CNT-F, i (e) konformacijski raspored PLA lanaca u kristalne strukture u PLA/CNT nanokompozitu.¹⁷

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MODIFIKACIJA UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA

Za pripremu modificiranih ugljikovih nanocjevčica korišteni su slijedeći 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 μm , udio COOH skupina 1,55 mas. % (površinska prekrivenost 8-10 mol. %)
- *metanol*, CH_3OH (tehnički, 99,5 %, Gram-mol), $T_v = 65\text{ }^\circ\text{C}$, ispiranje modificiranih nanocjevčica nakon reakcije
- *1-dodekanol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ (98 %, Acros Organics), $T_t = 22\text{-}26\text{ }^\circ\text{C}$, $T_v = 260\text{-}262\text{ }^\circ\text{C}$, reagens u reakciji modifikacije
- *tionil-klorid*, SOCl_2 (99,7 %, Acros Organics), $T_v = 74\text{ }^\circ\text{C}$, reagens u reakciji modifikacije
- *kloroform*, CHCl_3 (99%, Carlo Erba Reagenti), $T_v = 61\text{ }^\circ\text{C}$, ispiranje modificiranih nanocjevčica nakon reakcije

3.1.1. Reakcije modifikacije višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica

Reakcija esterifikacije oksidiranih nanocjevčica i alkohola uz tionil-klorid

I faza: Oksidirane višestjenčane ugljikove nanocjevčice (MWCNT-COOH 1,55 % mas. COOH, 500 mg) suspendiraju se u SOCl_2 (20 ml). Suspenzija se promiješa u ultrazvučnoj kupelji (40 kHz, 30 min) nakon čega se zagrije na temperaturu refluksa i miješa u atmosferi dušika 24 sata.

Ia faza: Neizreagirani SOCl_2 ukloni se pod reduciranim tlakom na rotacionom uparivaču, pri čemu se izoliraju acil-kloridom modificirane višestjenčane ugljikove nanocjevčice (MWCNT-COCl).

II faza: Dodekanolu se dodaju MWCNT-COCl te se suspenzija zagrije na temperaturu 110°C . Reakcija se vodi 48 sati.

II a faza: Na kraju reakcije suvišni alkohol se ukloni vakuumskom filtracijom, a zaostali talog više puta ispere metanolom i/ili kloroformom pri čemu se dobivaju alkil-ester modificirane nanocjevčice: MWCNT-COOR, $R = -\text{C}_{12}\text{H}_{25}$. Nakon filtracije MWCNT-COOR suše se u vakuumskom sušioniku na 50°C , 24 sata.

3.2. PRIPRAVA NANOKOMPOZITA S MODIFICIRANIM CNT

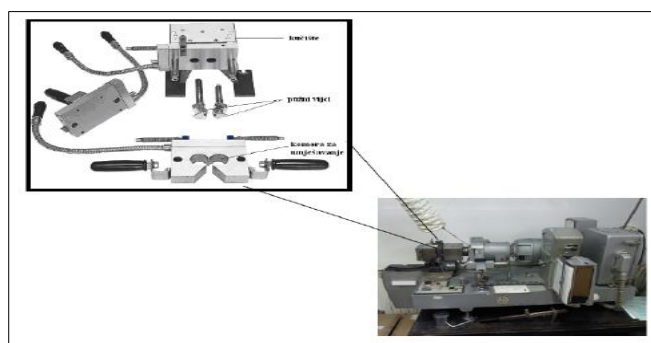
Primarni cilj u pripravi nanokompozita je pravilna jednolika raspodjela i dispergiranost punila. Modifikacija ugljikovih nanočestica dovodi do lakše manipulacije, ali adsorpcijske karakteristike mogu biti znatno promijenjene. Funkcionalne grupe mogu promijeniti kvašenje površine ugljikovih nanocjevčica i dovesti do veće hidrofilnosti što je pogodno za adsorpciju polimernih spojeva. Funkcionalne skupine mogu povećati difuziju ali smanjiti dostupnost i afinitet površine ugljikovih nanocjevčica za organske molekule. Istraživanje Liang i sur.¹⁷ pokazuje da ugljikove nanocjevčice modificirane s $-COOH$ skupinama pokazuju najveću nukleacijsku aktivnost unatoč steričkom učinku koji je najveći kod ugljikovih nanocjevčica s $-COOH$ skupinama.

U okviru ovog rada istraživani su PLA nanokompozitni sustavi s MWCNT-COOH i MWCNT-COOC₁₂H₂₅. U tablici 6. nalazi se popis pripremljenih i analiziranih uzoraka.

Tablica 6. Popis analiziranih uzoraka.

UZORAK	UZORAK
PLA	PLA
PLA/MWCNT-COOH 0.5% mas.	PLA/MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅ 0.5% mas.
PLA/MWCNT-COOH 1% mas.	PLA/MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅ 1% mas.
PLA/MWCNT-COOH 2% mas.	PLA/MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅ 2% mas.
PLA/MWCNT-COOH 3% mas.	PLA/MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅ 3% mas.
PLA/MWCNT-COOH 4% mas.	PLA/MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅ 4% mas.
PLA/MWCNT-COOH 5% mas.	PLA/MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅ 5% mas.

Uzorci PLA nanokompozita s MWCNT-COOH i MWCNT-COOC₁₂H₂₅ nanopunilima pripremljeni su postupkom zamješavanja u Brabender gnjetilici (slika 24).



Slika 24. Brabender gnjetilica.

U komoru Brabender gnjetilice na temperaturi 190°C pri 20°/min dodavana je određena količina smjese PLA i ugljikovih nanocjevčica (tablica 7) dok sav uzorak nije ubačen i rastaljen. Nakon toga brzina okretaja je povećana na 60°/min i gnjetenje je trajalo još 5 minuta.

Tablica 7. Mase PLA matrice i punila za pripravu kompozita s različitim masenim udjelom MWCNT.

SUSTAV	MASENI UDIO PUNILA/%	m (PLA)/g	m (MWCNT)/g
PLA	0	44	0
PLA+MWCNT 0,5%	0,5	43,78	0,22
PLA+MWCNT 1%	1	43,56	0,44
PLA+MWCNT 2%	2	43,12	0,88
PLA+MWCNT 3%	3	42,68	1,32
PLA+MWCNT 4%	4	42,24	1,76
PLA+MWCNT 5%	5	41,80	2,22

Usitnjeni kompozitni uzorci dobiveni iz Brabender gnjetilice prešani su na laboratorijskoj hidrauličkoj preši Dake (slika 25). Prešanje je provedeno u ciklusima: predgrijavanje 3 - 4 minute, prešanje 5 minuta pri 190 °C i 25 bara, te naglo hlađenje vodom pri 120 °C. Dimenzije dobivenih uzoraka su 100x100x1 mm.

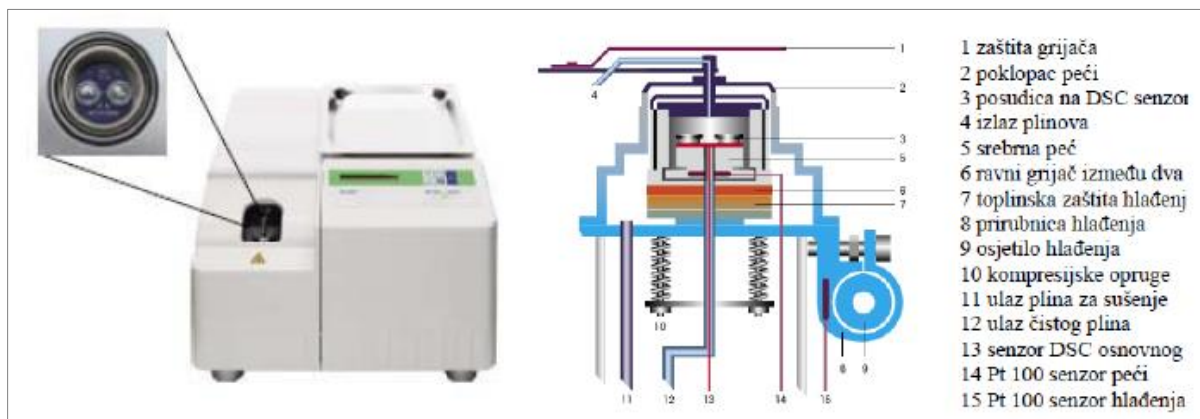


Slika 25. Hidraulička preša.

3.3. KINETIKA IZOTERMNE KRISTALIZACIJE PLA/MWCNT NANOKOMPOZITA

Kinetika kristalizacije čiste PLA i njenih kompozita ispitivana je tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije na instrumentu DSC 823 Mettler Toledo (slika 26).

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) mjeri temperature i toplinski tok povezan s prijelazima u materijalu u funkciji vremena i temperature. Iz male količine materijala moguće je dobivanje kvalitativnih i kvantitativnih informacija o fizikalnim i kemijskim promjenama koje uključuju endotermne i egzotermne procese ili promjene toplinskog kapaciteta.



Slika 26. Diferencijalni pretražni kalorimetar.

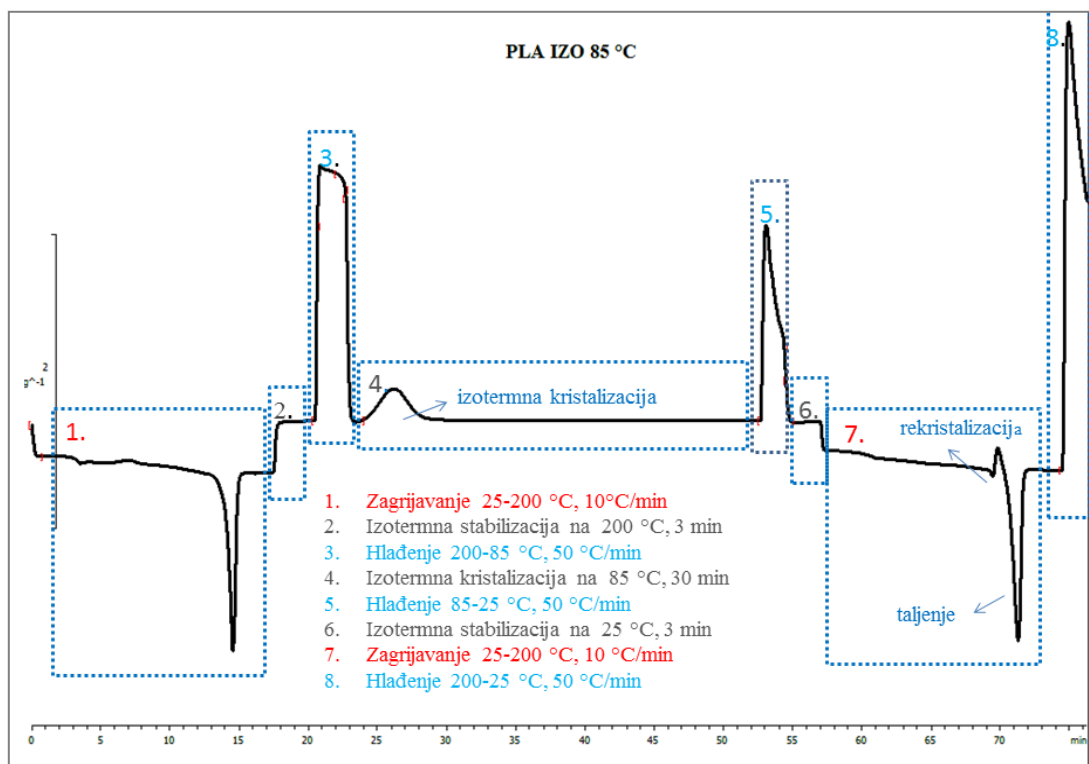
Kristalizacija dobivenih uzoraka PLA i kompozitnih sustava ispitivana je u izotermnim uvjetima, a eksperiment je proveden u struji dušika (50 mL/min). Analiza je provedena u sljedećim koracima:

1. Zagrijavanje 25-200°C brzinom 10°C/min
2. Izotermna stabilizacija sustava na 200°C u trajanju od 3 min
3. Hlađenje od 200°C do odabrane temperature izotermne kristalizacije (T_c) brzinom 50°C/min
4. Izotermna kristalizacija uzorka na T_c u trajanju 30 min
5. Hlađenje do 25°C brzinom 50°C/min
6. Izotermna stabilizacija sustava na 25°C u trajanju od 3 min
7. Zagrijavanje uzorka 25-200°C brzinom 10°C/min
8. Hlađenje do 25°C brzinom 50°C/min

4. REZULTATI I RASPRAVA

Kinetika kristalizacije PLA matrice i PLA nanokompozitnih sustava s udjelima modificiranih MWCNT od 0.5 do 5 % praćena je u izotermnim uvjetima. Kristalizacija u izotermnim uvjetima prati se na određenoj temperaturi izotermne kristalizacije T_c u vremenu dok kristalna faza potpuno ne iskristalizira. Istraživanje svih analiziranih sustava provedeno je na osam različitih temperatura kristalizacije u rasponu od 85 do 120°C.

Na slici 27 prikazan je dobiveni termogram čiste PLA matrice na temperaturi izotermne kristalizacije 85°C.



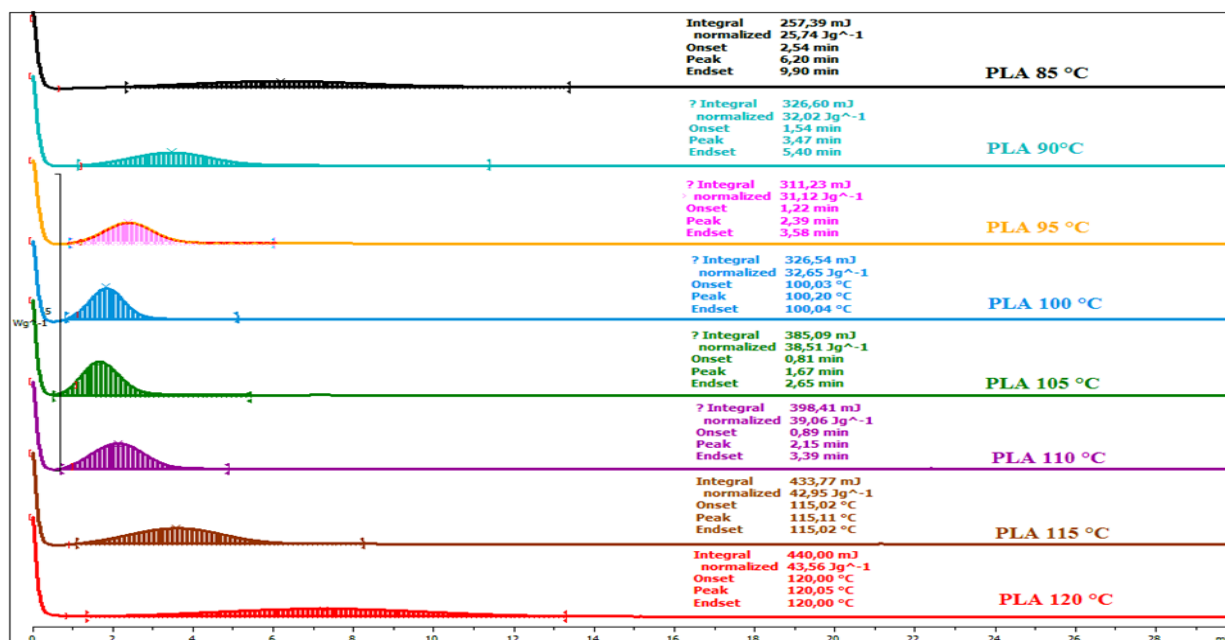
Slika 27. DSC termogram PLA matrice u funkciji vremena na temperaturi izotermne kristalizacije 85°C.

Prvi segment krivulje prikazuje zagrijavanje uzorka od 25 do 200°C brzinom 10°C/min. U drugom segmentu uzorak je izotermno stabiliziran 3 min na 200°C, a zatim naglo hlađen do T_c , brzinom 50°C/min, kako bi se spriječila kristalizacija tijekom hlađenja (treći segment). U četvrtom segmentu koji prikazuje izotermnu kristalizaciju uzorka na $T_c = 85^\circ\text{C}$ u vremenu vidljiv je egzotermni pik kristalizacije. Uzorak je zatim naglo hlađen na 25°C brzinom

50°C/min (5.segment), te stabiliziran na 25°C u vremenu od 3 min (6. segment). Sedmi segment krivulje prikazuje zagrijavanje uzorka od 25 do 200°C brzinom 10°C/min, pri čemu je vidljiv endotermni dvostruki pik taljenja. U osmom segmentu ponovnim hlađenjem uzorka sa 200 na 25°C brzinom 50°C/min eksperiment je završen.

4.1. UTJECAJ TEMPERATURE IZOTERMNE KRISTALIZACIJE NA KINETIKU KRISTALIZACIJE POLILAKTIDA

Na slici 28. prikazane su krivulje toplinskog toka PLA matrice u funkciji vremena na osam različitih temperatura kristalizacije. Položaj i veličina pika kristalizacije razlikuju se ovisno o temperaturi kristalizacije. Kako bi bile usporedive, krivulje su normalizirane s obzirom na toplinski tok i masu uzorka. Pri nižim temperaturama, širok i malen pik ukazuje na veliki vremenski raspon kristalizacije. Povećanjem temperature kristalizacije od $T_c = 90^\circ\text{C}$ do $T_c = 100^\circ\text{C}$ pik kristalizacije se sužava i smanjuje se vremenski raspon kristalizacije. Na temperaturi kristalizacije $T_c = 100^\circ\text{C}$ pik kristalizacije je najuži, odnosno brzina kristalizacije je najveća. Daljnjim porastom temperature kristalizacije pik kristalizacije se širi, a brzina kristalizacije smanjuje. Pri temperaturi kristalizacije $T_c = 120^\circ\text{C}$ kristalizacija je najsporija.



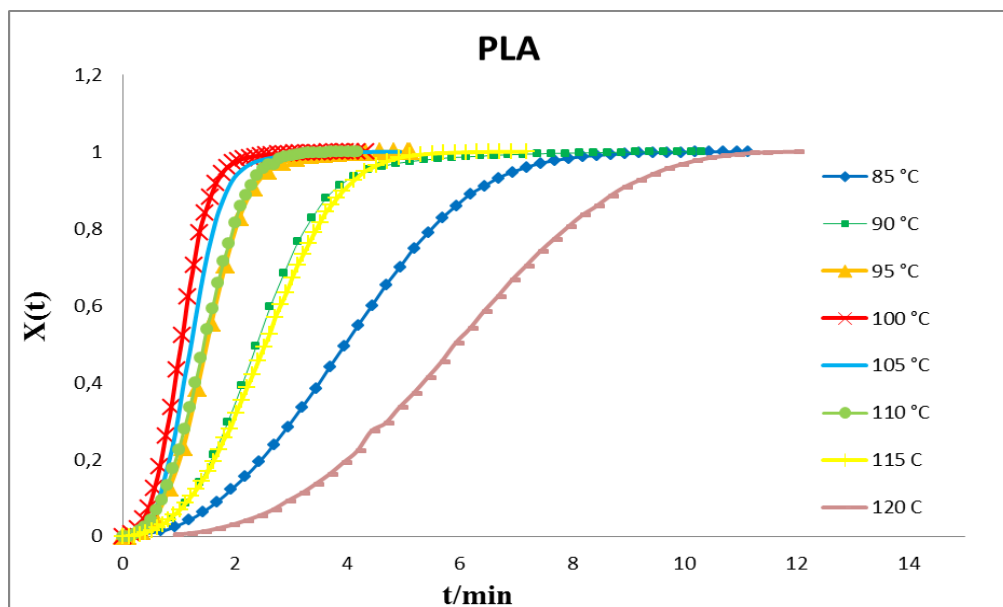
Slika 28. Krivulje toplinskog toka izotermne kristalizacije PLA matrice u funkciji vremena na sedam različitih temperatura.

Brzina kristalizacije PLA može se odrediti iz vrijednosti parametara prikazanih u tablici 8. Vrijednosti $\Delta H_{c_{ukupno}}$ proporcionalne su količini kristalne faze i povećavaju se porastom T_c . Vrijeme potrebno da bi kristaliziralo 50% kristalne faze, $t_{1/2}$, obrnuto je proporcionalno brzini kristalizacije, pa je kao mjerodavna veličina za analizu brzine kristalizacije korištena vrijednost $1/t_{1/2}$. Prema podacima prikazanim u tablici 8, brzina kristalizacije raste u rasponu temperature od 85-105°C. Daljnjim povećanjem temperature, brzina kristalizacije se smanjuje.

Tablica 8. Vrijednosti parametara izotermne kristalizacije PLA matrice na različitim temperaturama izotermne kristalizacije, T_c .

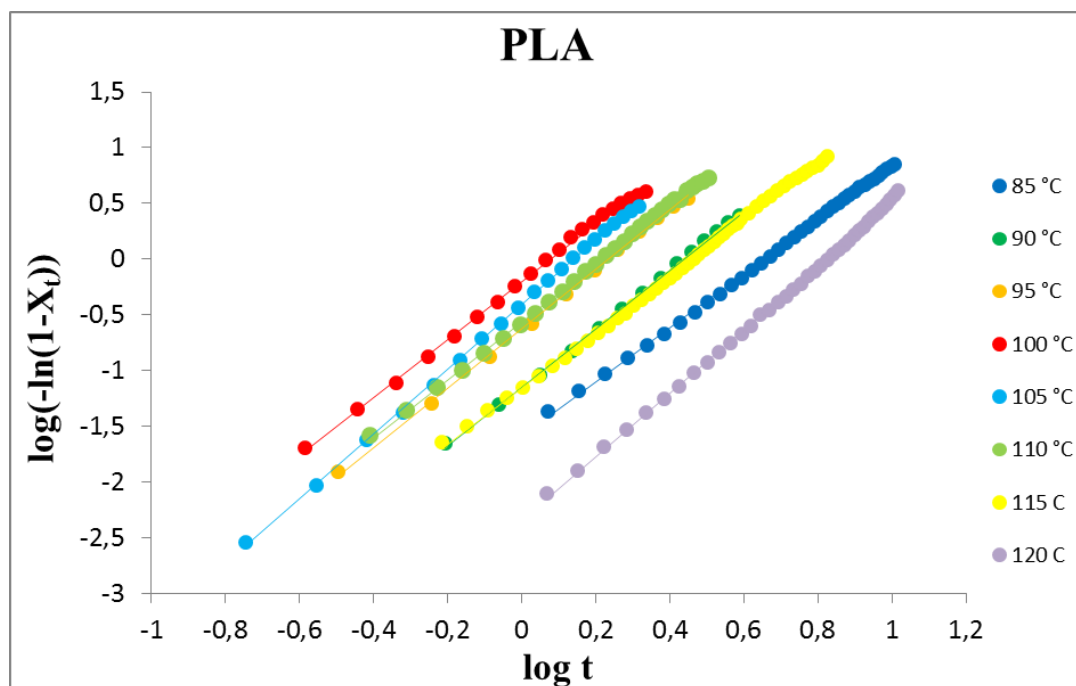
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
$t_{1/2} / \text{min}$	6,28	3,52	2,42	1,87	1,58	2,16	3,62	7,13
$1/t_{1/2} / \text{min}^{-1}$	0,16	0,28	0,41	0,53	0,63	0,46	0,28	0,14
t_{max} / min	6,20	3,45	2,38	1,84	1,67	2,14	3,60	7,26
$1/t_{max} / \text{min}^{-1}$	0,16	0,19	0,42	0,54	0,60	0,47	0,28	0,14
$\Delta H_{c_{ukupno}} / \text{Jg}^{-1}$	25,74	32,02	31,12	32,65	38,51	39,06	42,95	43,56

Za detaljnu analizu izotermne kristalizacije istraživanih uzoraka korišten je Avramijev model (jednadžba 2). Kristalnost uzorka pri određenoj temperaturi grafički je prikazana kao ovisnost relativne kristalnosti $X(t)$ o vremenu kristalizacije t na slici 29. Vrijednosti $X(t)$ izračunate su prema jednadžbi 1.



Slika 29. Promjena relativne kristalnosti PLA u određenom vremenu na različitim temperaturama kristalizacije.

Kako bi odredili oblik kristala i brzinu kristalizacije na slici 30. grafički je prikazana ovisnost $\log(-\ln(1-X(t)))$ o $\log t$ prema Avramijevom modelu pri čemu je analiza provedena u linearnom području. Do odstupanja od linearnosti dolazi pri visokim vrijednostima relativne kristalnosti, što se objašnjava sekundarnom kristalizacijom kod koje dolazi do međusobnog utjecaja okolnih sferulita i njihovog preklapanja na slobodnu kristalizaciju.¹⁸



Slika 30. Prikaz krivulja kristalizacije PLA matrice na različitim T_c prema Avramijevom modelu.

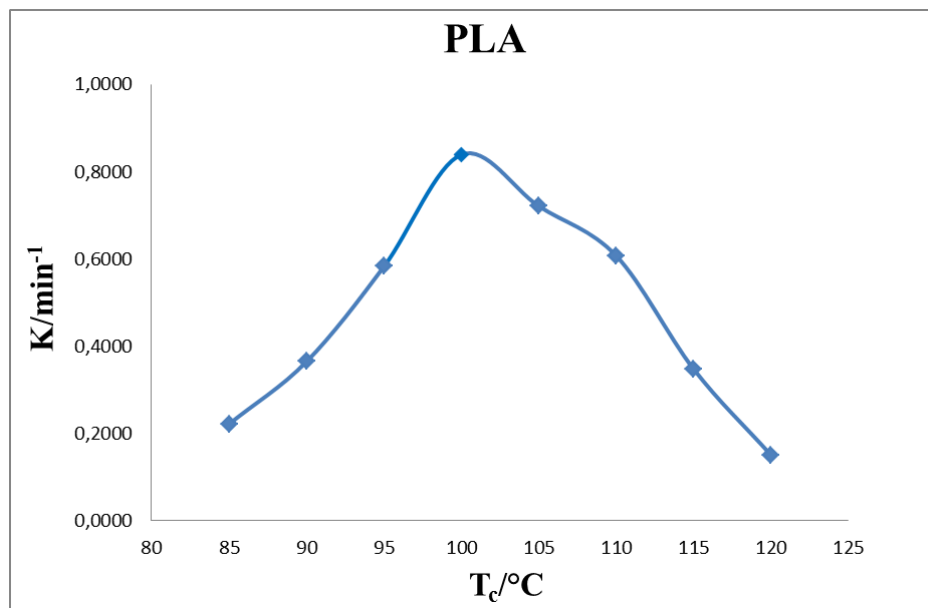
U tablici 9 prikazane su vrijednosti koeficijenata linearne regresije i Avramijevih parametara na različitim temperaturama kristalizacije. Avramijev parametar n određen je iz nagiba pravca, a ovisi o prirodi nukleacije i geometriji rasta kristala¹⁰. Parametar K predstavlja konstantu brzine kristalizacije i određen je iz odsjeka pravca izračunom prema jednadžbi 6.

Tablica 9. Koeficijenti linearne regresije i Avramijevi parametri za PLA matricu na različitim temperaturama izotermne kristalizacije.

$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9993	0,99920	0,9990	0,9983	0,9994	0,9993	0,9990	0,9992
n	2,4285	2,6245	2,668	2,6002	2,9016	2,6045	2,5302	2,8555
k / min^{-n}	0,0258	0,0709	0,2369	0,6341	0,3876	0,2737	0,0690	0,0045
K / min^{-1}	0,2220	0,3648	0,5829	0,8393	0,7214	0,6081	0,3477	0,1507

Vrijednosti koeficijenta linearne regresije R^2 blizu su vrijednosti 1 što potvrđuje da je Avramijev model prikladan za analizu kinetike kristalizacije PLA matrice. Vrijednosti Avramijevog eksponenta n kreću se u rasponu od 2,4 – 2,8. U sustavima u kojima je vrijednost parametra n između 2 i 3 dio kristala će stvarati trodimenzionalnu sferolitnu strukturu, a dio dvodimenzionalnu¹⁰. Na slici 31 prikazana je ovisnost parametra K o temperaturi. Vidljivo je da brzina kristalizacije raste u rasponu od 85°C do 100°C, nakon čega se ponovno smanjuje.

U ranijim istraživanjima¹² kinetika polilaktida objašnjena je preko pokretljivosti makromolekularnih lanaca polilaktida. U niskotemperaturnom rasponu, 85 °C < T_c < 100 °C, lanci makromolekula polilaktida manje su gibljivi pa je stoga usporen i ograničen rast kristala. Po završetku kristalizacije, rezultat je velik broj sferulita malih dimenzija i manjeg stupnja uređenosti strukture. U visokotemperaturnom rasponu, 100 °C < T_c < 120 °C, lanci makromolekula polilaktida imaju veću gibljivost, a rezultat po završetku kristalizacije jest mali broj sferulita velikih dimenzija, koji rastu prevelikom brzinom da bi ostavili dovoljno prostora za razvoj kristala iz svih nukleacijskih centara, ali je kristalna struktura uređenija.

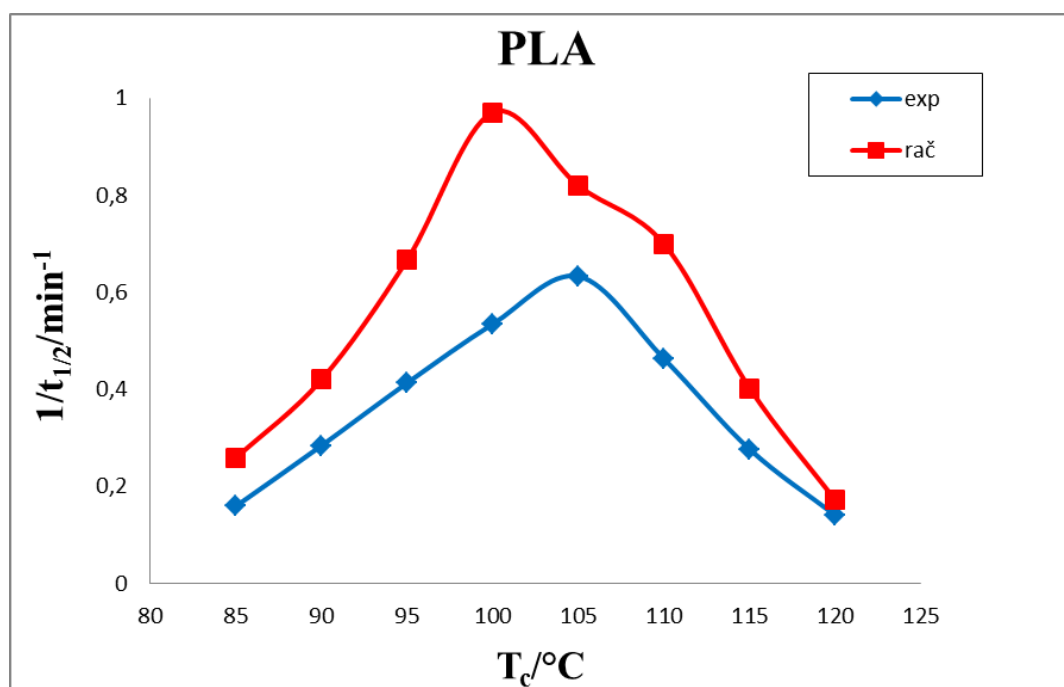


Slika 31. Grafički prikaz ovisnosti K parametra o temperaturi kristalizacije.

K i n vrijednosti dalje su korištene za izračun vrijednosti $t_{1/2}$ i t_{max} (jednadžba 5 i 6) koje ukazuju na brzinu kristalizacije PLA pri različitim temperaturama. Vrijednosti teorijski izračunatih i eksperimentalno određenih vrijednosti $t_{1/2}$ prikazane su u tablici 10. Između eksperimentalnih i teorijskih rezultata uočeno je malo odstupanje, što je vidljivo sa slike 32.

Tablica 10. Vrijednosti $t_{1/2}$ dobivene eksperimentalno i računski, te njihove recipročne vrijednosti.

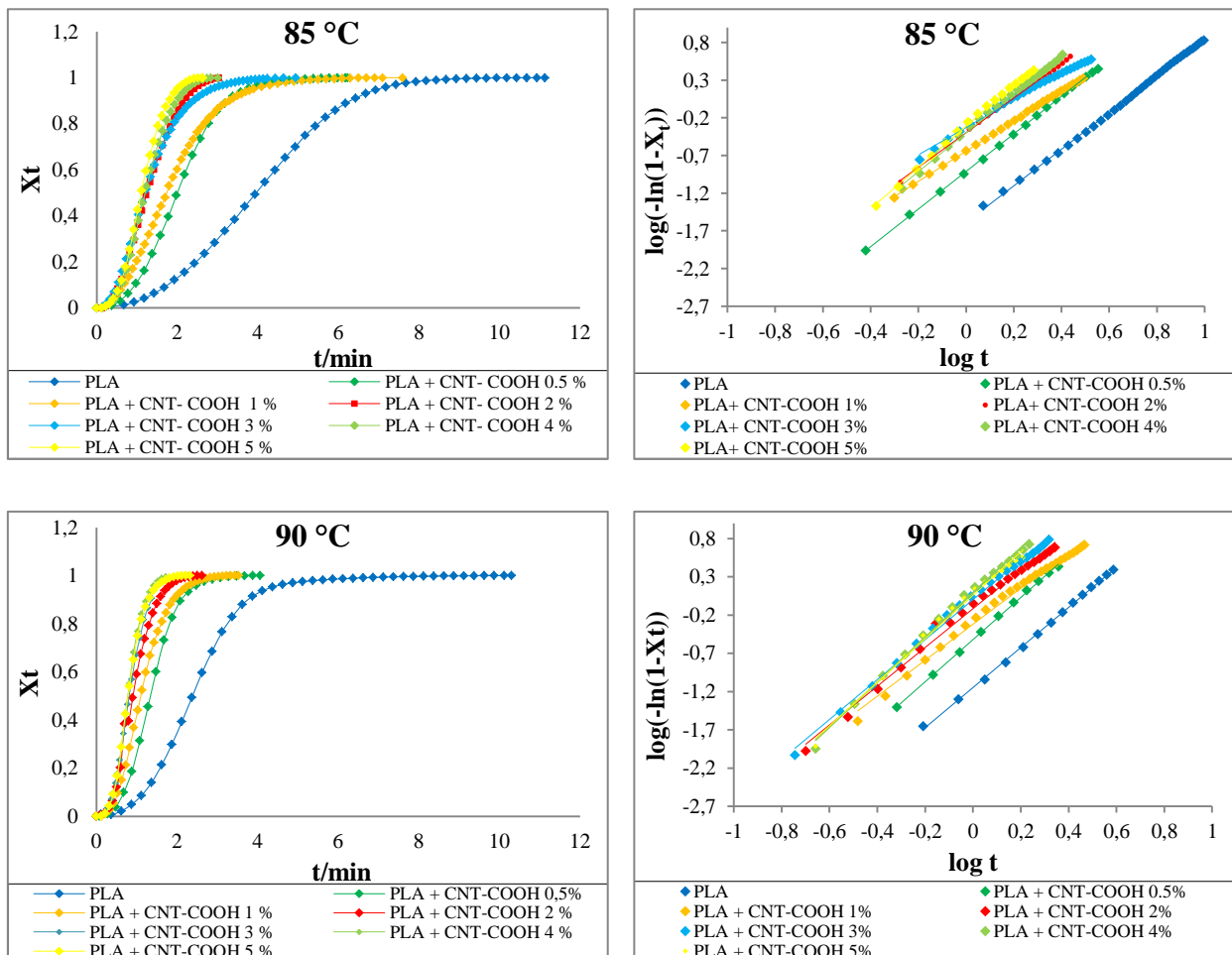
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
$t_{1/2\text{exp}} / \text{min}$	6,28	3,52	2,42	1,87	1,58	2,16	3,62	7,13
$1/t_{1/2} / \text{min}^{-1}$	0,16	0,28	0,41	0,53	0,63	0,46	0,28	0,14
$t_{1/2\text{rač}} / \text{min}$	2,87	2,38	1,5	1,03	1,22	1,43	2,49	5,84
$1/t_{1/2} / \text{min}^{-1}$	0,25	0,42	0,66	0,97	0,81	0,69	0,40	0,17

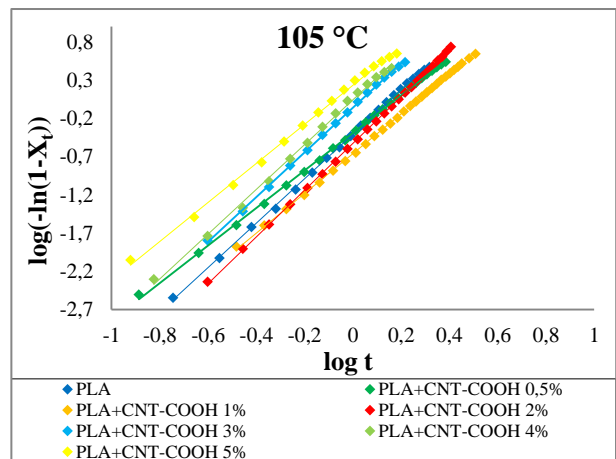
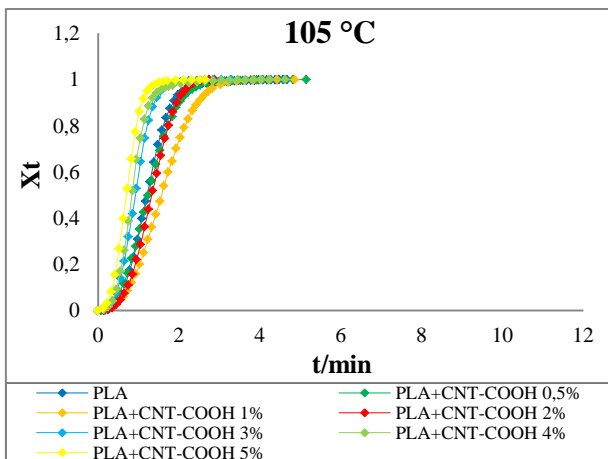
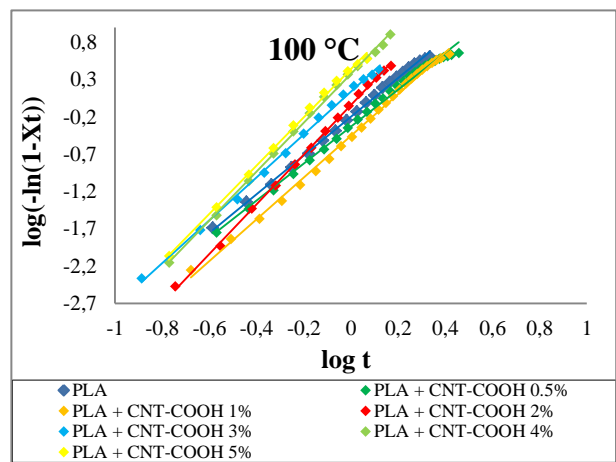
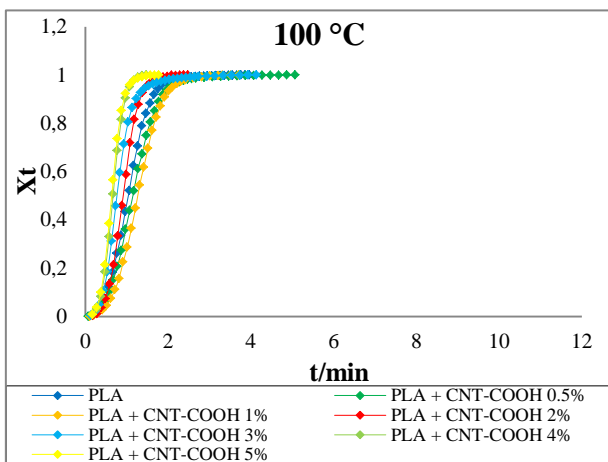
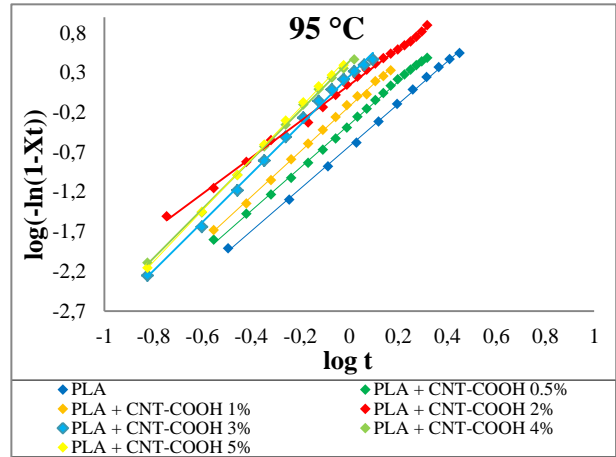
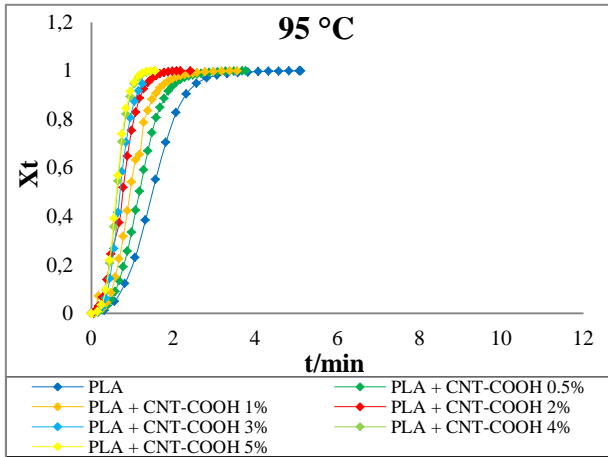


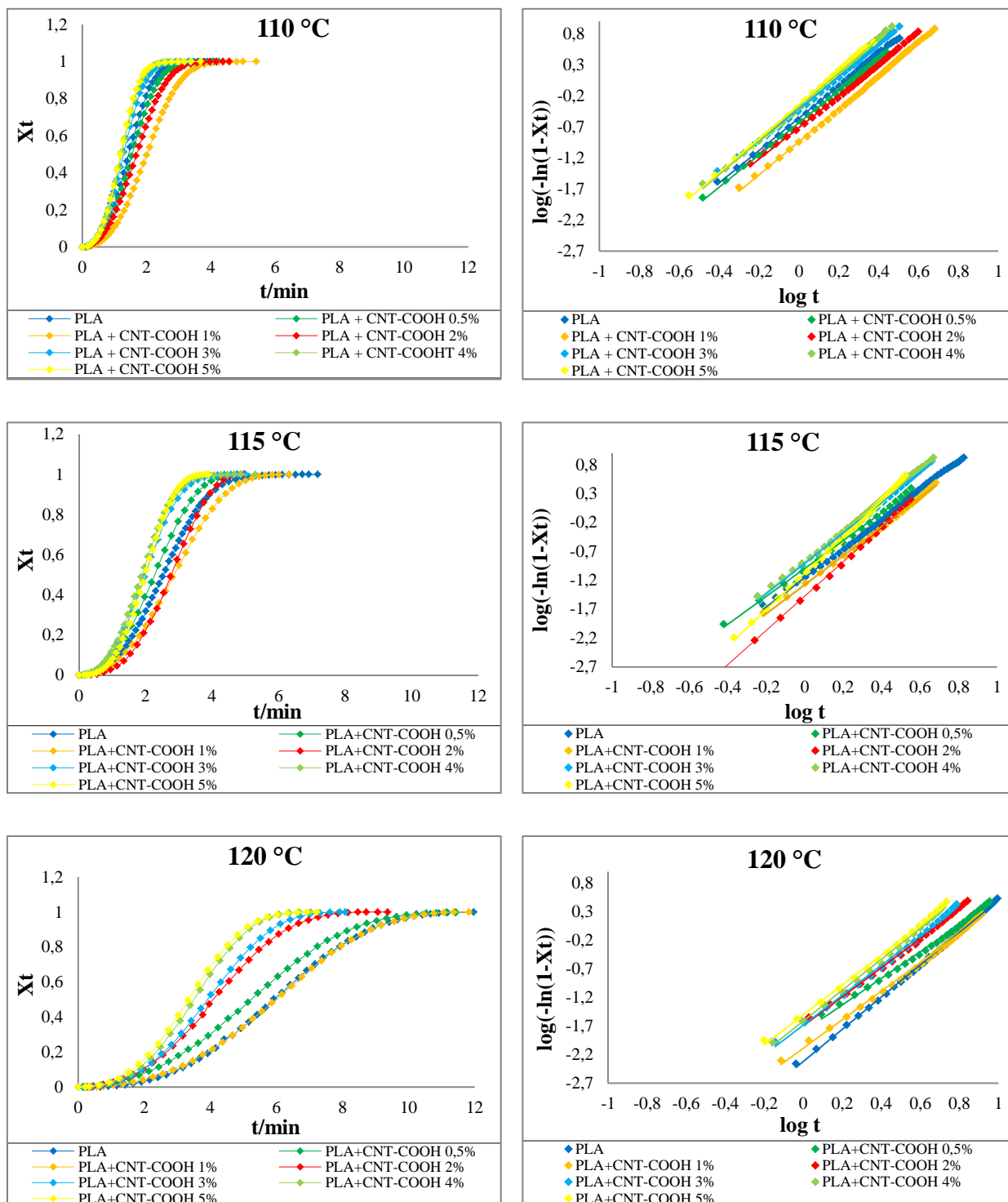
Slika 32. Ovisnost računski i eksperimentalno dobivenih vrijednosti $1/t_{1/2}$ vrijednosti o temperaturi izotermne kristalizacije.

4.2. KINETIKA KRISTALIZACIJE PLA/MWCNT NANKOMPOZITA

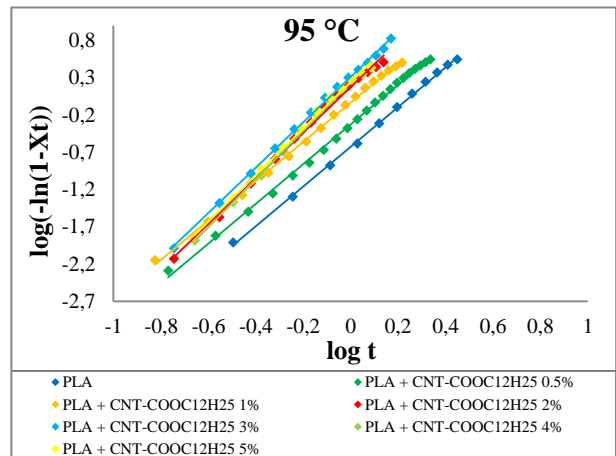
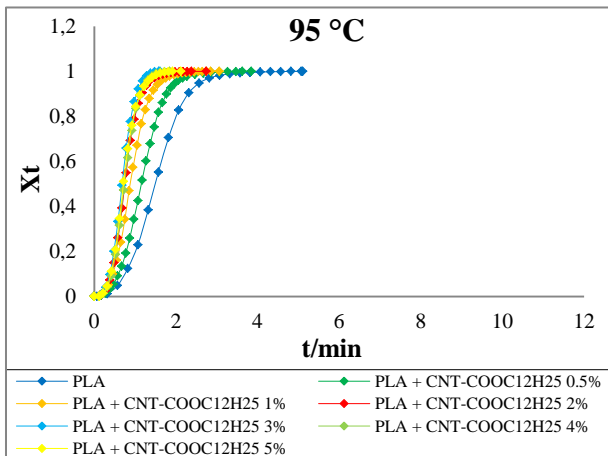
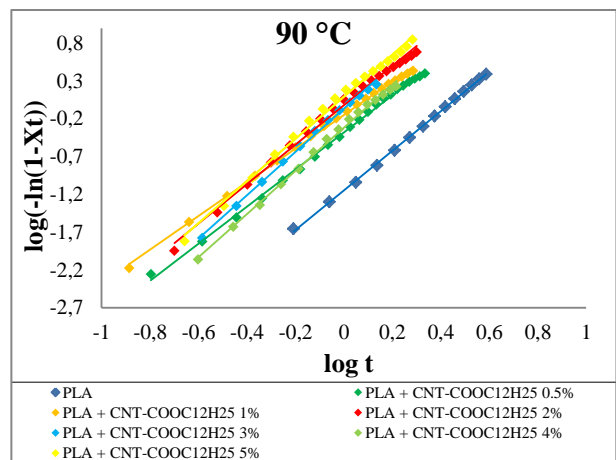
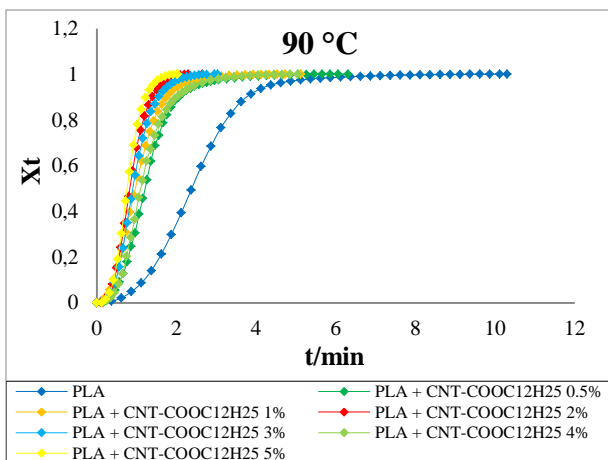
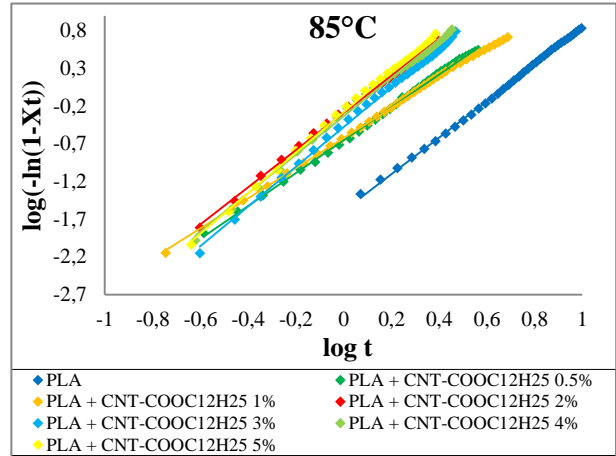
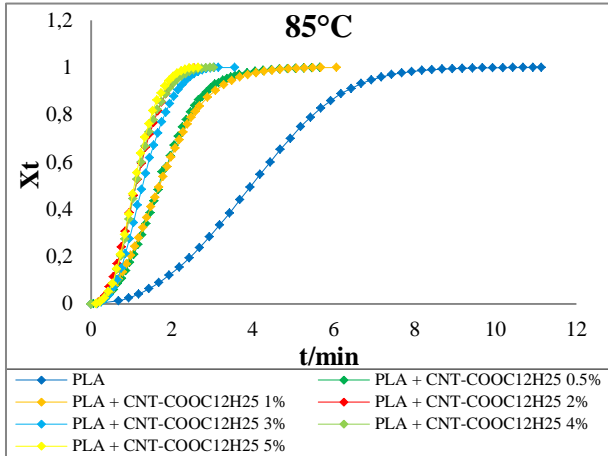
Ranija istraživanja su pokazala da dodatak punila utječe na kristalizaciju PLA, ali da su MWCNT jedine od velikog broja različitih istraživanih punila utjecale na pomicanje pika kristalizacije prema nižim vremenima odnosno ubrzavale kristalizaciju PLA matrice.¹³ Dodatak čak i male količine ugljikovih nanocjevčica ubrzava kristalizaciju PLA.¹¹ Modifikacijom ugljikovih nanocjevčica rješava se problem aglomeracije, ali prisustvo funkcionalnih grupa smanjuje učinak ubrzanja ugljikovih nanocjevčica na kristalizaciju.¹⁷ U daljnjem dijelu ovog rada istraživana je utjecaj dodatka višestijenanih ugljikovih nanocjevčica modificiranih s $-COOH$ skupinama, kao i utjecaj MWCNT- $COOC_{12}H_{25}$ na kinetiku kristalizacije PLA matrice. Kinetika kristalizacije nanokompozita analizirana je Avramijevim modelom (jednadžba 2). Na slici 33 grafički su prikazane ovisnost $X(t)$ o t te ovisnost $\log(-\ln(1-X(t)))$ o $\log t$ za PLA/MWCNT-COOH sustav, a na slici 34 za PLA/MWCNT- $COOC_{12}H_{25}$ sustav.

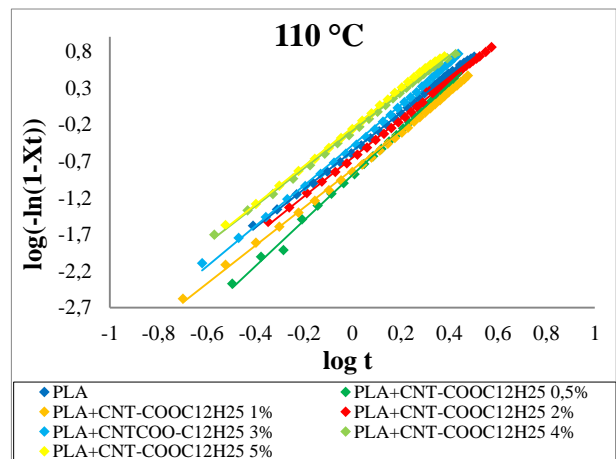
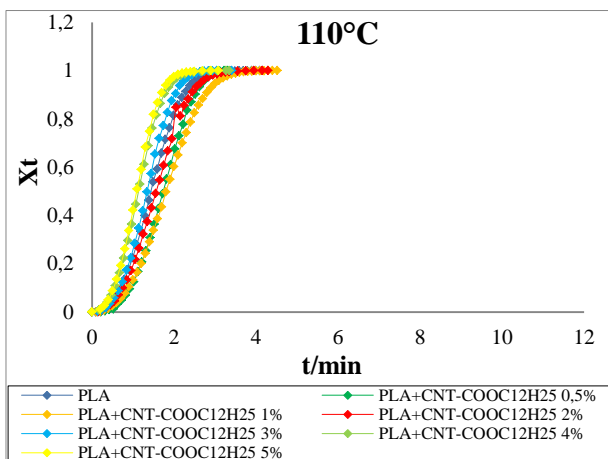
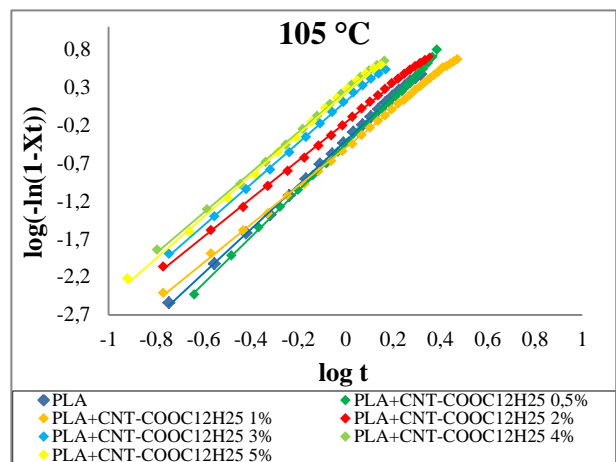
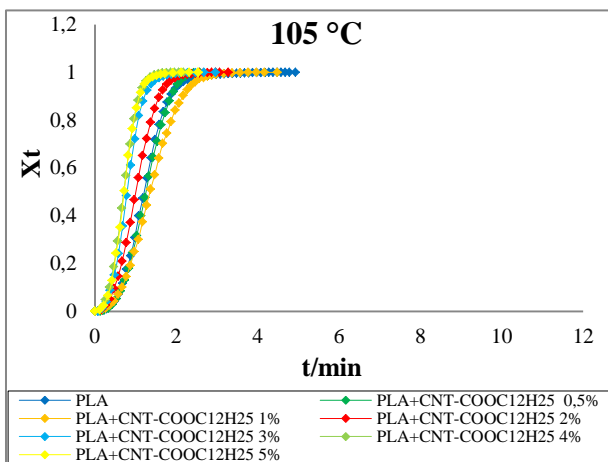
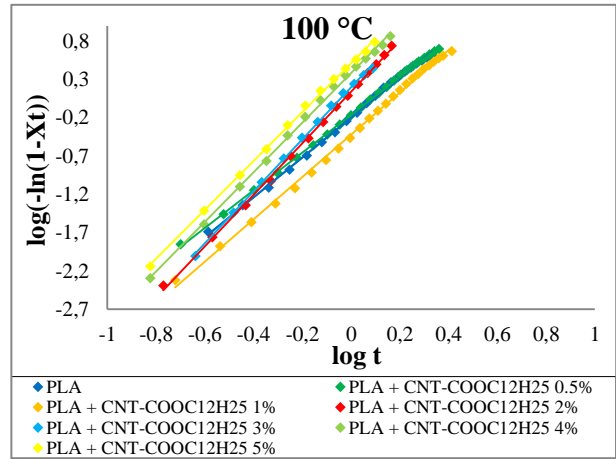
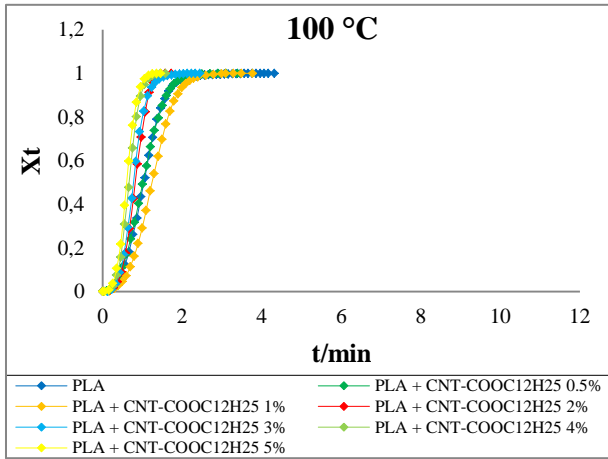


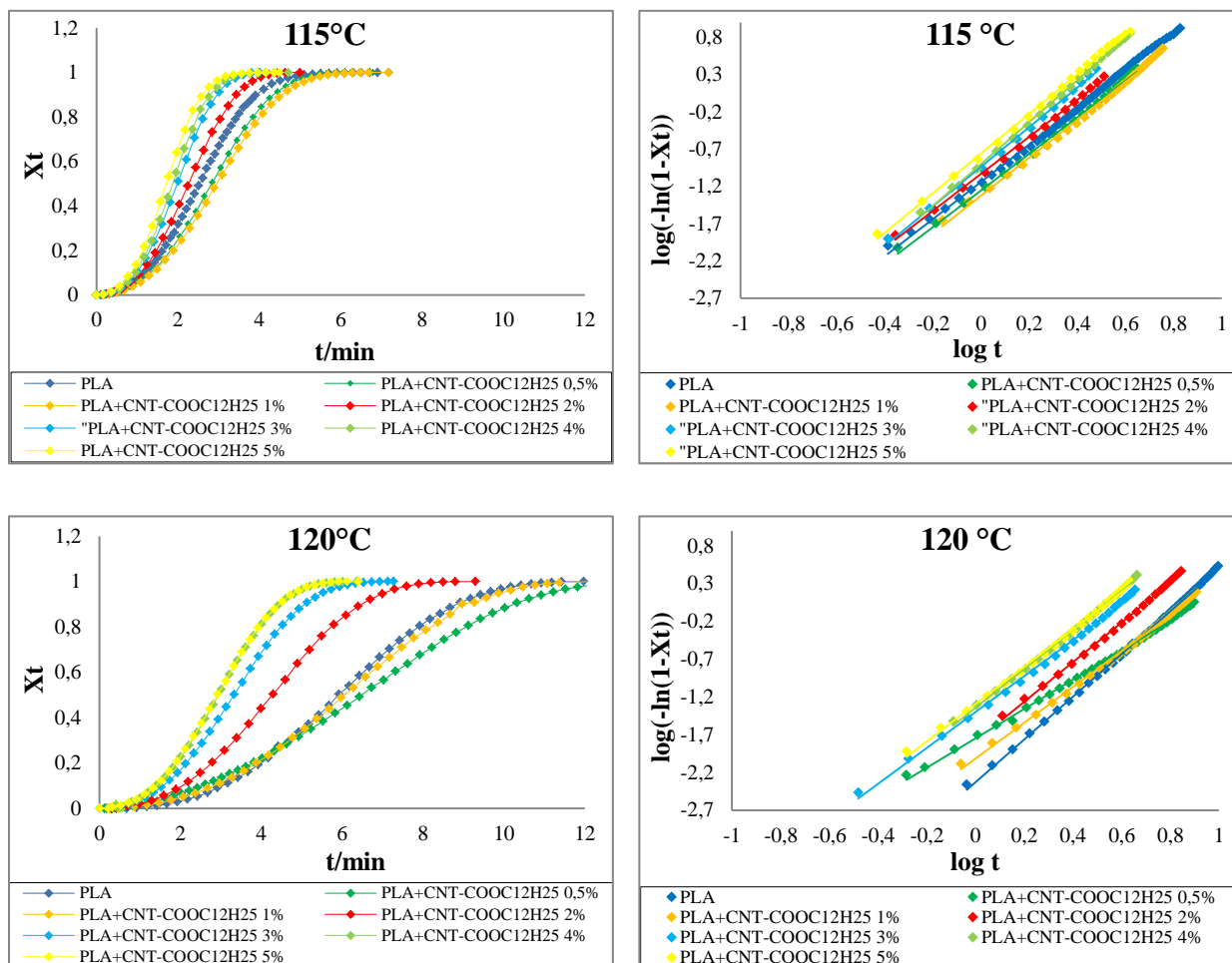




Slika 33. Grafički prikazi promjena relativne kristalnosti s vremenom (lijevo) i krivulja kristalizacije prema Avramijevom modelu (desno) za PLA matricu i PLA/MWCNT-COOH nanokompozite na različitim T_c .







Slika 34. Grafički prikazi promjena relativne kristalnosti s vremenom (lijevo) i krivulja kristalizacije prema Avramijevom modelu (desno) za PLA matricu i PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ nanokompozite na različitim T_c .

Iz garfičkih prikaza na slici 34 vidljivo je da se krivulje kristalizacije razlikuju ovisno o količini i vrsti funkcionalnih skupina na površini MWCNT. Ove razlike analizirane su pomoću parametara Avramijevog modela n i K koje su određene iz nagiba i odsječka pravca ovisnosti $\log(-\ln(1 - X(t)))$ o $\log t$.

Parametar n ovisi o mehanizmu nukleacije i rastu kristala a parametar K direktan je pokazatelj brzine kristalizacije. Vrijednosti Avramijevih parametara i vrijednosti koeficijenta linearne regresije R^2 prikazane su u tablici 11.

Tablica 11. Koeficijenti linearne regresije i Avramijevi parametri za PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ kompozitne sustave na različitim temperaturama izotermne kristalizacije.

PLA/MWCNT-COOH 0.5%								
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9997	0,9994	0,9989	0,9943	0,9995	0,9992	0,9982	0,9962
n	2,4947	2,756	2,7127	2,4789	2,4525	2,588	2,4165	2,3208
k / min^{-n}	0,1222	0,3014	0,4453	0,4662	0,4073	0,2315	0,0998	0,0159
K / min^{-1}	0,4306	0,1649	0,9294	0,5097	0,2776	0,2823	0,0276	0,0174
PLA/MWCNT-COOH 1%								
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9997	0,9931	0,9982	0,9973	0,9997	0,9991	0,9981	0,9971
n	1,9972	2,3289	2,8366	2,8048	2,5987	2,6529	2,5121	2,4946
k / min^{-n}	0,2280	0,4761	0,7499	0,3520	0,2165	0,1147	0,0525	0,0081
K / min^{-1}	0,4770	0,7271	0,9035	0,6891	0,5550	0,4421	0,3093	0,1450
PLA/MWCNT-COOH 2%								
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9992	0,9952	0,9978	0,9991	0,9998	0,9989	0,9988	0,9970
n	2,2965	2,0978	2,2844	3,3299	3,0524	2,5349	2,9675	2,5424
k / min^{-n}	0,3995	1,0440	1,3964	0,9118	0,2963	0,1939	0,0332	0,0200
K / min^{-1}	0,6706	1,0207	1,1574	0,9727	0,6714	0,5236	0,3174	0,2146
PLA/MWCNT-COOH 3%								
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9941	0,9959	0,9970	0,9975	0,9993	0,9990	0,9982	0,9971
n	1,8097	2,6091	3,0671	2,8752	2,9158	2,6014	2,6354	2,6105
k / min^{-n}	0,4662	0,9993	1,8088	1,3712	0,8662	0,3870	0,1230	0,0204
K / min^{-1}	0,6560	0,9997	1,2132	1,1160	0,9519	0,69423	0,45154	0,2252
PLA/MWCNT-COOH 4%								
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9974	0,9950	0,9990	0,9983	0,9977	0,9990	0,9992	0,9973
n	2,5748	2,9311	3,0982	3,2738	2,9273	2,7406	2,6729	2,7018
k / min^{-n}	0,3999	1,2428	2,7650	2,3829	1,0988	0,4246	0,1328	0,0241
K / min^{-1}	0,7005	1,0770	1,3886	1,3037	1,0327	0,7316	0,4699	0,2520
PLA/MWCNT-COOH 5%								
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9983	0,9927	0,9992	0,9979	0,9980	0,9990	0,9993	0,9972
n	2,7435	2,8488	3,2377	3,2399	2,5549	2,7277	3,1517	2,6156
k / min^{-n}	0,4901	1,1497	3,2248	2,7720	1,7136	0,4480	0,0819	0,0310
K / min^{-1}	0,7711	1,0502	1,4357	1,3698	1,2347	0,7450	0,4521	0,2651

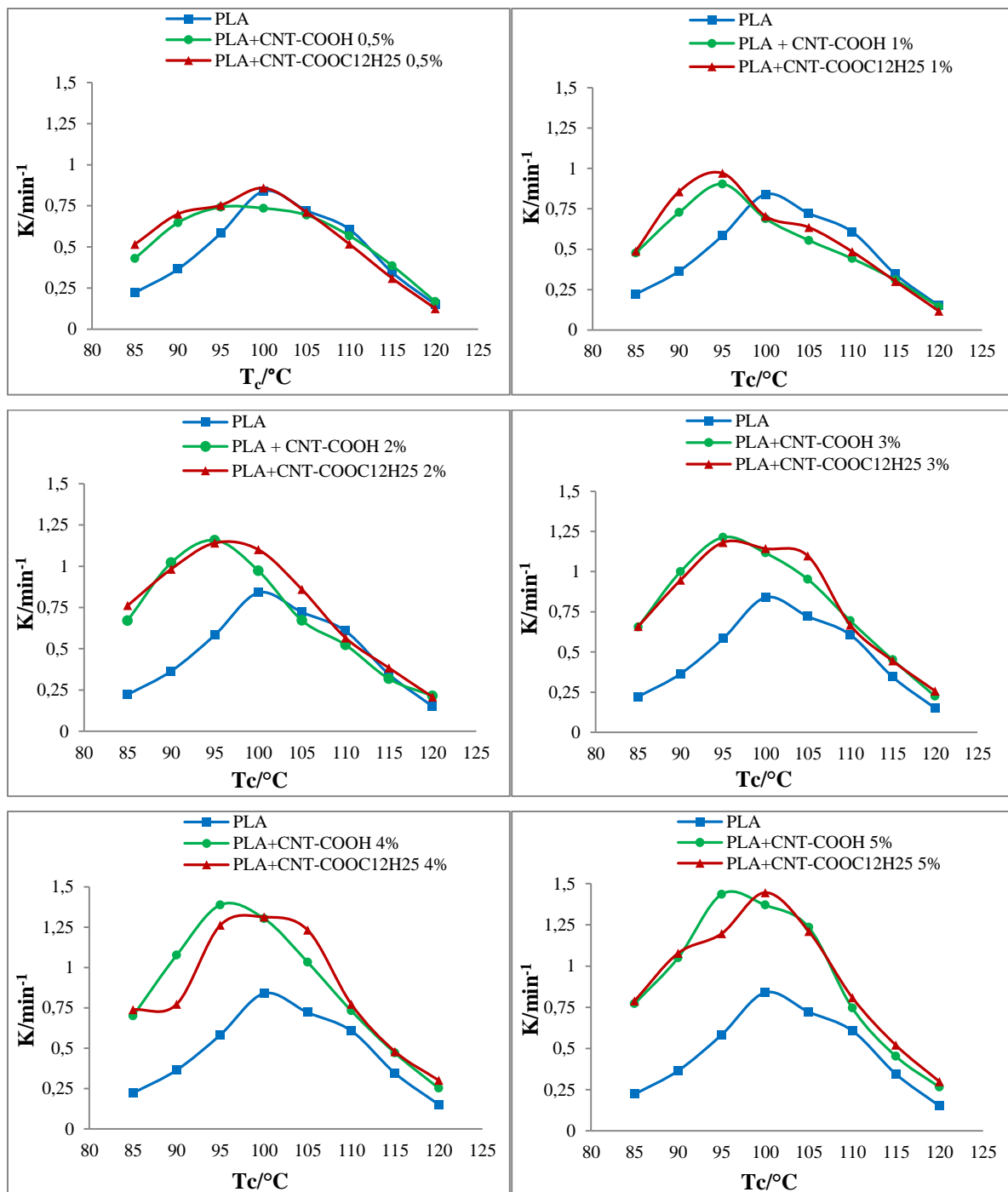
PLA/MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅ 0.5%								
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9990	0,9982	0,9983	0,9996	0,9993	0,9980	0,9978	0,9981
n	2,1801	2,4533	2,6653	2,4623	3,0593	3,1074	2,4542	1,9383
k / min^{-n}	0,2368	0,4166	0,4709	0,6866	0,3525	0,12891	0,0559	0,0179
K / min^{-1}	0,5164	0,6998	0,7538	0,8584	0,7112	0,51723	0,3088	0,1255
PLA/MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅ 1%								
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9993	0,9987	0,9986	0,9980	0,9994	0,9987	0,9972	0,9975
n	1,9974	2,228	2,6385	2,7636	2,5288	2,5948	2,545	2,3708
k / min^{-n}	0,2394	0,7082	0,9249	0,3788	0,3176	0,1530	0,0472	0,0062
K / min^{-1}	0,4888	0,8565	0,9708	0,7038	0,6353	0,4851	0,3014	0,1178
PLA/MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅ 2%								
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9988	0,9940	0,9965	0,9990	0,9993	0,9988	0,9979	0,9981
n	2,4603	2,6094	3,0659	3,3676	2,5126	2,6443	2,4808	2,6193
k / min^{-n}	0,5121	0,9545	1,4969	1,3807	0,6828	0,2226	0,0928	0,0162
K / min^{-1}	0,7618	0,9823	1,1406	1,1005	0,8591	0,5666	0,3836	0,2076
PLA/MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅ 3%								
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9980	0,9975	0,9990	0,9986	0,9993	0,9984	0,9981	0,9975
n	2,6340	2,8644	3,2315	3,399	2,7248	2,7538	2,6545	2,375
k / min^{-n}	0,3331	0,8564	1,7155	1,5761	1,2894	0,3288	0,1164	0,0398
K / min^{-1}	0,6588	0,9473	1,1817	1,1432	1,0977	0,6677	0,4448	0,2573
PLA/MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅ 4%								
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9970	0,9973	0,9987	0,9985	0,9991	0,9991	0,9990	0,9979
n	2,5470	2,8577	3,0442	3,2372	2,6623	2,5649	2,8112	2,5743
k / min^{-n}	0,4622	0,4794	2,0346	2,4176	1,7426	0,5161	0,1264	0,0453
K / min^{-1}	0,7386	0,7731	1,2628	1,3135	1,2319	0,7727	0,4792	0,3006
PLA/MWCNT-COOC ₁₂ H ₂₅ 5%								
$T_c / ^\circ\text{C}$	85	90	95	100	105	110	115	120
R^2	0,9984	0,9946	0,9967	0,9991	0,9981	0,9993	0,9988	0,9975
n	2,6863	2,7883	3,1257	3,1927	2,7324	2,6263	2,6619	2,4663
k / min^{-n}	0,5275	1,2331	1,7534	3,244	1,6853	0,5724	0,1750	0,0507
K / min^{-1}	0,7881	1,0780	1,1968	1,4458	1,2105	0,8086	0,5195	0,2986

Kako je vidljivo iz tablice 11 vrijednosti koeficijenta linearne regresije R^2 za analizirane sustave blizu su vrijednosti 1, što znači da Avramijev model dobro opisuje kinetiku kristalizacije.

Vrijednosti parametra n su između 2 i 3,3 što znači da temperatura izotermne kristalizacije utječe na oblik kristala. Prema literaturi¹⁰, kada je vrijednost parametra n između 2 i 3 samo dio kristala raste trodimenzionalno, a kada je vrijednost približno jednaka 3 očekuje se trodimenzionalan rast kristala.

Na slici 35 prikazane su ovisnosti parametra K o temperaturi izotermne kristalizacije za PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ u usporedbi s čistom PLA matricom. Sa slike je vidljivo da brzina kristalizacije čiste PLA raste do 100°C nakon čega se smanjuje. Promjena parametra K za oba nanokompozitna sustava PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ u ovisnosti o temperaturi ima sličan konveksni oblik kao čista PLA matrica. Međutim, vidljivo je da se temperature maksimalne brzine kristalizacije za nanokompozite razlikuju od temperature maksimalne brzine kristalizacije čiste PLA matrice te da ovise o udjelu funkcionaliziranih MWCNT. PLA/MWCNT-COOH sustav najbrže kristalizira na temperaturi 95°C osim kod udjela punila 0,5% gdje kristalizira na 100°C. PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ kod udjela punila 0,5-4 % najbrže kristalizira na 95°C, a kod udjela punila 5% najbrže kristalizira na 100°C. Iz navedenog se može zaključiti da se dodatkom punila može pomaknuti temperatura maksimalne brzine kristalizacije PLA prema nižim temperaturama.

Sa grafičkih prikaza na slici 35. također se uočava da su brzine izotermne kristalizacije nanokompozita PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ u cijelom temperaturnom rasponu veće nego za čistu PLA matricu. Stoga se može zaključiti da MWCNT-COOH i MWCNT-COOC₁₂H₂₅ ubrzavaju kristalizaciju PLA matrice odnosno imaju nukleacijski učinak. Uočava se da nukleacijski učinak ovih punila ovisi znatnije o temperaturi izotermne kristalizacije te o količini punila, a neznatno o vrsti funkcionalnih skupina graftiranih na površinu MWCNT, te su ovi utjecaji u nastavku analizirani.



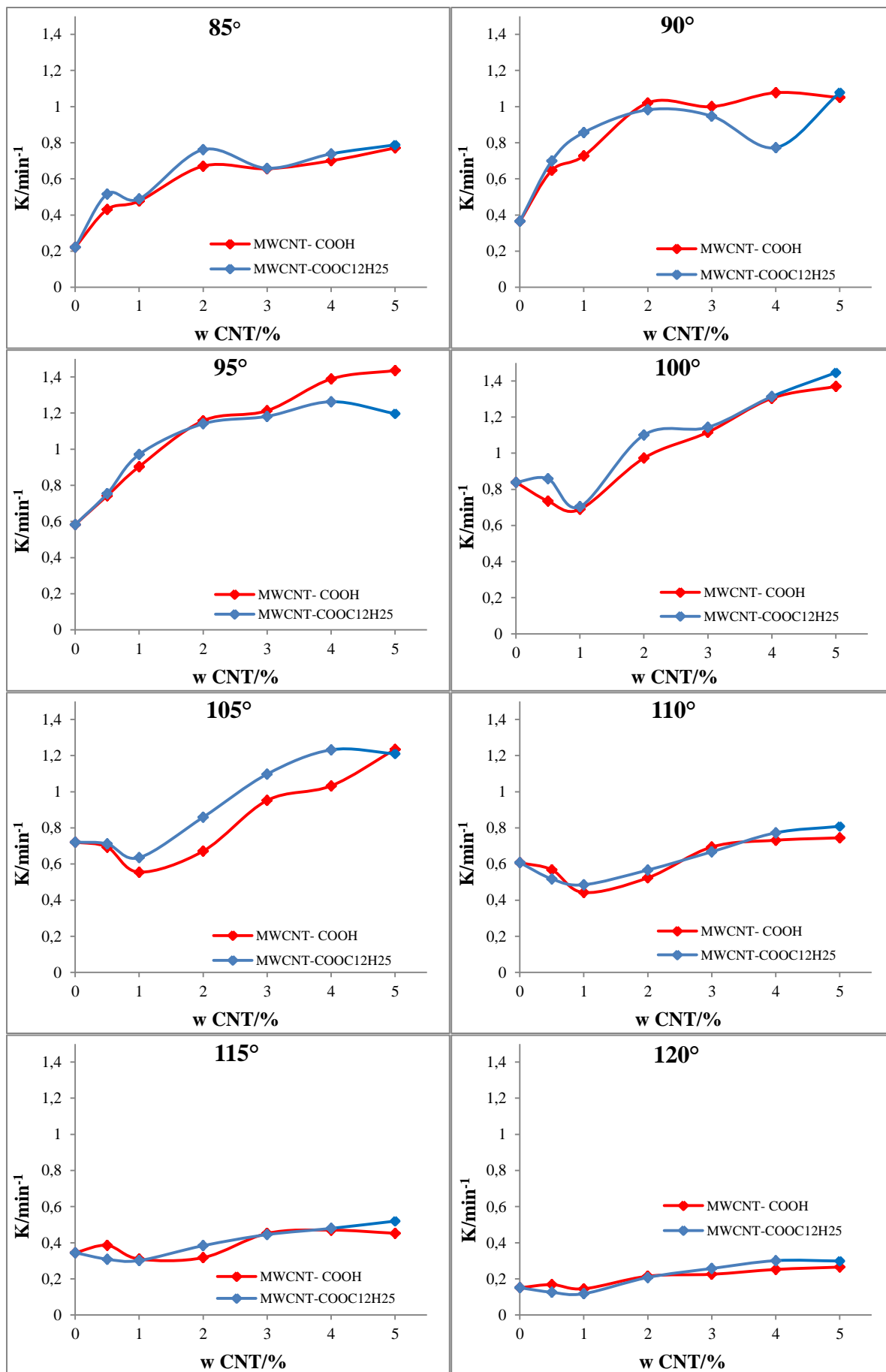
Slika 35. Ovisnost parametra K o temperaturi izotermne kristalizacije za nanokompozite u odnosu na čistu PLA.

Analiza utjecaja temperature pokazuje da su razlike između brzina kristalizacije PLA matrice i nanokompozita jače izražene u niskotemperaturnom području. Pri udjelima funkcionaliziranih MWCNT do 1 % mas porastom temperature do 95 °C uočeno je povećanje brzine kristalizacije nanokompozita u odnosu na čistu PLA. Daljnjim povećanjem

temperature izotermne kristalizacije brzina kristalizacije nanokompozita se ne razlikuje znatno u odnosu na brzinu kristalizacije čiste PLA matrice. Pri udjelu punila 2% brzina kristalizacije nanokompozita veća je od brzine čiste PLA u temperaturnom području do 100°C, a daljnjim povećanjem temperature razlike u brzini kristalizacije se smanjuju. Pri udjelima punila 3-5% brzina kristalizacije nanokompozita veća je u cjelokupnom temperaturnom području u odnosu na brzinu kristalizacije čiste PLA matrice, ali promjene u brzini kristalizacije znatno su veće u rasponu temperatura 85-105°C. Generalno, može se zaključiti da je nukleacijski učinak MWCNT-COOH i MWCNT-COOC₁₂H₂₅ znatnije izražen pri nižim nego pri višim temperaturama izotermne kristalizacije. U visokotemperaturnom području gibljivost makromolekula je velika pa brzinu kristalizacije određuje uglavnom sklonost samih makromolekula da formiraju kristalne domene. U niskotemperaturnom području gibljivost makromolekula PLA je niža te prisutnost MWCNT znatnije potiče i ubrzava nastanak kristalne strukture mehanizmom kako je prikazano na slici 23 e.

Kako je već ranije istaknuto drugi učinak koji utječe na brzinu kristalizacije PLA matrice je količina MWCNT-COOH i MWCNT-COOC₁₂H₂₅ u PLA matrici. Na slici 36 prikazana je grafička ovisnost parametra *K* o masenom udjelu punila na različitim temperaturama izotermne kristalizacije za istraživane nanokompozite.

Sa grafičkih prikaza na slici 36 vidljivo je da brzina kristalizacije u funkciji volumnog udjela funkcionaliziranih MWCNT generalno raste ili se ne mijenja znatno, što ovisi o temperaturi izotermne kristalizacije. Porastom temperature izotermne kristalizacije u niskotemperaturnom području od 85 °C do 95 °C raste povećanje brzine kristalizacije koje se ostvaruje dodatkom maksimalne količine punila od 5 % mas. Primjerice, na temperaturi 85 °C razlika u parametru *K* između PLA matrice i nanokompozita s 5 % mas iznosi oko 0,6, a na temperaturi 90 °C oko 0,7 dok na temperaturi 95 °C iznosi oko 0.8. U visokotemperaturnom području od 100 °C do 115 °C sve je manje izražen učinak povećanja količine funkcionaliziranih MWCNT na brzinu kristalizacije. Konačno, na temperaturi od 120 °C dodatak čak i 5 % mas gotovo da nema nikakav učinak na brzinu kristalizacije PLA matrice. Iz provedene analize vidljivo je da povećanje količine punila ima najveći učinak na temperaturi 95°C. Najveća brzina kristalizacije ostvaruje se upravo na ovoj temperaturi i to dodatkom 5 % mas MWCNT-COOH.



Slika 36. Ovisnost parametra K o masenom udjelu punila na različitim T_c .

Rezultati prikazani na slikama 35 i 36 pokazuju da generalno nema znatnije razlike u brzinama kristalizacije između nanokompozitnih sustava PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅. Moguće objašnjenje je u višestrukom učinku funkcionalnih skupina graftiranih na površinu MWCNT. Prema ranijim istraživanjima¹⁷ pokazano je da najznatniji učinak na povećanje brzine izotermne kristalizacije imaju nefunkcionalizirane MWCNT. Pri razmatranju učinka funkcionalnih skupina graftiranih na površinu MWCNT treba uključiti sljedeće utjecaje: a) utjecaj na bolju raspodijeljenost MWCNT¹⁹ koji povećava brzinu kristalizacije jer osigurava veći broj nukleusa, b) sterički utjecaj¹⁷ koji smanjuje brzinu kristalizacije jer smanjuje broj kontakata PLA lanaca s površinom MWCNT i c) utjecaj međupovršinskih interakcija¹⁷ koji povećava brzinu kristalizacije.

U PLA/MWCNT-COOH nanokompozitu prisustvo -COOH skupina povećava interakcije između polimera i nanocjevčica, što povećava brzinu kristalizacije PLA matrice. Iako je sterički učinak prisutan, zbog jake polarnosti -COOH skupina učinak međupovršinskih interakcija može ga nadjačati.

U PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ nanokompozitu sterički je učinak, zbog dugih alkilnih lanaca, jače izražen nego kod PLA/MWCNT-COOH nanokompozita, te nepovoljno utječe na brzinu kristalizacije, ali je raspodijeljenost ovih ugljikovih nanocjevčica bolja, što povećava brzinu kristalizacije PLA. Ovi učinci međusobno se suprotstavljaju te mogu biti uzrok naizgled neznatnoj razlici u brzinama kristalizacije PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ nanokompozita.

Između brzina kristalizacije PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ nanokompozita uočena je određena razlika samo pri temperaturi 105°C (slika 36). Pri ovoj temperaturi brzina kristalizacije PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ pri udjelu punila od 1-4% veća je u odnosu na PLA/MWCNT-COOH.

5. ZAKLJUČCI

- Vrijednosti koeficijenta linearne regresije R^2 su približno 1 te pokazuju da je Avramijev model prikladan za analizu kinetike izotermne kristalizacije PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ nanokompozitnih sustava.
- Vrijednosti Avramijevog parametra n su između 2 i 3,3 što znači da temperatura utječe na oblik kristala. Kada je vrijednost parametra n između 2 i 3 dio kristala će stvarati trodimenzionalnu sferolitnu strukturu a dio dvodimenzionalnu.
- Parametar K pokazuje da PLA matrica najbrže kristalizira na 100°C, PLA/CNT-COOH nanokompoziti na 95°C s izuzetkom pri udjelu punila 0,5% kada najbrže kristaliziraju na 100°C. PLA/CNT-COOC₁₂H₂₅ najbrže kristaliziraju na temperaturi 95°C s izuzetkom pri udjelu punila 5% gdje je brzina kristalizacije najbrža na 100°C. Dodatkom punila može se sniziti temperatura maksimalne brzine kristalizacije.
- MWCNT-COOH i CNT-COOC₁₂H₂₅ ubrzavaju izotermnu kristalizaciju PLA matrice odnosno imaju nukleacijski učinak. Nukleacijski učinak ovih punila ovisi znatnije o temperaturi izotermne kristalizacije te o količini punila, a neznatno o vrsti funkcionalnih skupina graftiranih na površinu MWCNT.
- Na osnovu rezultata može se zaključiti da je nukleacijski učinak MWCNT-COOH i MWCNT-COOC₁₂H₂₅ znatnije izražen pri nižim nego pri višim temperaturama izotermne kristalizacije. U visokotemperaturnom području gibljivost makromolekula je velika pa brzinu kristalizacije određuje uglavnom sklonost samih makromolekula da formiraju kristalne domene. U niskotemperaturnom području gibljivost makromolekula PLA je niža te prisutnost MWCNT znatnije potiče i ubrzava nastanak kristalne strukture.
- Brzina kristalizacije PLA matrice u funkciji udjela funkcionaliziranih MWCNT u rasponu 0-5 % mas generalno raste ili se ne mijenja znatno, što ovisi o temperaturi izotermne kristalizacije. Porastom temperature izotermne kristalizacije u niskotemperaturnom području od 85 °C do 95 °C raste povećanje brzine kristalizacije koje se ostvaruje povećanjem količine funkcionaliziranih MWCNT, dok se u visokotemperaturnom području povećanjem temperature izotermne kristalizacije od

100 °C do 120 °C ovaj učinak smanjuje. Najveća brzina kristalizacije PLA ostvaruje se na temperaturi 95 °C i to dodatkom 5 % mas MWCNT-COOH.

- Dobiveni rezultati pokazuju da generalno nema znatnije razlike u brzinama kristalizacije između nanokompozitnih sustava PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅. Moguće objašnjenje je u višestrukome učinku funkcionalnih skupina graftiranih na površinu MWCNT. U PLA/MWCNT-COOH nanokompozitu prisustvo -COOH skupina povećava interakcije između polimera i nanocjevčica. Iako je sterički učinak prisutan, zbog jake polarnosti -COOH skupina učinak međupovršinskih interakcija može ga nadjačati. U PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ nanokompozitu sterički učinak je jače izražen nego u PLA/MWCNT-COOH nanokompozitu, te nepovoljno utječe na kinetiku kristalizacije, ali je raspodijeljenost ovih ugljikovih nanocjevčica bolja, što povećava brzinu kristalizacije. Ovi učinci međusobno se suprotstavljaju te mogu biti uzrok naizgled neznatnoj razlici u brzinama kristalizacije PLA/MWCNT-COOH i PLA/MWCNT-COOC₁₂H₂₅ nanokompozita.

6. LITERATURA

1. Lučić Blagojević, S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
2. Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., John, R. P., An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresour. Technol.*, **101** (2010) 8493–8501.
3. Sodergard, A., Stolt, M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.*, **27** (2002) 1123-1163.
4. Rasal, R. M., Janorkar, A. V., Hirt, D. E., Poly(lactic acid) modifications, *Prog. Polym. Sci.*, **35** (2010) 338–356.
5. J. Košak, G. Bilalbegović, Struktura jednoslojnih ugljikovih nanocjevčica, *Matematičko-fizički list*, **LIII**, **1** (2002), str. 20-24.
6. <http://education.mrsec.wisc.edu/nanoquest/carbon/> (pristup 10.lipnja 2015.)
7. <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1108> (pristup 10.lipnja 2015.)
8. Niyogi, S., Hamon, M. A., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, P., Sen, R., Itkis, M. E., Haddon, R. C., Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Acc. Chem. Res.*, **35** (2002) 1105-1113.
9. Papageorgioua, G.Z., Achiliasa, D.S., Nianiasa, N.P., Trikalitis, P., Bikiaris, D.N., Effect of the type of nano-filler on the crystallization and mechanical properties of syndiotactic polystyrene based nanocomposites, *Thermochim. Acta*, **565** (2013) 82– 94.
10. Cai, J., Liu, M., Wang, L., Yao, K., Li, S., Xiong, H., Isothermal crystallization kinetics of thermoplastic starch/poly(lactic acid) composites, *Polymer*, **86** (2011) 941-947.
11. Hong, P., Chung, W., Hsu, C.-F., Crystallization kinetics and morphology of poly(trimethyleneterephthalate), *Polymer*, **43** (2002) 3335-3343.

12. Yasuniwa, M., Tsubakihara, S., Iura, K., Ono, Y., Dan, Y., Takahashi, K., Crystallization behavior of poly(L-lactic acid), *Polymer*, **47** (2006) 7554-7563.
13. Žuljević, D., Utjecaj punila na svojstva PLA, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2013.
14. Wang, H., Qiu, Z., Crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(l-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites: Influences of graphene oxide loading and crystallization temperature, *Thermochim. Acta*, **527** (2012) 40– 46.
15. Park, S. H., Lee, S. G., Kim, S. H., Isothermal crystallization behavior and mechanical properties of polylactide/carbon nanotube nanocomposites, *Thermochim. Acta*, **46** (2013) 11-18.
16. Song, L., Qiu, Z., Crystallization behavior and thermal property of biodegradable poly(butylene succinate)/functional multi-walled carbon nanotubes nanocomposite, *Polymer*, **94** (2009) 632-637.
17. Liang, Y.-Y., Xu, J.-Z., Liu, X.-Y., Zhong, G.-J., Li, Z.-M., Role of surface chemical groups on carbon nanotubes in nucleation for polymer crystallization: Interfacial interaction and steric effect, *Polymer*, **54** (2013) 6479-6488.
18. Yasuniwa, M., Sakamo, K., Ono, Y., Kawahara, W., Melting behavior of poly(L-lactic acid): X-ray and DSC analyses of the melting process, *Polymer*, **49** (2008) 1943-1951.
19. Shih, Y.-F., Wang Y.-P., Hsieh, C.-F., Preparation and properties of PLA/long alkyl chain modified multi-walled carbon nanotubes nanocomposites, *J. Polym. Eng.*, **31** (2011) 13-19.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime	Matea Šako
Adresa	Krupa b.b., Gornji Vakuf – Uskoplje, BiH
Telefon	(+385 97) 713 53 38
e-mail	mmmateasako@gmail.com
Državljanstvo	Hrvatsko
Datum rođenja	30.12.1990

OBRAZOVANJE

Datum	2013.-
Mjesto	Zagreb
Ustanova	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zvanje	Po završetku studija - Magistra inženjerka kemijskog inženjerstva

Datum	2009-2013
Mjesto	Split
Ustanova	Sveučilište u Splitu, Kemijsko tehnološki fakultet
Zvanje	Sveučilišni prvostupnik inženjer kemijskog inženjerstva:

Datum	2005-2009
Mjesto	Sarajevo, BiH
Ustanova	Srednja medicinska škola, KŠC „Sv. Josip“
Zvanje	Medicinska sestra-tehničar

OSOBNJE VJEŠTINE I KOMPETENCIJE

Materinji jezik	Hrvatski
Strani jezici	Engleski, Njemački
Govori	Da
Piše	Da
Čita	Da
Rad na računalu	Poznavanje MS office paketa