

# Utjecaj obrade površine nano-silike na svojstva PLA kompozita

---

Peranić, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2017

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:386792>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Ana Peranić**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, srpanj 2017.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana Peranić

UTJECAJ OBRADNE POVRŠINE NANO-SILIKE NA SVOJSTVA  
PLA KOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr.sc. Mirela Leskovic

dr.sc. Vesna Ocelić Bulatović, znanstveni suradnik

dr.sc. Lidija Furač, viša predavačica

Zagreb, srpanj 2017.

*Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Mireli Leskovic na predloženoj temi, stručnom vodstvu i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada. Zahvaljujem se prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević, dr.sc. Zrinki Buhin Šturlić i tehničkom suradniku Borisu Pleši na srdačnom gostoprimstvu, pomoći i savjetima tijekom izrade rada.*

*Također, veliko hvala kolegici i prijateljici Kristini Havidić na pomoći tijekom izrade rada te Mirni Vujnović na svim korisnim savjetima i podršci.*

*Od srca se zahvaljujem kolegama i prijateljima koji su bili uz mene tijekom svih ovih godina studiranja. Hvala mome kompi, Andrei na svim zajedničkim učenjima, na smijehu i na suzama (a bilo ih je i previše, a najviše na mudrim izjavama "Stić' ćemo" i "Zdravi smo". Hvala Anti na svemu, na podršci i velikom prijateljstvu od prve godine. Hvala Matić! Hvala Zaupi! Evelini, Grgi, Nikolini i Josipi. Hvala puno mojim prijateljima koji su uvijek imali razumijevanja za moje fakultetske obveze. Hvala Rinu, Petri, Heleni, Luciji. Hvala svima koji su vjerovali u mene, uljepšali i olakšali moje studiranje.*

*Najviše se zahvaljujem svojoj obitelji, svojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje i beskrajnom podrškom uvijek bili uz mene. Uvijek su vjerovali u mene i nikada mi ništa nisu zamjerali. Hvala mojoj mami koja me naučila učiti i koja mi je uvijek odvrćala misli kada je to bilo najpotrebnije. Hvala mome tati koji mi je uvijek govorio da će sve bit' dobro, a tako je bilo. Hvala mojoj sestri koja je uvijek tu, najveća podrška i najbolji prijatelj. Hvala mom bratu i mojoj baki koja se uvijek brinula i bila velika podrška.*

*Veliko hvala svima!*

## SAŽETAK

U novije vrijeme sve je veći interes za pronalazak materijala koji bi konkurirali na tržištu svojim dobrim svojstvima, biodegradaciji i proizvodnji iz obnovljivih izvora energije. Biopolimeri se danas sve češće koriste kako bi se smanjio negativan utjecaj na okoliši koji imaju polimeri. Jedan od poznatih biorazgradivih polimera je polilaktid. Dodatak sintetskih ili prirodnih anorganskih materijala polimernoj matrici moguće je poboljšati svojstva polimernih materijala i sniziti cijenu koštanja materijala.

U ovom radu istražen je utjecaj dodatka punila (A200, R711, R805 i R816) različitih udjela na svojstva polilaktida. Uzorci su zamiješani u Brabender gnjetilici postupkom u talini. Interakcije na međupovršini punilo/matrica ispitane su metodom mjerenja kontaktnog kuta. Mehanička svojstva i mehanizam loma ispitani su rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici. Toplinska svojstva ispitivana su metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, a toplinska stabilnost termogravimetrijskom analizom.

Rezultati mjerenja kontaktnog kuta s vodom ukazuju na slabu hidrofilnost površine polilaktida. Punila A200 i R816 pokazuju hidrofilnu, a R711 i R816 hidrofobnu prirodu površine punila. DSC analiza je pokazala da dodatak neobrađenog A200 i silanima obrađenog silika punila u PLA matricu nema utjecaja na staklište PLA. Punilo doprinosi porastu stupnja kristalnosti i pokazuje nukleacijski učinak na kristalizaciju PLA. U PLA kompozitima metakril silanom R711 i oktilsilanom R805 obrađeno punilo usporava kristalizaciju PLA matrice. Dodatkom različitih udjela punila toplinska stabilnost PLA matrice se povećava. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava pokazali su da dodatkom punila u čistu PLA matricu nema značajnih promjena u produljenju. Sve krivulje pokazuju krti lom uz maksimalno istezanje do 4%. Najbolja mehanička svojstva pokazuju PLA/R711 kompoziti.

**Ključne riječi:** nanokompozitni sustav, biorazgradivi polimeri, polilaktid, silika punilo, međupovršina punilo/matrica, mehanička svojstva, toplinska svojstva

## SUMMARY

More recently, there is an increasing interest in finding materials that would compete in the market with its good properties, biodegradation and renewable energy production. Biopolymers are increasingly used today to reduce the adverse environmental impact of polymers. One of the wide known biodegradable polymers is polylactide. By adding synthetic or natural inorganic materials to the polymer matrix properties of the polymeric materials could be improved and the price of the material could be lowered.

In this study the effect of filler addition (A200, R711, R805 and R816) in different quantities in polylactide was investigated. Samples were prepared by melt mixing in a Brabender plasticoder. Interactions on the filler/matrix interphase were determined with the contact angle measurements. Mechanical properties and mechanism of failure were investigated with the tensile test on the universal mechanical testing machine. Thermal properties were investigated with differential scanning analysis and thermal stability with thermogravimetric analysis.

The results of the contact angle measurement with water show poor hydrophilicity of the polylactide surface. Fillers A200 and R816 show hydrophilic and R711 and R816 hydrophobic nature of the filler surface. From the results of the DSC measurements it is visible that addition of the filler has no influence on the PLA glass transition temperature. Addition of the filler increases the degree of crystallinity and shows nucleation effect on the PLA crystallization. In the PLA composites where silica surface is modified with metacryl silane R711 and octylsilane R805 addition of the filler decreases crystallization rate of PLA. Thermal stability is increased with the addition of silica filler in PLA matrix. The results of the mechanical properties showed that addition of silica fillers in the pure PLA matrix did not have any significant effect on the elongation. All curves show maximal elongation at break of 4%, and the best mechanical properties have PLA / R711 composites.

**Key words:** nanocomposite, biodegradable polymers, polylactide, silica, filler/matrix interphase, mechanical properties, thermal properties

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1 Polimerni nanokompoziti .....	2
2.1.1 Priprava polimernih nanokompozita.....	3
2.2 Polilaktid.....	4
2.2.1 Dobivanje PLA .....	5
2.2.2 Fizikalna svojstva PLA .....	7
2.2.3 Mehanička svojstva PLA .....	8
2.2.4 Toplinska svojstva PLA kompozita .....	8
2.2.5 Razgradnja PLA.....	8
2.2.6 Primjena PLA.....	9
2.3 Biorazgradnja.....	9
2.4 Karakterizacija površine .....	10
2.4.1 Površinski fenomeni.....	10
2.4.2 Napetost površine.....	10
2.4.3 Slobodna površinska energija i kontakti kut .....	11
2.4.4 Matematički modeli za proračun slobodne površinske.....	14
2.5 MEHANIČKA SVOJSTVA.....	15
2.6 TOPLINSKA SVOJSTVA .....	17
2.6.1 Tehnike toplinske analize .....	18
2.6.1.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	19
2.6.1.2 Termogravimetrijska analiza (TGA).....	21
2.7 PUNILA.....	22
2.7.1 Pirogena silika.....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	24
3.1 Materijali i metode.....	24
3.1.1 Umješavanje u Brabender gnjetilici .....	25
3.1.2 Prešanje u kalupu .....	26
3.2 Tehnike karakterizacije.....	27
3.2.1 Mjerenje kontaktnog kuta .....	27
3.2.2 Određivanje toplinskih svojstava .....	28
3.2.2.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	28

3.2.2.2 Termogravimetrijska analiza (TGA).....	29
3.2.3 Određivanje mehaničkih svojstava .....	30
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	31
4.1 Karakterizacija površine .....	31
4.1.1 Kontaktni kut i slobodna površinska energija.....	31
4.1.2. Parametri adhezije PCL/nano-SiO <sub>2</sub> .....	34
4.2 Određivanje toplinskih svojstava PLA+nano-SiO <sub>2</sub> kompozita .....	35
4.2.1 Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije.....	35
4.2.2 Rezultati termogravimetrijske analize PLA+nano-SiO <sub>2</sub> .....	44
4.3 Određivanje mehaničkih svojstava .....	52
4.3.1 Rezultati mehaničkih ispitivanja.....	52
5. ZAKLJUČAK .....	59
6. LITERATURA.....	61



# 1. UVOD

Polimerni nanokompoziti su sustavi koji se sastoje od čiste polimerne matrice (kontinuirana faza) i punila dimenzijom reda veličine nanometara (diskontinuirana faza). Na svojstva nanokompozita utječu svojstva polimerne matrice i svojstva punila. Svojstva punila ovise o udjelu i vrsti punila, veličini i raspodjeli čestice punila, obliku čestica i specifičnoj površini punila te o interakcijama koje se uspostavljaju na međupovršini matrica/punilo

U ovom radu istraživani su sustavi PLA matrice s neobrađenim (A200) i obrađenim (R711, R805 i R816) punilima pirogene silike. Polilaktid je sve više istraživani materijal zbog svojih biodegradacijskih svojstava. Prednosti polilaktida su ekološka prihvatljivost, biokompatibilnost, jednostavna obrada i ušteda energije pri proizvodnji. Međutim, polilaktid ima i neke nedostatke kao što su mala žilavost odnosno velika krtoš i malo istezanje, spor raspad, hidrofobnost i nedostatak reaktivnih grupa. Upravo da bi se poboljšala ta svojstva, polimernoj matrici se dodaje punilo.

Cilj ovog rada bio je istražiti kakve su interakcije na međupovršini polimer/punilo te kako količina i vrsta punila utječe na mehanizam popuštanja te mehanička i toplinska svojstva kompozita.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 Polimerni nanokompoziti

U današnje vrijeme sve je veći interes za polimernim materijalima, a razlog tome su njihova izvanredna kombinacija svojstava, mala težina i lakoća obrade. Međutim, za poboljšanje nekih njihovih svojstava kao što su toplinska i mehanička stabilnost dodaju se različita punila i na taj način se formira polimerni kompozit. Polimerni kompoziti imaju velike prednosti u odnosu na mnoge metalne spojeve, kao naprimjer krutost, čvrstoća, otpornost na koroziju, nisku gustoću i toplinsku izolaciju.

S obzirom na njihovu prirodu, mogu se svrstati u četiri osnovne kategorije:

- Kompozit polimerne matrice
- Metalni matrični kompozit
- Keramički matrični kompozit
- Ugljični matrični kompozit

Kompozit polimerne matrice može se preraditi na znatno nižoj temperaturi, u odnosu na druge kompozite. Ovisno o vrsti polimernih matrica, kompoziti polimerne matrice se klasificiraju kao termoizolacijski kompoziti i termoplastični kompoziti. Da bi se poboljšala svojstva kompozitnih materijala, znanstvenici su istraživali kompozite sa sve manjim česticama punila što je dovelo do razvoja mikrokompozita i konačno do razvoja nanokompozita.

Poboljšana svojstva polimernih kompozita dodavanjem punila mogu se postići ako su dobre interakcije između punila i matrice i ako je punilo dobro dispergirano unutar matrice polimera.<sup>1</sup>

Polimerni nanokompoziti su sustavi kod kojih su punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici. Tipična nanopunila/ojačavala su: slojevita punila (alumino silikati), vlaknasta ojačavala (uglikove nanocijevčice i nanovlakna) i nanočestice (čđa, SiO<sub>2</sub>)<sup>2</sup>

Polimerni kompoziti su višefazni sustavi koji se sastoje od kontinuirane i diskontinuirane faze. Kontinuiranu fazu predstavlja polimerna matrica, a anorganska komponenta odnosno punilo predstavlja diskontinuiranu fazu sustava.

Dodatakom sintetski ili prirodnih anorganskih materijala polimernoj matrici, poboljšavaju se svojstva polimernih materijala te se na takav način snižava cijena materijala. Struktura materijala određuje njihova svojstva. Promjenom strukture mogu se mijenjati svojstva polimera i tako prilagoditi primjeni koja zadovoljava. U počecima, polimernim materijalima su se dodavala klasična mikropunila, vlakna ili slojevita punila što može dovesti do narušavanja svojstava kao što su gustoća i krutost materijala, prozirnost te pogoršanja mehaničkih svojstava. Stoga raste potreba za novija istraživanja u području nanokompozita koje se danas vrlo intenzivno razvija.

Značajne razlike između mikrokompozita i nanokompozita očituju se u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju.

### Razlika u veličini čestica punila

Čestice nanodimenzija ne raspršuju znatno vidljivo svjetlo pa omogućuju održavanje optičke prozirnosti nanokompozita te dobra električna i mehanička svojstva. Upravo zbog svoje dimenzije, nanopunila mogu utjecati na jedinstvena specifična svojstva samih čestica.<sup>3</sup>

## **2.1.1 Priprava polimernih nanokompozita**

Primarni cilj u pripravi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela čestica punila (homogenost) i dispergiranoost punila (aglomeriranoost). Postupci priprave polimernih nanokompozita mogu se podijeliti u tri glavne skupine: Priprava postupkom iz taline, priprava postupkom iz otopine te priprava *in situ* polimerizacijom. U polimernim nanokompozitima najčešće se koriste istoosna nanopunila iz skupine metalnih oksida (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i dr) ili metala.

### Priprava postupkom iz taline

Priprava nanokompozita odvija se zagrijavanjem smjese polimera i punila iznad temperature mekšanja polimera. Postupak uključuje miješanje polimerne taline s odgovarajućim punilom intenzivnim smičnim silama u ekstruderu ili u gnjetilici te daljnju obradu nanokompozita procesima preoblikovanja prešanjem, brizganjem ili ekstrudiranjem. Ovaj način priprave provodi se na povišenoj temperaturi, stoga treba voditi računa o mogućem utjecaju nanočestica na razgradnju polimera. U slučaju previsoke temperature dolazi do toplinske razgradnje polimera.<sup>3</sup>

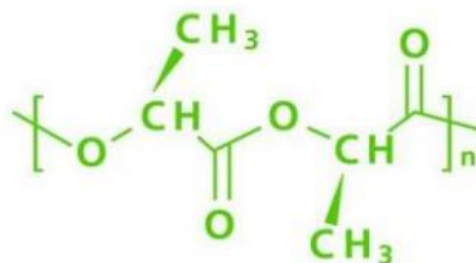
## 2.2 Polilaktid

Polimeri su velike molekule (makromolekule) organskog podrijetla sastavljene od ponavljajućih jedinica tj. mera. Dobivaju se iz monomera, a monomer iz zemnog plina, nafte, kamenog ugljena i onda procesom polimerizacije u reaktorima dobivaju se polimeri. Polimeri se općenito mogu podijeliti na prirodne i sintetske polimere. Prirodne polimere dobivamo iz prirode, a neki od najpoznatijih prirodnih polimera su: celuloza, guma, škrob, svila, pamuk. Celuloza je narašireniji organski spoj u prirodi koji je prisutan u svim biljkama i čini njihovu strukturu kompletnu.<sup>5</sup>

Neki sintetski polimeri mogu se dobiti iz obnovljivih sirovina. Na taj način nastaju sintetski biopolimeri koji se danas sve češće koriste kako bi se smanjio negativan utjecaj na okoliš koji imaju polimeri. Jedan od poznatih biorazgradivih polimera je polilaktid, čija je struktura prikazana na slici 1.<sup>6</sup>

Poli(laktidna kiselina), polilaktid ili skraćeno PLA je biorazgradivi termoplastični poliester. Formula polilaktida je  $H[OCH(CH_3)CO]_n-OH$ . Posljednjih desteljeća intenzivno se istražuje kako bi zamijenio klasične polimere dobivene iz fosilnih goriva, s jednakim ili boljim mehaničkim, kemijskih i biološkim svojstvima. PLA spada u skupinu poliestera, odnosno biorazgradivu plastiku koja ima potencijalno hidrolizirajuće veze te može konkurirati petrokemijski dobivenim polimerima.<sup>7</sup>

Poliesteri pripadaju grupi polimera koji sadrže estersku funkcionalnu skupinu u njihovom glavnom lancu. Alifatski poliesteri su biorazgradivi, ali često se kao nedostatak javljaju lošija toplinska i mehanička svojstva.<sup>8</sup>



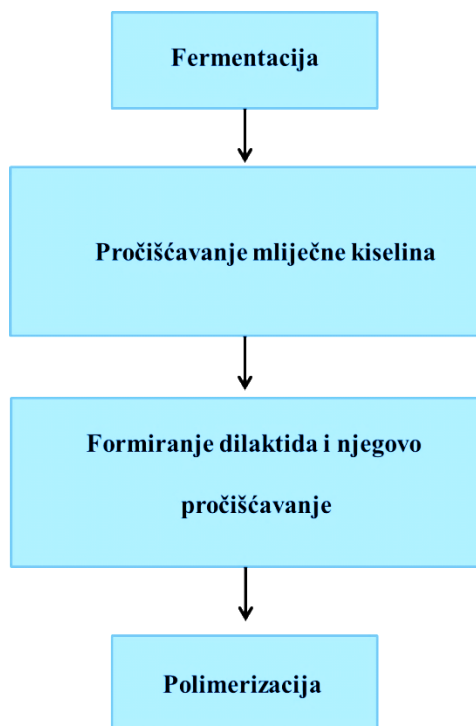
Slika 1. Struktura polilaktida<sup>9</sup>

Sirovina za dobivanje PLA je mliječna kiselina koja je dobivena fermentacijom glukoze iz škroba ili drugih izvora. Potpuno se razgrađuje u aerobnim uvjetima preko mliječne kiseline u vodu i ugljikov dioksid, a biorazgradnja u povoljnim uvjetima traje 3-4 tjedna. PLA izvrsno propušta vodenu paru što je izuzetno važno primjerice pri pakiranju svježe hrane, gdje je nužno da vodena para što brže ispari.<sup>10</sup>

Laktidi iz kojih se PLA proizvodi mogu se proizvesti mikrobiološkom fermentacijom poljoprivrednih nusproizvoda, iz tvari koje su bogate ugljikovodicima. Glavni monomer koji se koristi u industrijskom postupku je laktidna odnosno mliječna kiselina koja može postojati u tri stereoizomerna oblika: L – laktid, D – laktid i DL – laktid. Stoga PLA postoji u tri stereokemijske forme: poli (L-laktid) (PLLA), poli (D-laktid) (PDLA), i poli (DL-laktid) (PDLLA).<sup>7,11</sup>

### 2.2.1 Dobivanje PLA

Polilaktid se dobiva polimerizacijom laktida. Hidrolizom polilaktida dobije se mliječna kiselina.



Slika 2. Shematski prikaz dobivanja polilaktida<sup>6</sup>

Industrijska sinteza mliječne kiseline se provodi fermentacijom iz obnovljivih izvora kao što su kukuruz, šećer, sirutka (Slika 2.). Monomerni laktid se dobiva fermentacijom ugljičnih hidrata pomoću mikroorganizama. Industrijske bakterije, vrste roda *Lactobacillus*, su poznate za ovaj tip fermentacije. Brojna istraživanja i analize pokazale su da je moguća sinteza polilaktida koja je katalizirana specifičnim enzimima, kao što je proteaza K.

Poli(mliječna kiselina) ili poli(laktid) označavaju se imenima koja povezuju prefiks poli s imenom monomera iz kojeg su dobiveni. Tako primjerice, poli(mliječna kiselina) je polimer dobiven iz mliječne kiseline, dok se poli(laktid) dobiva polimerizacijom laktida.<sup>6</sup>

### *Polimerizacija laktida*

Glavna gradivna jedinica polilaktida je mliječna kiselina, koju je prvi puta izolirao švedski kemičar Scheele 1780. godine, a prvi puta se počela proizvoditi tek 1881. godine.<sup>12</sup>

Mliječna kiselina se može dobiti kemijskom sintezom ili fermentacijom ugljikovodika što je najčešći postupak. Mliječna kiselina sadrži hidroksilnu i karboksilnu skupinu pa se proces polimerizacija odvija reakcijom polikondenzacije. Da bi se osigurala dobra polimerizacija, monomer mora biti izuzetno čist i neophodno je ukloniti vodu i kiseline. Visoka čistoća je potrebna za odobravanje materijala za primjenu u medicini.<sup>6</sup>

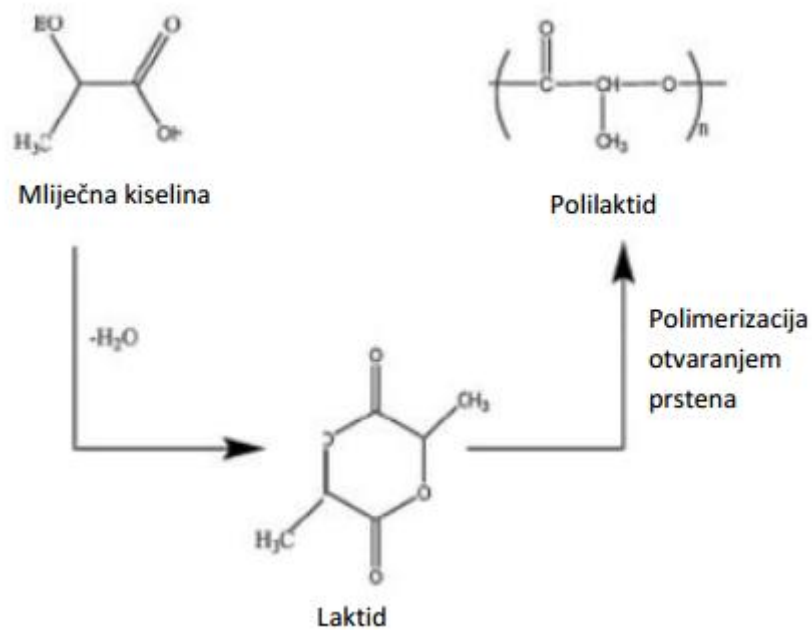
Prvi korak u sintezi je direktna kondenzacija kiseline u oligo-laktid ukljanjanjem vode koristeći zagrijavanje i vakuum. Iz oligomera se primjenom vakuuma i katalizatora dobiva ciklični diester mliječne kiseline, laktid. Kondenzati se mogu odvojiti i skladištiti za daljnje korištenje. Slijedeći korak je reakcija otvaranja prstena. Polimeri velikih molekulskih masa dobivaju se isključivo polimerizacijom otvaranja prstena.<sup>13</sup>

### *Sinteza polilaktida iz mliječne kiseline*

Mliječna kiselina ili 2-hidroksipropionska kiselina, molekulske formule  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  organska je kiselina iz skupine hidoksikarbonskih kiseline. Postoji u dva stereokemijska oblika: L(+) ili D(-) stereoizomer. Dobiva se iz biljaka djelovanjem mikroorganizama te iz životinjskih proizvoda uz prisutnost anaerobnih bakterija. Možemo je pronaći u kiselom mlijeku, siru, kiselom zelju. Mliječna kiselina kao L(+) stereoizomer prisutna je kod sisavaca, dok se oba stereoizomera mogu pronaći kod bakterija.<sup>9</sup>

Sinteza polilaktida iz mliječne kiseline može se provoditi polikondenzacijom i polimerizacijom otvaranja prstena (Slika 3.). Polimerizacija otvaranjem prstena je najčešće

primjenjivana sinteza za dobivanje polilaktida. Uključuje polikondenzaciju mliječne kiseline te potom depolimerizaciju u dehidrirani ciklički dimer zvan laktid.<sup>7</sup>



**Slika 3.** Polimerizacija polilaktida otvaranjem prstena<sup>9</sup>

### 2.2.2 Fizikalna svojstva PLA

Polilaktid pripada skupini alifatskih poliesteru izrađenih od  $\alpha$ -hidroksi kiseline. Svojstva mu ovise o izomerima mliječne kiseline koji ulaze u proces polimerizacije, procesnoj temperaturi, vremenu žarenja i molekularnoj masi.<sup>14</sup> PLA je pri sobnoj temperaturi kruti materijal, neovisno o stupnju kristalnosti. Semikristalan polilaktid pokazuje temperaturu staklastog prijelaza između 50 i 80°C i temperaturu taljenja između 170 i 180 °C.<sup>11</sup> Proziran je i bezbojan termoplast. Može se razvlačiti u filmove i vlakna. Polilaktidi su topljivi u kloroformu, dioksanu, acetonitrilu, metilen kloridu, 1,1,2-trikloretanu i dikloroetenoj kiselini. Etil benzen, toluen, aceton i tetrahidrofuran mogu samo djelomično otopiti polilaktide pri sobnoj temperaturi. Iako su polilaktidi, lako su topljivi u tim otapalima pri temperaturi vrenja.<sup>14</sup>

### **2.2.3 Mehanička svojstva PLA**

Mehanička svojstva PLA mogu varirati od mekih, elastičnih polimera do krutih materijala visoke čvrstoće. PLA je vrlo krhki i kruti polimer, s prekidnim istežanjem manjin od 10% i jako slabe žilavosti. Upravo zbog toga mu je ograničena primjena ako je potrebna plastična deformacija na višim razinama naprežanja. Mehanička svojstva polilaktida mogu se usporediti s onima od polistirena, s modulom elastičnosti od 3500 MPa i temperaturom staklastog prijelaza ( $T_g$ ) od oko 58°C. S obzirom da je PLA kemijski inertan materijal, bez bočnih lanaca, otežana je njegova modifikacija na površini i u masi. Zbog prisutnosti  $-CH_3$  bočnih skupina PLA je hidrofoban.<sup>15,16,17</sup>

### **2.2.4 Toplinska svojstva PLA kompozita**

Toplinska svojstva PLA mogu se istraživati različitim toplinskim tehnikama. Solarski i suradnici diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom proučavali su PLA vlakna. Zaključili su da se staklište povećava s povećanjem brzine izvlačenja vlakana, što govori o stupnju kristalnosti. Što je veći stupanj kristalnosti, to je manja pokretljivost molekula u polimernom lancu.<sup>18</sup>

### **2.2.5 Razgradnja PLA**

Procesi koji umanjuju uporabna svojstva polimernog materijala naziva se razgradnja. Razgradnja je kemijski proces kojim se mijenja sastav i struktura makromolekule, ali i sama veličina molekule. Posljedica je promjena u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi koje mogu biti izazvane kemijskim ili fizičkim utjecajem.<sup>4</sup>

Polilaktidi kao skupina polimera u ljudskom tijelu lako hidroliziraju na odgovarajuće monomere i oligomere koji su topljivi u vodi. Kao rezultat toga cijela masa polimera nestaje iz tijela ne ostavljajući nikakve ostatke razgradnje.

PLA pripada skupini alifatskih poliestera koji se sintetiziraju polimerizacijom otvaranja prstena. Razgrađuje se ne-enzimatski u okolišu i ljudskom tijelu za razliku od PCL-a koji se ragrađuje enzimatski u okolišu, a ne-enzimatski u ljudskom tijelu.



U cilju smanjenja razgradnje, PLA se kopolimerizira s drugim razgradivim polimerima ili se koriste tehnike zračenja. U tom procesu stvaraju se radikali estera  $\alpha$  ugljika, koji nakon pregrađivanja skraćuju polimerni lanac što utječe na smanjenje kristalnosti. Skraćivanje makromolekule i smanjenje kristalnosti razlog su brže razgradnje polilaktida.<sup>19</sup>

### **2.2.6 Primjena PLA**

Polilaktid, kako je već spomenuto, spada u skupinu biorazgradivih polimera i upravo time privlači sve veću pažnju. Koristi se u medicini za izradu raličitih pomagala, a osim u medicini ova skupina polimera se koristi i kao materijal tehničke primjene. Zbog svoje biorazgradivosti, PLA je pogodan za izradu ambalaža za pakiranje prehrambenih proizvoda. U Japanu se PLA primjenjuje kao dio komponenti računala, dok je Toyota Motor Coep. prva primjenila PLA u svojim automobilima kao dijelove prekrivača za rezervne gume.<sup>6</sup>

PLA je također pogodan materijal za biomedicinsku primjenu. U lokalnom tkivu ne izaziva toksične ili kancerogene posljedice. U odnosu na druge biopolimere (PEG,PCL,PHAs) PLA ima bolju toplinsku preradljivost. Preraditi se može ekstruzijom filma, puhanjem, predenjem vlakana i formiranjem filma, termoformiranjem te injekcijskim prešanjem. Za proizvodnju PLA troši se 25 – 55% manje energije nego za proizvodnju klasičnih polimera na bazi nafte što ga ujedno čini i ekonomski prihvatljivim polimerom.<sup>15</sup>

## **2.3 Biorazgradnja**

U današnje vrijeme sve je češće onečišćenje okoliša sintetskim polimerima jer se jako dugo razgrađuju u prirodi. Stoga se javlja interes za biorazgradivim polimerima. Biorazgradnja je proces kemijske razgradnje materijala, odnosno polimera, pod utjecajem bioloških i mikrobioloških čimbenika. Biorazgradivi polimeri predstavljaju novije područje u znanosti polimera. U novije vrijeme sintetiziran je veliki broj različitih biorazgradivih polimera zbog pronalaska različitih mikroorganizama i enzima koji su sposobni provesti procese razgradnje polimernog materijala.<sup>8</sup>

Kemijska struktura je najvažniji čimbenik koji utječe na biorazgradnju polimernih materijala. Molekulska masa, poroznost, elastičnost, morfologija također utječu na samu biorazgradnju. Proces biorazgradnje može biti aeroban i anaeroban. Kod aerobnog procesa koji se odvija uz

prisutnost kisika, kao produkt nastaju biomasa, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Anaerobni proces se odvija bez kisika, ali je prisutna vlaga i kao produkt nastaje biomasa, CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>.

Biorazgradivi polimeri dijele se na prirodne i sintetske. Sintetski polimeri dobivaju se iz neobnovljivih izvora, dok se prirodni polimeri dobivaju iz obnovljivih izvora i mogu se lako prilagoditi okruženju u kojem se nalaze.<sup>17</sup>

Najpopularniji i najvažniji biorazgradivi polimeri su alifatski poliesteri kao što su polilaktid (PLA), polikaprolakton (PCL), polietilenoksid (PEO), poliglikolna kiselina (PGA). PLA i PGA su najčešće korišteni biorazgradivi polimeri u medicini.<sup>8</sup>

Biorazgradivi polimeri danas se sve više koriste. Neke od primjena biopolimera su u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji u obliku ambalaža za pakiranje, u medicini za izradu medicinskih pomagala, ambalaža za lijekove i sl.<sup>5</sup>

## **2.4 Karakterizacija površine**

### **2.4.1 Površinski fenomeni**

Kemija međupovršina razmatra fenomene i procese heterogenih sustava u kojima ključnu ulogu imaju fenomeni površina, odnosno pojave na granici faza. Pod pojmom površina smatra se područje između kondenzirane faze (u krutom ili kapljevitom stanju) i plinovite faze, dok se pojam međupovršine odnosi na područje između dviju kondenziranih faza.<sup>20</sup>

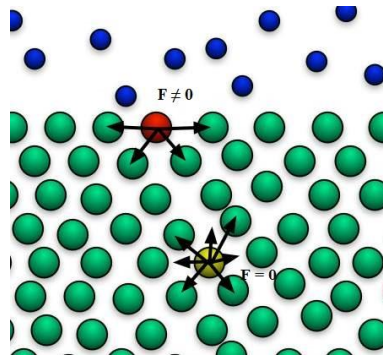
### **2.4.2 Napetost površine**

Napetost površine predstavlja direktnu mjeru međumolekulnih sila. Kohezijske sile između molekula kapljevine odgovorne su za fenomen napetost površine. Kohezijske sile su sile koje djeluju između istovrsnih molekula, dok adhezijske sile djeluju između različitih molekula.

Molekula u unutrašnjosti kapljevine okružena je istovrsnim molekulama. Privlačne sile su u svim smjerovima jednakog iznosa te se međusobno poništavaju. Molekula je u ravnotežnom stanju i potencijalna energija je minimalna.

Molekule na površini kapljevine nisu sa svih strana okružene molekulama pa su privlačne sile između susjednih molekula puno jače. To povećanje privlačnih sila na površini predstavlja

napetost površine. Molekula nije u ravnotežnom stanju i potencijalna energija je veća nego kod molekula unutar kapljevine.<sup>21</sup>(Slika 4.).

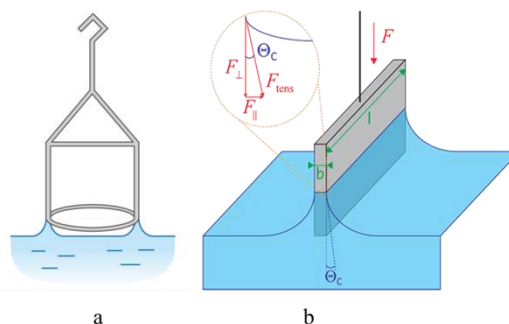


Slika 4. Napetost površine<sup>22</sup>

### 2.4.3 Slobodna površinska energija i kontakti kut

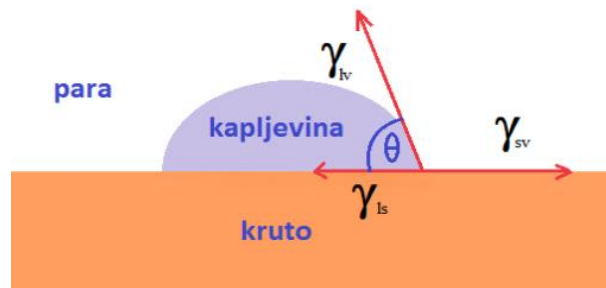
Kapljevina se razdjeljuje kada se suspendira u drugom mediju i poprima sferni oblik koji ujedno zahtjeva niže energetske stanje. Energija površine čiste kapljevine je vrijednost napetosti površine  $\gamma_{lv}$ . Napetost površine i slobodna površinska energija numerički su jednake za kapljevine, a razlikuju se u mjernim jedinicama. Slobodna površinska energija izražava se u  $\text{mJ/m}^2$ , a napetost površine u  $\text{N/m}$ . Napetost površine kapljevine je realno naprezanje površine, dok to nije slučaj za krute površine. U krutinama se rad ostvaruje istezanjem površine pa vrijednosti slobodne površinske energije i napetosti površine nisu jednake već je napetost površine krutine veća od njene slobodne površinske energije.

Napetost površine može se direktno mjeriti. Neke od metoda su s du Nouyevim prstenom (Slika 5.a) ili Wilhelmovom pločicom (Slika 5.b).<sup>24</sup>



Slika 5. Mjerenje napetosti površine<sup>24,25</sup>

Slobodna površinska energija krutina niske energije površine, odnosno polimernih materijala mogu se indirektno proračunati mjerenjem kontaktnog kuta. Kontaktni kut je kvantitativna mjera vlaženja krutine kapljevnom. Kapljica se razlije po krutoj površini dok se ne uspostavi ravnotežno stanje. Sile koje djeluju na periferiji kapljice tvore kontaktni kut s krutom površinom.<sup>23</sup> Što je prikazano na slici 6.



**Slika 6.** Prikaz kontaktnog kuta kapljice na krutoj površini i komponentata slobodne površinske energije<sup>26</sup>

Ovisnost površinskih napetosti komponentata i ravnotežnog kontaktnog kuta definira se Youngovom jednadžbom:

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

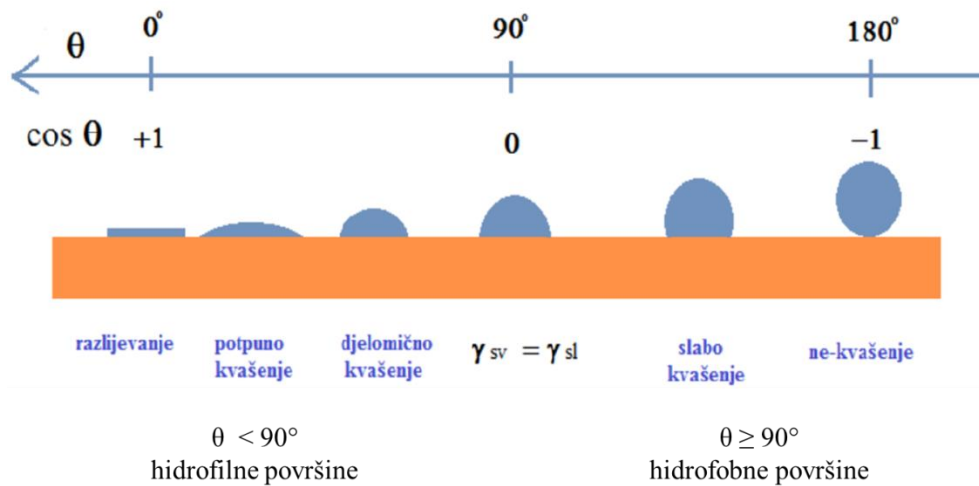
gdje je:  $\gamma_{sv}$  - slobodna međupovršinska energija kruto/para

$\gamma_{sl}$  - slobodna međupovršinska energija kruto/kapljevina

$\gamma_{lv}$  - slobodna međupovršinska energija kapljevina/para

$\theta$  – kontaktni kut

Kada je  $\theta > 0^\circ$  tada se kapljevina ne razlijeva po površini, a kada je  $\theta=0$  kapljevina se u potpunosti razlijeva po površini (Slika 7.). Međusobni kontakt kapljevine i krutine, odnosno afinitet između dviju faza može se objasniti pojmom vlaženja. Vlaženje je kontakt između kapljevine i krutine, a posljedica je djelovanja intermolekulnih sila.<sup>23</sup>



**Slika 7.** Prikaz kapljica na krutoj površini u ovisnosti o veličini kontaktnog kuta<sup>26</sup>

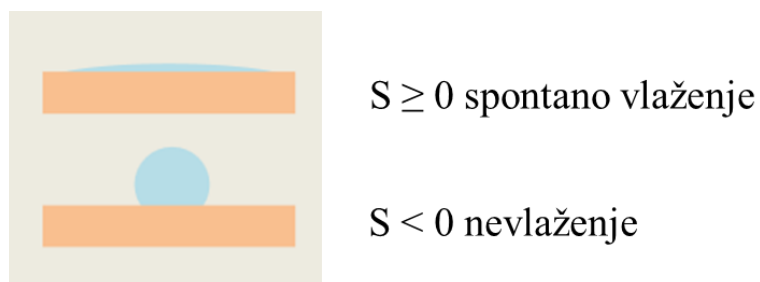
Površine koje s vodom čine kontaktni kut manji od 90° su hidrofilne, dok su one s kutom jednakim ili većim od 90° hidrofobne površine.<sup>23</sup>

Prema Youngovoj jednadžbi (1), uz uvjet da je  $\theta=0$  i uz pretpostavku da je ravnotežni pritisak razlijevanja zanemaren, vrijedi kriterij spontanog vlaženja:

$$\gamma_{sv} \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad (2)$$

Kriterij spontanog vlaženja kvantitativno se može definirati ravnotežnim koeficijentom vlaženja S:

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (3)$$



**Slika 8.** Prikaz pozitivnog i negativnog vlaženja<sup>20</sup>

#### 2.4.4 Matematički modeli za proračun slobodne površinske

Metodu za proračunavanje slobodne površinske energije krutina razvio je Zisman. Predložio je da se kritična slobodna površinska energija može proračunati mjerenjem kontaktnog kuta serije kapljevina poznate slobodne površinske energije, na krutoj površini kojoj se želi odrediti vrijednost slobodne površinske energije. Postoji nekoliko modela za proračun komponenata slobodne površinske energije.<sup>23</sup>

*Owens – Wendtov model*<sup>23</sup> ili model geometrijske sredine jest model koji se zasniva na pretpostavci aditivnosti komponenata slobodne površinske energije. Slobodna površinska energija čiste faze ( $\gamma$ ) jednaka je sumi doprinosa disperzijske ( $\gamma^d$ ) i polarne komponente ( $\gamma^p$ ) slobodne površinske energije.

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

Owens – Wendtov model uključuje i pretpostavku prema kojoj je slobodna energija međupovršine kruto/kapljevina ( $\gamma_{sl}$ ) jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza koje su međusobno u kontaktu:

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

*Wu-ov model*<sup>23</sup> ili model harmonijske sredine predlaže model koji uz pretpostavku aditivnosti komponenata slobodne energije površine uključuje i pretpostavku da je slobodna energija međupovršine ( $\gamma_{sl}$ ) jednaka harmonijskoj sredini slobodnih energija površine pojedinih faza koje su međusobno u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (6)$$

*Kiselo-bazni model*<sup>23</sup> pretpostavlja da je ukupna međupovršinska energija jednaka sumi Lifshitz-van der Waalsovih sila (LW) i doprinosu kiselo/baznih sila AB:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (7)$$

Doprinos kiselo-baznih interakcija (AB) može se prikazati kao produkt elektron akceptorske ( $\gamma^+$ ) i elektron donorske ( $\gamma^-$ ) komponente.

$$\gamma_{sl}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} \quad (8)$$

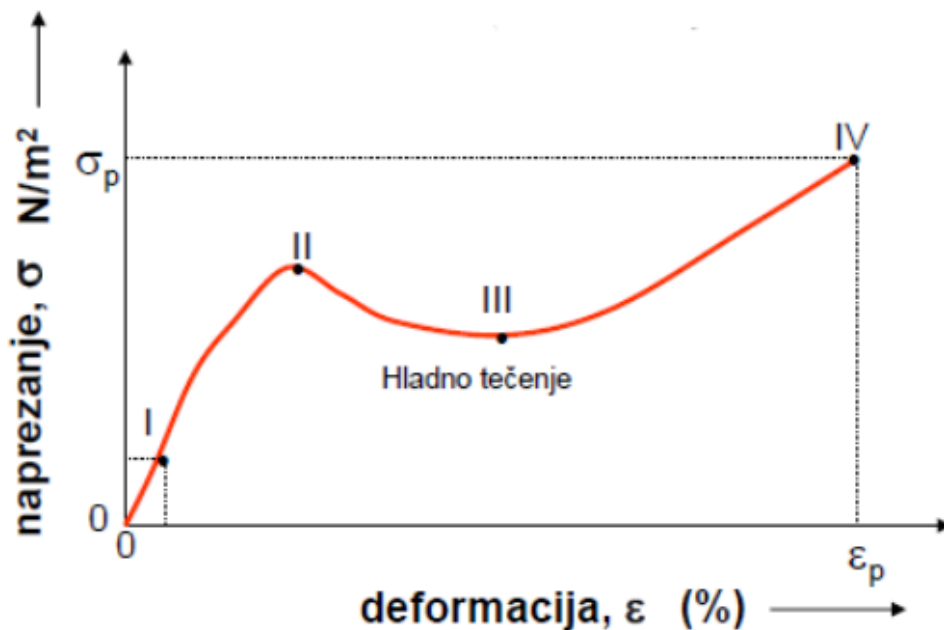
$$\gamma_{sl}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_s^+\gamma_l^-} + 2\sqrt{\gamma_s^-\gamma_l^+} \quad (9)$$

Iz jednađbi 8 i 9 proizlazi:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+\gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^-\gamma_l^+}) \quad (10)^{23}$$

## 2.5 MEHANIČKA SVOJSTVA

Mehanička svojstva materijala opisuju njegovo ponašanje pod djelovanjem vanjske sile, odnosno pod utjecajem dinamičkog ili statičkog napreznja. Mehanička svojstva polimernih materijala ovise o raznim čimbenicima kao što je strukutra polimera (molekulska i nadmolekulska struktura) te o vanjskim čimbenicima (temperatura; trajanje, način i vrsta opterećenja; vlažnost i utjecaj okoline). Metoda koja se najčešće koristi za određivanje mehaničkih svojstava materijala je rastezno ispitivanje koje se provodi na uređaju koji se naziva mehanička kidalica. Rezultat ove metode je krivulja napreznja – istežanje (Slika 9.).<sup>14</sup>



Slika 9. Krivulja napreznja-istežanje

0-I – linearno područje, I-II – nelinearan odnos, II-IV – hladno tečenje materijala <sup>9</sup>

Linearni dio krivulje predstavlja područje proporcionalnosti, odnosno područje gdje su naorezanje i deformacija u fazi i opisano je Hookovim zakonom:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (11)$$

gdje je:  $\sigma$  – naprezanje [MPa]

$E$  – Youngov modul ili modul elastičnosti [MPa]

$\varepsilon$  – istezanje [%]

Maksimum na krivulji označava prijelaz iz elastičnog u plastično područje i predstavlja trajnu deformaciju. U točki II. dolazi do popuštanja materijala i ta točka se naziva granica razvlačenja, a točka IV. se naziva točka prekida jer u toj točki dolazi do pucanja materijala. Iz točke prekida moguće je odrediti mehanička svojstva: prekidno istezanje ( $\varepsilon_p$ ) i prekidnu čvrstoću ( $\sigma$ ). Površina ispod krivulje označava rad, odnosno energiju koja je potrebna za kidanje uzorka. Naprezanje koje je potrebno da se uzorak prelomi naziva se prekidna čvrstoća i može se definirati kao sila ( $F$ ) koja djeluje na jedinicu poprečnog presjeka epruvete ( $A_0$ ):

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \text{ [MPa]} \quad (12)$$

Deformacija se izražava kao istezanja,  $\varepsilon$  i predstavlja mjeru promjene duljine epruvete ( $L$ ) u odnosu na početnu duljinu ( $L_0$ ):

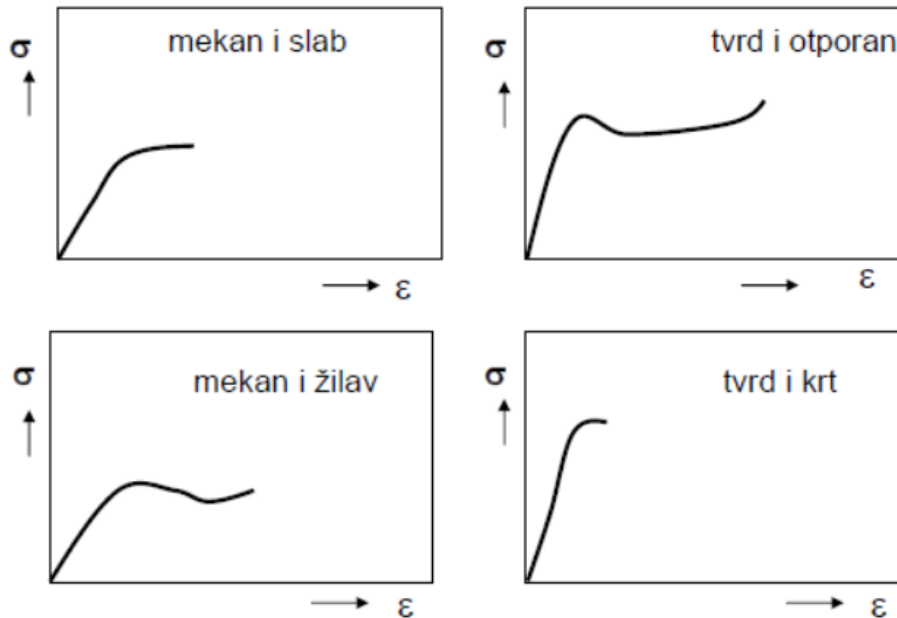
$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \text{ [%]} \quad (13)$$

Vrijednost istezanja, na krivulji prikazanoj na slici 9. kod kojeg se uzorak prelomi naziva se prekidno istezanje.<sup>14,27</sup>

Polimerni materijali mogu biti tvrdi i kruti, tvrdi i otporni, mekani i slabi te mekani i žilavi (Slika 10.) Tvrdi i kruti polimeri podnose velika naprezanja, imaju visok modul elastičnosti, velike vrijednosti prekidne čvrstoće, ali niske vrijednosti prekidnog istezanja. Dovoljna je mala energija za lom materijala što se može zaključiti iz površine ispod krivulje. Tvrdi i otporni (žilavi) polimeri imaju srednju vrijednost modula rastezljivosti, veliku vrijednost



prekidnog istezanja i prekidne čvrstoće. Kod mekanih i žilavih polimera javlja se jako veliko prekidno istezanje i prekidna čvrstoća te niska vrijednost modula elastičnosti. Lako se rastežu i savijaju te se nakon toga vraćaju u prvobitno stanje. Mekani i slabi polimeri imaju nisku vrijednost modula elastičnosti i prekidne čvrstoće.<sup>14</sup>



Slika 10. Deformacijske krivulje naprezanje-istezanje<sup>9</sup>

## 2.6 TOPLINSKA SVOJSTVA

Toplina je oblik energije i proporcionalna je kinetičkoj energiji gibanja molekula. Može spontano prijeći s toplijeg tijela na hladnije radijacijom, kondukcijom ili konvekcijom. Toplinska svojstva materijala mogu se definirati kao odgovor materijala na primjenjenu toplinu. Dobro definirana toplinska svojstva materijala daju odgovor na pitanja kako materijali mijenjaju strukturu zagrijavanjem, kako prenose toplinu, kako se mijenja njihova temperatura zagrijavanjem te na kojoj temperaturi se mogu koristiti. Važnija toplinska svojstva materijala su toplinski kapacitet ( $c$ ), toplinsko širenje – ekspanzija ( $\alpha$ ), toplinska provodnost ( $k$ ).

*Toplinski kapacitet* je sposobnost materijala da absorbira toplinu iz okoline:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (14)$$

gdje je Q toplina, a  $\Delta T$  promjena temperature.

Razlikujemo toplinski kapacitet pri stalnom tlaku ( $C_p$ ) i pri stalnom volumenu ( $C_v$ ). Kada se radi o jednom molu tvari govorimo o molarnom toplinskom kapacitetu pri stalnom tlaku ( $C_{p,m}$ ) i molarnom toplinskom kapacitetu pri stalnom volumenu ( $C_{v,m}$ ).

*Toplinsko širenje* ili ekspanzija je promjena dužine materijala uzrokovana promjenom temperature i izražava se matematičkim izrazom:

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0) \quad (15)$$

$l_0$  i  $l_f$  predstavljaju početnu i konačnu dužinu materijala pri početnoj temperaturi  $T_0$ , odnosno konačnoj temperaturi  $T_f$ . Parametar  $\alpha$  predstavlja linearni koeficijent toplinskog širenja (ekspanzije).

Toplinska provodnost ( $k$ ) je količina topline koja se prenese, pri standardnim uvjetim u smjeru okomitom na površinu, pri razlici temperatura od 1 K.

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (16)$$

$q$  – toplinski tok

$k$  – toplinska provodnost,

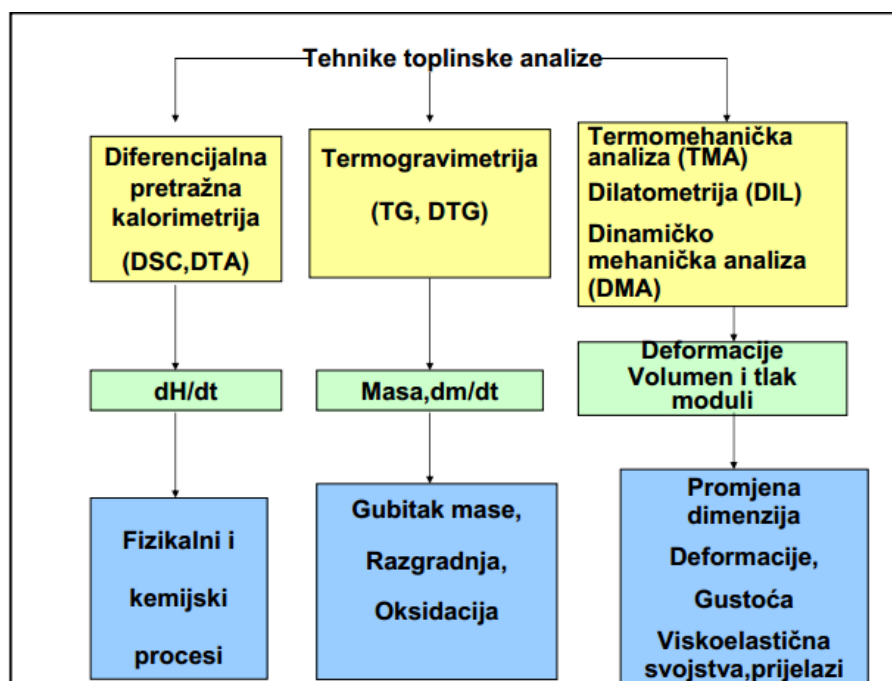
$\partial T / \partial x$  – temperaturni gradijent kroz vodljivi medij<sup>28</sup>

### 2.6.1 Tehnike toplinske analize

Tehnike toplinske analize mogu se podijeliti na: diferencijalno pretražnu kalorimetriju (DSC), termogravimetriju (TGA), termomehaničku analizu (TMA), dilatometriju (DIL) te dinamičko mehaničku analizu (DMA).

*Diferencijalnom pretražom kalorimetrijom* (DSC) mjeri se promjena entalpije s vremenom te se prate fizikalna i kemijska svojstva. *Termogravimetrijom* (TGA) prati se promjena mase i temperature s vremenom. *Termomehanička analizu* (TMA) prati promjene dimenzije materijala. *Dilatometrijom* (DIL) se mjeri promjena tlaka, volumena i gustoće materijala, a

*dinamičko mehaničkom analizom (DMA)* prate se promjene modula u materijalu koje nastaju uslijed promjene temperature, odnosno viskoelastičnih svojstava. Na slici 11. dan je shematski prikaz navedenih tehnika toplinske analize.<sup>28</sup>



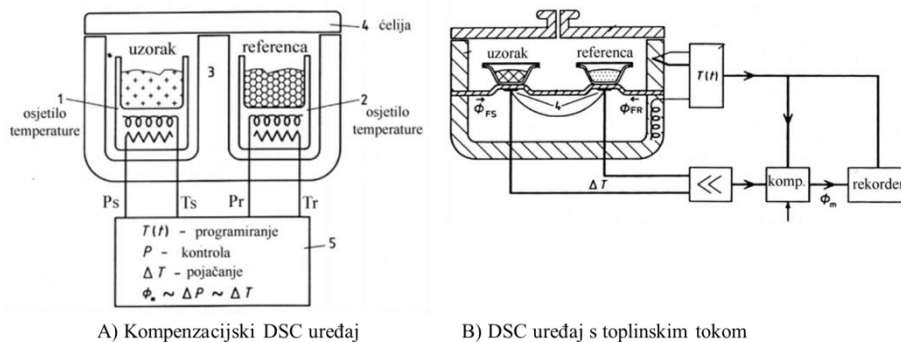
Slika 11. Shematski prikaz podjele tehnika toplinske analize<sup>28</sup>

### 2.6.1.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je najviše korištena tehnika toplinske analize pomoću koje se određuju toplinska svojstva materijala. DSC je toplinska tehnika kojom se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Ovom analizom moguće je pratiti promjene u čvrstom stanju, fazne promjene i odrediti termodinamičke parametre tijekom kontroliranog zagrijavanja ili hlađenja materijala.<sup>29</sup> DSC tehnika toplinske analize pogodna je za sve tipove materijala: polimernih, metalnih, keramičkih materijala, kompozita, itd. Koristi se kod karakterizacije polimera, farmaceutskih spojeva, hrane, organskih i anorganskih kemikalija, gline, minerala, metala i mnogih drugih.<sup>28</sup> Parametri koji se mogu odrediti su temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperatura taljenja ( $T_m$ ), temperatura kristalizacije ( $T_k$ ), a također je moguće odrediti i oksidativnu stabilnost materijala, toplinski

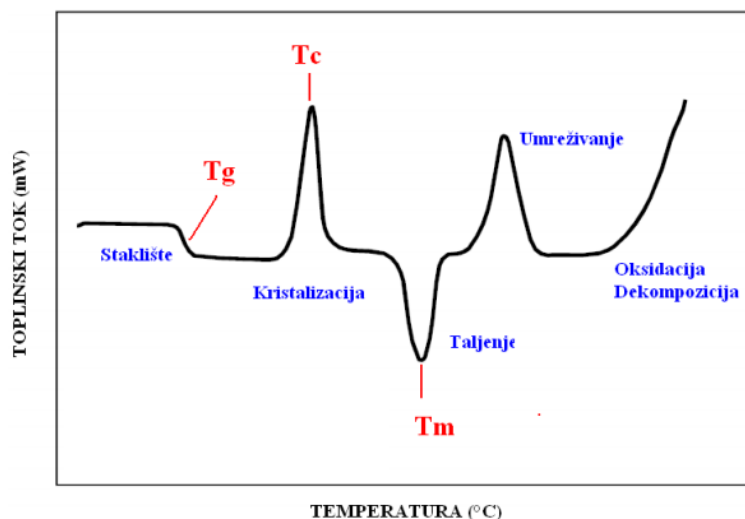
kapacitet, postotak kristalnosti i kompatibilnosti.<sup>14,30</sup> Prednosti diferencijalne pretražne kalorimetrije su u jednostavnosti pripreme uzorka i brzini mjerenja te u vrlo maloj količini uzorka koja je potrebna za analizu (10mg).<sup>29</sup>

Na osnovu principa mjerenja, postoje dva osnovna tipa uređaja: DSC analizator s toplinskim tokom i kompenzacijski DSC analizator (Slika 12.). DSC s toplinskim tokom istovremeno dovodi toplinu referentnom materijalu i uzorku putem vodljivog diska. Prati se promjena toplinskog toka nastala uslijed promjena temperatura između referentnog materijala i uzorka tijekom mjerenja. Kod kompenzacijskog DSC uređaja mjeri se snaga grijača koja je potrebna da se temperatura uzorka i referentnog materijala održi istom. Kao referentni materijal važno je koristiti materijal kod kojeg se ne javljaju nikakve fazne promjene tijekom cijelog temperaturnog područja mjerenja. Najčešće se koristi korund ( $Al_2O_3$ ).<sup>31</sup>



**Slika 12.** Shematski prikaz dva osnovna tipa DSC uređaja<sup>31</sup>

DSC metoda se temelji na dva ciklusa zagrijavanja i jednom ciklusu hlađenja uzorka. Mjeri se razlika toplinskog toka između referentnog materijala i ispitivanog uzorka. Kao rezultat diferencijalno pretražne kalorimetrije dobije se termogram koji prikazuje ovisnost promjene entalpije sa temperaturom. Ova metoda zahtjeva ne postojanje temperaturne razlike između referentnog i ispitivanog uzorka, stoga je potrebno dovesti ili odvesti određenu količinu topline. Ona se registrira kao pik na DSC krivulji (Slika 13.). Iz rezultata prvog ciklusa hlađenja moguće je iz dobivenog termograma odrediti temperaturu kristalizacije i odgovarajuću entalpiju, dok se iz termograma dobivenih u drugom ciklusu zagrijavanja mogu odrediti vrijednosti staklišta, talište i entalpije taljenja. Prikaz klasičnog DSC termograma dan je na slici 13.<sup>14</sup>

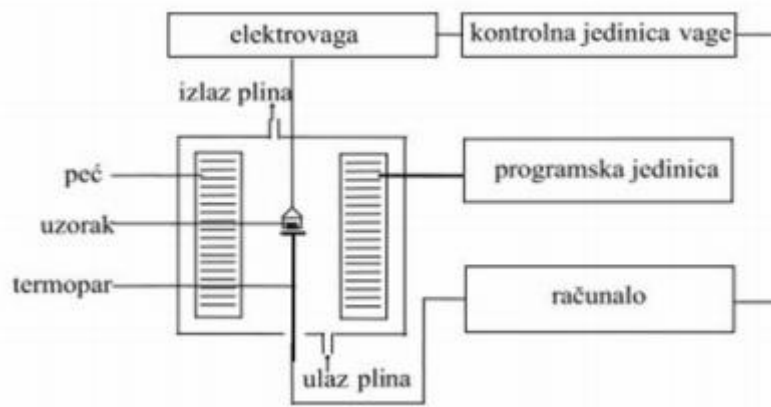


Slika 13. Primjer DSC termograma<sup>28</sup>

### 2.6.1.2 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je analitička tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Razlikujemo dva načina mjerenja: izotermnu i neizotermnu termogravimetriju. Kod izotermne termogravimetrije prati se promjena mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu, dok se kod neizotermne termogravimetrije prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Mjerenja se provode u uvjetima kontrolirane atmosfere (u intertnoj struji dušika ili kisika) u temperaturnom području koje je najčešće u rasponu od sobne temperature do 1600 °C.<sup>14</sup>

Uređaj na kojem se provode mjerenja naziva se termogravimetar. Sastoji se od grijaćeg prostora (peći), koji osigurava zagrijavanje uzorka i kontrolira temperaturu. Unutar peći je smješten nosač uzorka (mikrovaga) te optički senzor i pretvarač. Optički senzor bilježi promjenu mase uzorka i pomoću pretvarača pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu.<sup>32</sup> Shematski prikaz TGA analizatora prikazan je na slici 14.



**Slika 14.** Shematski prikaz TGA analizatora<sup>14</sup>

Kao rezultat termogravimetrijske analize dobije se termogram iz koje se određuje sljedeće:

- temperatura početka razgradnje
- temperatura pri kojoj uzorak gubi 5%, 50% i 95% početne mase
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje
- gubitak mase u nekom razgradnom stupnju
- ostatna masa uzorka

Toplinska stabilnost polimera određuje se pomoću karakterističnih temperatura dobivenih mjerenjem.<sup>14</sup>

Termogravimetrijska analiza ima vrlo široku primjenu. Metoda se koristi za karakterizaciju i identifikaciju materijala, za određivanje organskog i anorganskog udjela u uzorku, te oksidativne i toplinske stabilnosti materijala.<sup>32</sup>

## **2.7 PUNILA**

Punila su fino dispergirani, praškasti ili kuglasti dodatci koji se dodaju polimernom materijalu u maloj količini, svega 5-25%. Čestice punila moraju biti jako dobro dispergirane u polimernoj matrici i dodaju se radi poboljšanja ili mijenjanja osnovnih svojstava čistog polimera (čvrstoća, krutost, žilavost, toplinska stabilnost, vodljivost i dr.) te radi snižavanja cijene polimernog materijala. Poznato je da mineralna punila poboljšavaju krutost polimera, smanjuju žilavost i povećavaju toplinsku stabilnost polimernih materijala. Umješavanje kalcij karbonata, talka, silike i drugih mineralnih punila u termopolaste koristi se kod preradbe

polimernih materijala radi poboljšavanja svojstava novih polimernih materijala te zbog smanjenja troškova proizvodnje.<sup>33,34</sup>

Pod pojmom punila podrazumijevaju se uglavnom vrlo jeftini anorganski materijali, odnosno čestice vrlo malih dimenzija, ispod 100 mikrometara. Oblik i veličina čestica punila ovise o načinu pripreme i podrijetlu. Većina amorfnih punila koja se dobivaju brzim procesima ima sferni oblik, primjerice pirogena silika. Punila pripravljena sporim procesima uglavnom su kristalaste strukture, kao što su kaolin, talk, cinkov oksid, barit itd.

Dodatkom punila povećava se čvrstoća materijala, ali se smanjuje žilavost jer se snižava prekidno istezanje. Do smanjenja prekidnog istezanja dolazi zbog smanjenja volumnog udjela čistog polimera, odnosno faze koja pridonosi istezanju te samoj činjenici da punila predstavljaju mjesta koncentracije naprezanja. Na tim mjestima dolazi do stvaranja defekata koji potom postaju veći od kritične napukline zbog kojih dolazi do kidanja. Zbog ovih razloga važno je osigurati što bolju raspodjelu punila kod pripreme kompozita, budući da su dobro dispergirane čestice nanopunila puno manje od kritične napukline.<sup>35</sup>

### **2.7.1 Pirogena silika**

Silika punilo je amorfno i dijeli se na koloidnu i pirogenu koje se razlikuju u morfologiji čestica. Pirogena silika je amorfni, sintetski materijal sfernih čestica, veličine primarnih čestica 5 – 50 nm koje su sklone agregaciji. Koloidna silika je suspenzija finih amorfnih i sfernih čestica, obično u vodenoj fazi. I pirogena i amorfna silika često se koristi kao anorganske komponente u polimernim materijalima zbog kemijske stabilnosti, velike specifične površine te lake dostupnosti. Ukoliko su silika čestice jednoliko raspodijeljene i dispergirane u polimernoj matrici postižu se bolja mehanička svojstva kao što su mehanička čvrstoća, krutost, žilavosti te optička svojstva kompozitnih materijala. Površina silika nanočestica može se obraditi različitim sredstvima za vezanje te tako obrađeno punilo omogućava krojenje svojstava na međupovršini matrica/punilo, a time i konačnih svojstava materijala.<sup>36</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Materijali i metode

##### Polimerna matrica

Kao polimerna matrica u radu je korišten alifatski poliester polilaktid (PLA) proizvođača NatureWorks LLC, USA pod nazivom Inego™ Biopolymer 3251D, čija specifična gustoća iznosi  $1,24 \text{ gcm}^{-3}$ , a temperature taljenja  $155\text{-}170 \text{ }^\circ\text{C}$ . Polilaktid je bezbojan materijal, visoke čvrstoće i sjaja.

##### Punila

Za pripravu kompozitnih sustava korištene su četiri vrste punila pirogene silike: Aerosil 200, Aerosil R711, Aerosil R805 i Aerosil R816 čija su svojstva dana u tablici 1.

**Tablica 1.** Svojstva ispitivanih punila<sup>37,38</sup>

Punila	Specifična površina $\text{m}^2/\text{g}$	Gubitak mase sušenjem, %	pH vrijednost	Obrada površine
<b>A200</b>	$200 \pm 25$	$\leq 1,5$	3,7-4,5	neobrađena pirogena silika
<b>R711</b>	$150 \pm 25$	$\leq 1,5$	4,0-6,0	pirogena silika obrađena metakrilsilanom
<b>R805</b>	$150 \pm 25$	$\leq 0,5$	3,5-5,5	pirogena silika obrađena oktilsilanom
<b>R816</b>	$190 \pm 20$	$\leq 1,0$	4,0-5,5	pirogena silika obrađena heksadecilsilanom

##### Priprava PLA/nano-SiO<sub>2</sub> kompozita

Polimerni kompoziti pripremljeni su u Brabender gnjetilici (Slika 16.) umješavanjem u talini. PLA/nano-SiO<sub>2</sub> nanokompoziti pripremljeni su zamiješavanjem PLA polimera s različitim volumnim udjelima  $\varphi = 0,1; 0,3; 0,5$  i  $1,0\%$  neobrađenog i silanima obrađenih nano-SiO<sub>2</sub> punila (Tablica 2.). Umješavanje je provedeno pri temperaturi od  $180^\circ\text{C}$  i brzini rotacije pužnih vijaka  $60\text{min}^{-1}$  u vremenu od 5 minuta.

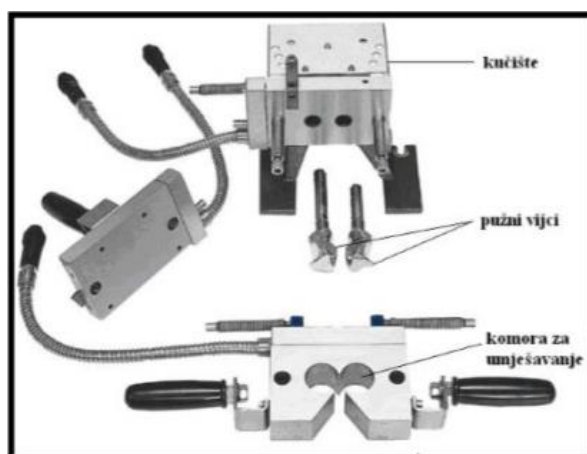


**Tablica 2.** Sastavi kompozita umješani u Brabender gnjetilici

Kompozit	Masa punila / g	Udio punila, $\phi$ / %
PLA-0	0	0
PLA + 0,1% A200	0,068	0,1
PLA + 0,3% A200	0,204	0,3
PLA + 0,5% A200	0,340	0,5
PLA + 1,0% A200	0,684	1,0
PLA + 0,1% R711	0,068	0,1
PLA + 0,3% R711	0,204	0,3
PLA + 0,5% R711	0,340	0,5
PLA + 1,0% R711	0,684	1,0
PLA + 0,1% R805	0,068	0,1
PLA + 0,3% R805	0,204	0,3
PLA + 0,5% R805	0,340	0,5
PLA + 1,0% R805	0,684	1,0
PLA + 0,1% R816	0,068	0,1
PLA + 0,3% R816	0,204	0,3
PLA + 0,5% R816	0,340	0,5
PLA + 1,0% R816	0,684	1,0

### 3.1.1 Umješavanje u Brabender gnjetilici

Brabender gnjetilica je instrument koji se sastoji od dvije povezane komore u kojima se nalaze dva pužna vijka koji se rotiraju u suprotnim smjerovima, a između njih uz stijenku se nalazi uski međuprostor (Slika 15.). Stijenke i vijci se zagrijevaju pomoću grijača. Nakon umješavanja u gnjetilici, smjesa se uklanja iz komore i dalje prerađuje.<sup>34</sup>



**Slika 15.** Shematski prikaz dijelova Brabender gnjetilice<sup>34</sup>

Proces umješavanja u Brabender gnjetilici počinje nakon što je postignuta temperatura od 180°C. Odvagani uzorci polilaktida i punila dodaju se u obrocima pri brzini rotacije pužnih vijaka 10min<sup>-1</sup>. Nakon dodavanje ukupne količine polimera i punila, komora se zatvara i brzina rotacije se poveća na 60o/min u trajanju od 5 minuta. Po završetku, smjesa se uklanja iz komore uz razvlačenje na manje komade radi lakšeg obrađivanja. Brabender gnjetilica prikazana je na slici 16.



**Slika 16.** Brabender gnjetilica

### **3.1.2 Prešanje u kalupu**

Postupak prešanja provodi se kako bi se pripremile pločice za kasniju analizu kompozita. Nakon umješavanja u Brabender gnjetilici i usitnjavanjarezanjem, polimerni kompozit se stavlja u odgovarajuće kalupe dimenzija 10 x 10 cm x 1mm. Kalup se oblaže teflonom, pokriva s limom s obje strane i stavlja na prešu. Prešanje je provedeno predgrijavanjem materijala 3-4 min, te prešanjem 5 minuta pri temperaturi od 180°C.

Nakon 5 minuta grijanje se gasi, otvara se dovod vode te se na taj način provodi hlađenje do temperature 40°C. Nakon što je postignuta temperatura kalup se zajedno s limom i teflonom vadi iz preše i nakon par minute pločice se vade iz kalupa. Od dobivenih pločica radi se 5 epruveta za određivanje mehaničkih svojstava na kidalici te uzorak za kontaktni kut, DSC i TGA. Pločice za ispitivanje pripremaju se na Fontune preši prikazane na slici 17.



**Slika 17.** Fontune preša

## **3.2 Tehnike karakterizacije**

Karakterizacija pripremljenih PLA+nano-SiO<sub>2</sub> kompozita provedena je pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije, termogravimetrijske analize, analize mehaničkih svojstava te određivanjem slobodne površinske energije mjerenjem kontaktnog kuta.

### **3.2.1 Mjerenje kontaktnog kuta**

Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je na instrumentu goniometru DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH, (Slika 18) na pločici PLA i pastilama punila s vodom, formamidom i dijudometanom. Mjerenja su provedena pri temperaturi od 23 °C i relativnoj vlažnosti 60% s kapljicom volumena 2 µL pomoću sustava za injektiranje. Provedeno je ukupno 5 mjerenja na svakom uzorku te su izračunate srednje vrijednosti kontaktnog kuta.



**Slika 18.** Goniometar, *DataPhysics OCA20*

### **3.2.2 Određivanje toplinskih svojstava**

#### **3.2.2.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)**

Toplinska svojstva PLA polimera i PLA/nano-SiO<sub>2</sub> kompozita istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetriju (DSC) na uređaju Mettler Toledo DSC 823e, (Slika 19. A). Odvagani uzorci (10mg) stavljeni su u aluminijske posudice koje se hermetički zatvore pomoću preše (Slika 20. B). Posudica s uzorkom stavljena je u uređaj. Ispitivanja su provedena u inertnoj struji N<sub>2</sub> pri protoku od 60cm<sup>3</sup>/min uz hlađenje hladnjakom (eng. Intracooler) u dva ciklusa zagrijavanja – hlađenje u temperaturnom području od -90 do 200°C pri brzini 10°C/min.

Prvi ciklus provodi se kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreve uzorka. Iz termograma dobivenih u prvom ciklusu hlađenja određene su temperature kristalizacije i pripadajuće entalpije uzorka, dok su iz termograma dobivenih u drugom ciklusu zagrijavanja određene vrijednosti staklišta, tališta i entalpije taljenja uzoraka.



A



B

**Slika 19.** DSC (A) uređaj Mettler Toledo DSC 823e i (B) preša

### 3.2.2.2 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinska stabilnost PLA polimera i PLA/nano-SiO<sub>2</sub> kompozita određena je primjenom termogravimetrijske analize na uređaju TA Instruments Q500 (Slika 20.). Pripremljeni uzorci mase 10g su zagrijavani u inertnoj struji N<sub>2</sub> pri protoku od 60 cm<sup>3</sup>/min u temperaturnom području od 25 do 600°C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min.



**Slika 20.** Termogravimetar, *TA Instruments Q500*

### 3.2.3 Određivanje mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva PLA polimera i PLA/nano-SiO<sub>2</sub> kompozita ispitana su na mehaničkoj kidalici Zwick1445 koja je prikazana na slici 21. (A). Iz uzoraka dobivenih prešanjem pripravljene su epruvete širine 1 cm i duljine 10 cm. Epruvete su postavljene u čeljusti kidalice (Slika 21. B) koje su razmaknute 50 mm. Nakon što su u računalo uneseni podaci temperature, vlažnosti zraka, dimenzije epruvete i osnovni parametri materijala, epruvete su podvrgnute rastezanju pri brzini od 10 mm/min.



A)



B)

**Slika 21.** Mehanička kidalica Zwick1445 (A) i čeljusti kidalice (B)

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 Karakterizacija površine

Interakcije na međupovršini polimer/punilo jedan su od ključnih čimbenika koji utječu na svojstva polimernog kompozita. Poznavanje površinskih karakteristika punila i polimera omogućava procjenu međupovršinskih interakcija u kompozitu.

#### 4.1.1 Kontaktni kut i slobodna površinska energija

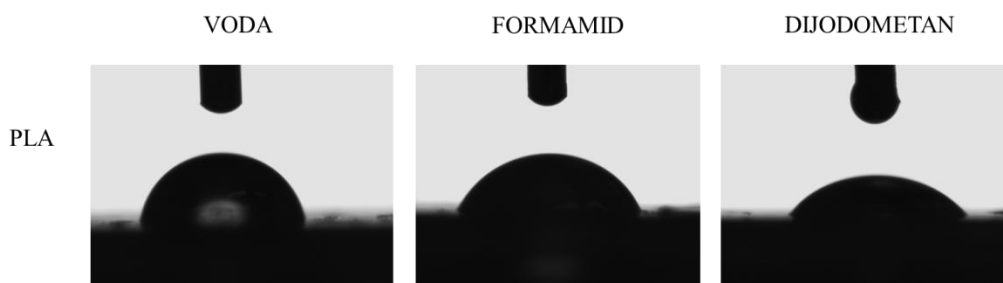
Slobodne površinske energije PLA i neobrađenog te silanima obrađenih nano-SiO<sub>2</sub> punila dobivene su mjerenjem kontaktnog kuta s različitim kapljevina. Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova prikazane su u tablici 3. Na slici 22. prikazane su kapljice testnih kapljevina na čistoj PLA matrici a na slici 23. kapljice na pastilama neobrađenog A200 i silanima obrađenih R711, R805 i R816 nano-SiO<sub>2</sub> punila.

**Tablica 3.** Vrijednosti kontaktnih kutova s vodom, formamidom i dijodometanom za PLA, neobrađeno A200 i silanima obrađena R711, R805 i R816 nano-SiO<sub>2</sub> punila

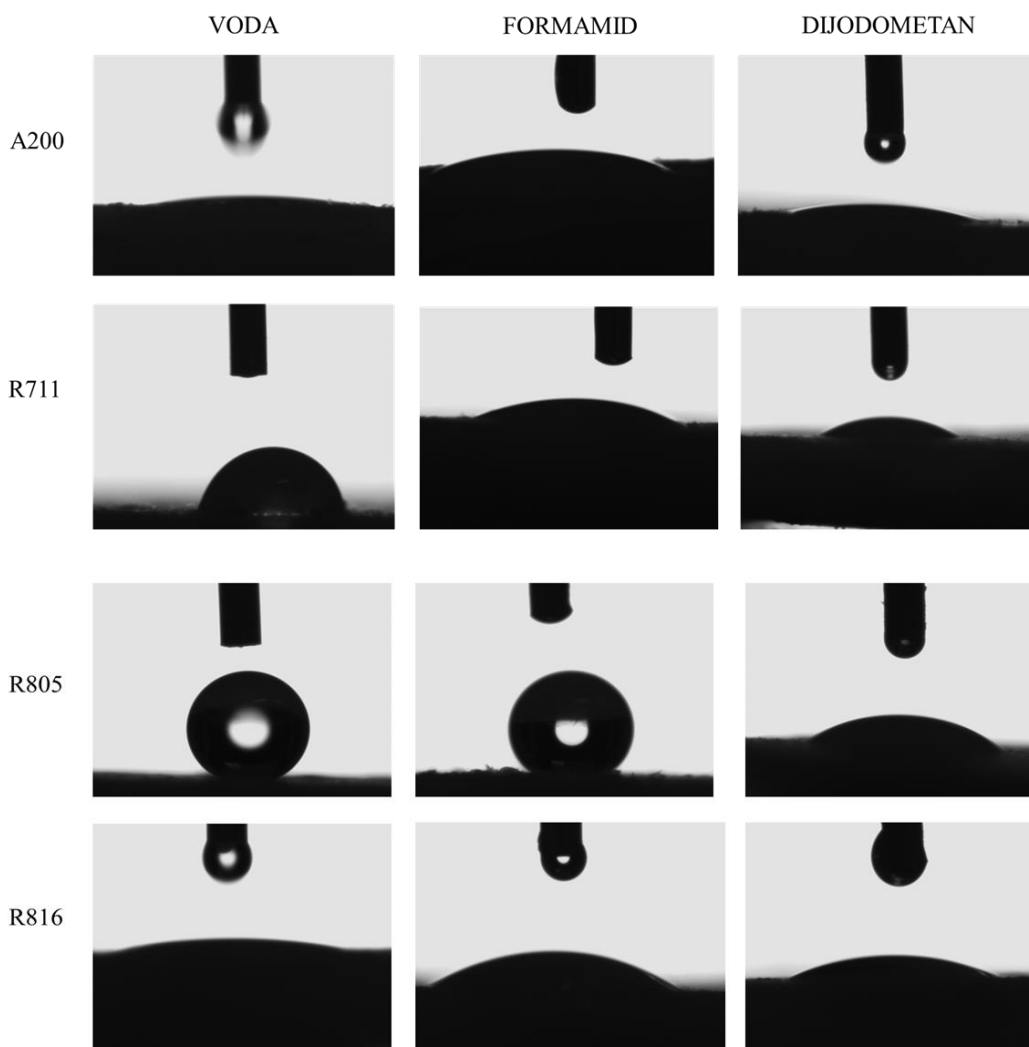
Uzorci	Kontaktни kut, $\theta$ (°)		
	Voda	Formamid	Dijodometan
PLA	89,3 ± 0,5	65,6 ± 1,9	52,8 ± 0,6
A200	9,5 ± 0,7	14,8 ± 0,9	20,2 ± 1,6
R711	101,5 ± 2,9	22,3 ± 3,2	31,2 ± 2,7
R805	151,4 ± 2,7	179,8 ± 0,1	42,5 ± 2,9
R816	16,6 ± 3,2	33,0 ± 2,4	21,7 ± 1,3

Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova ukazuju na interakcije s pojedinom kapljevnom, tj. predstavljaju mjeru vlaženja krute površine kapljevnom. Kontaktni kut s vodom predstavlja mjeru hidrofilnosti odnosno hidrofobnosti površine. Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom (89,3°) na PLA matrici ukazuje na slabo vlaženje površine, slabe interakcije s polarnom kapljevnom i njegovu hidrofobnu prirodu. Neobrađeno A200 punilo ima nisku vrijednost kontaktnog kuta s vodom, kapljica se razlijeva po površini što znači da je vlaženje značajno i da se uspostavljaju jake interakcije s polarnom kapljevnom što ukazuje na visoku hidrofilnost neobrađene nano-silike A200. Rezultat je posljedica hidrofilne prirode

površine neobrađene pirogene nano-silike zbog prisutnih polarnih silanolnih Si-OH skupina.<sup>37</sup> Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom za nano-SiO<sub>2</sub> punilo R711 i R805 rezultat je značajne hidrofobnosti površine zbog prisutnog metakril silana na površini R711 punila i oktilsilana na površini R805 punila. Niže vrijednosti kontaktnog kuta s vodom (16,6°) za R816 nano-SiO<sub>2</sub> ukazuju na hidrofilnu površinu heksadecil silanom obrađenog punila.



**Slika 22.** Kapljice testnih kapljevine na pločici PLA matrice



**Slika 23.** Kapljice testnih kapljevine na pastilama neobrađenog A200 i silanima obrađenim R711, R805 i R816 nano-SiO<sub>2</sub> punilima



Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova korištene su za proračun slobodne površinske energije ishodne polimerne matrice PLA, neobrađenog i silanima obrađenih punila. Za proračun komponenata slobodne površinske energije korišten je dvoparametarski Owens Wendt-ov model, geometrijske sredine i Wu-ov model, harmonijske sredine.<sup>23</sup>

**Tablica 4.** Vrijednosti disperzijske i polarne komponente te ukupne slobodne površinske energije PLA, neobrađenog A200 i silanima obrađenih R711, R805 i R816 punila prema Owens-Wendt i Wu modelu

Uzorak	Slobodna površinska energija (mJm <sup>-2</sup> )					
	Owens-Wendt			Wu		
	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$
<b>PLA</b>	32,09	2,02	34,11	32,54	4,91	37,44
<b>A200</b>	39,09	34,32	73,41	39,59	37,07	76,66
<b>R711</b>	56,49	0,12	56,61	50,04	2,64	52,68
<b>R805</b>	23,21	10,77	33,97	10,00	0,50	10,5
<b>R816</b>	37,10	31,01	68,11	37,50	33,46	70,97

U tablici 4. prikazane su vrijednosti slobodne površinske energije dobivene Owens-Wendt-ovim i Wu-ovim modelom. Vrijednosti slobodne površinske energije ukazuju na značajne razlike površinskih karakteristika PLA matrice i neobrađenog A200 i silanima obrađenih R711, R805 i R816 nano-SiO<sub>2</sub> punila. PLA ima nisku vrijednost polarne komponente i slobodne površinske energije što je karakteristično za polimere koji u svojoj strukturi imaju CH<sub>2</sub> skupine. Polarnost površine PLA potječe od prisutne C=O, karbonilne skupine.<sup>39</sup>

Visoka vrijednost disperzijske i polarne komponente neobrađenog A200 nano-punila ukazuje na visoku aktivnost površine koja se pripisuje prisutnim polarnim –OH skupina na površini.

Metakril silanom obrađeno punilo R711 ima nižu vrijednost polarne komponente u odnosu na neobrađeno A200 nano-silika punilo zbog prisutnih metakrilnih funkcionalnih skupina na površini punila. Kod silika punila obrađenog oktilsilanom, R805 dodatno se snižava vrijednost polarne komponente uz značajno sniženje disperzijske komponente što je posljedica prisutnih nepolarnih molekula oktilsilana -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub> na površini punila.<sup>26,37</sup>

Ukupne površinske energije punila R711 i R816 su veće u odnosu na vrijednosti ukupne površinske energije čistog PLA, dok punilo R805 ima manju vrijednost slobodne

površinske energije. Silika punilo obrađeno heksadecil silanom ima vrijednosti disperzijske i polarne komponente slične neobrađenom A200, tablica 4.

Vidljivo je da su vrijednosti dobivene Owens-Wendtovim modelom modelom niže od vrijednosti dobivenih primjenom Wuova modela što je rezultat korištenja geometrijske sredine komponenata slobodne površinske energije. Vrijednosti komponenata slobodne površinske energije PLA matrice upućuju da je polimerna matrica slabo polarna.

#### 4.1.2. Parametri adhezije PCL/nano-SiO<sub>2</sub>

Svojstva međupovršine polimer/punilo ključna za svojstva kompozita u cjelini mogu se procijeniti na osnovi proračuna parametara adhezije: termodinamičkog rada adhezije ( $W_{mp}$ ), slobodne međupovršinske energije ( $\gamma_{mp}$ ) i koeficijenta razlijevanja ( $S_{mp}$ ).

Termodinamički parametri adhezije izračunati su iz podataka slobodne površinske energije dobivena Wu-ovom modelom, jednadžba (5) i (6) koji se češće koristi za proračun površinskih karakteristika nepolarnih krutina. Vrijednosti izračunatih parametara adhezije dane su u tablici 5.

**Tablica 5.** Parametri adhezije dvokomponentnih sustava izračunati iz vrijednosti slobodnih površinskih energija čistih komponenata dobivenih Wu-ovim modelom

Parovi komponenata	Wu		
	$\gamma_{mp}$ , /mJ m <sup>-2</sup>	$W_{mp}$ / mJ m <sup>-2</sup>	$S_{mp}$ / mJ m <sup>-2</sup>
<b>PLA/A200</b>	25,32	88,78	13,90
<b>PLA/R711</b>	4,38	85,74	10,86
<b>PLA/R805</b>	15,53	32,41	-42,47
<b>PLA/R816</b>	21,59	86,86	11,94

Kao uvjeti optimalne adhezije Mittal navode se maksimalan termodinamički rad adhezije ( $W_{mp}=\max$ ), pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja ( $S_{mp} \geq 0$ ) i minimalna vrijednost slobodne međupovršinske energije ( $\gamma_{mp}=\min$ ). Prema dobivenim rezultatima, maksimalan rad adhezije pokazuje sustav PLA/A200 koji iznosi 88,78 mJm<sup>-2</sup>, a najmanju slobodnu energiju međupovršine pokazuje sustav PLA/R711 i iznosi 4,38 mJm<sup>-2</sup>. Kriterij spontanog vlaženja

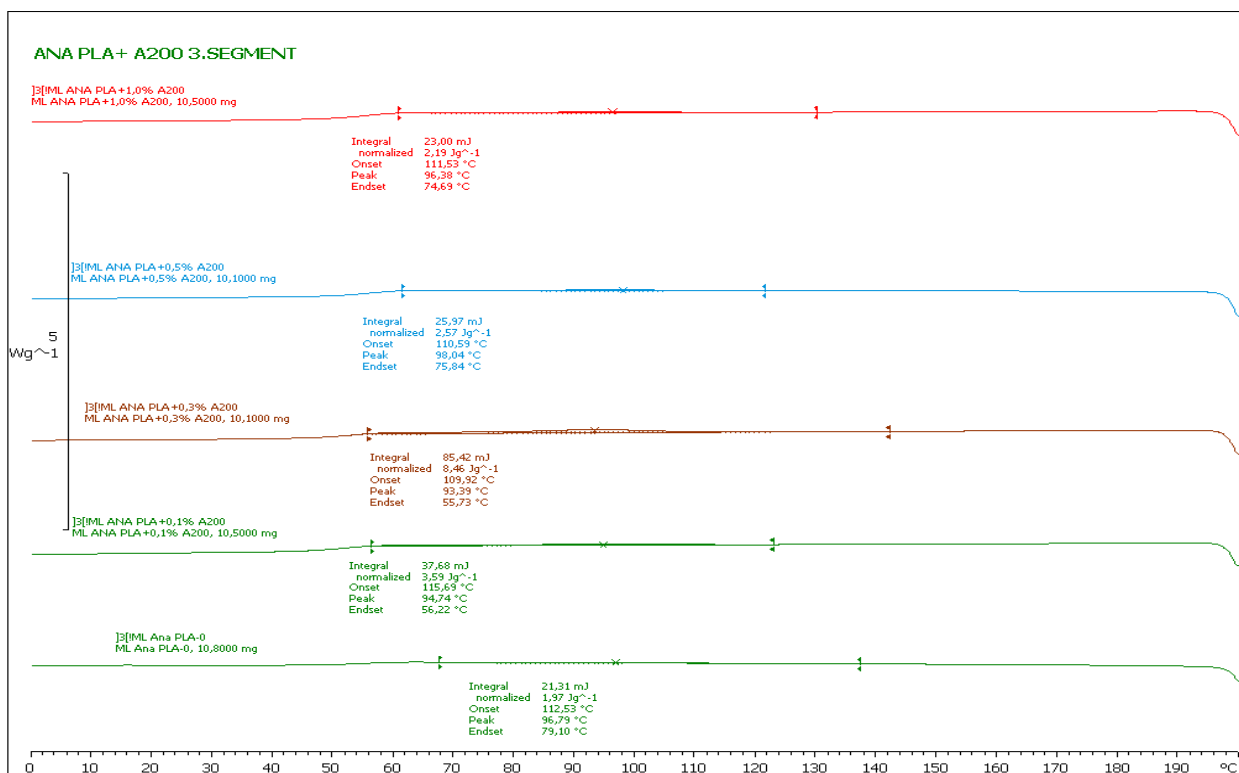
definiran je ravnotežnim koeficijentom razlijevanja  $S$  i izračunat je prema formuli (3). Optimalni uvjet adhezije ( $S \geq 0$ ) pokazuju sustavi s A200, R711, R816 te će u tim sustavima doći do spontanog vlaženja. Prema navedenom, neobrađeno silika punilo A200 i punilo obrađeno metakril silanom R711 i heksadecil silanom R816 zadovoljavaju uvjete maksimalnog termodinamičkog rada adhezije i pozitivnog koeficijenta razlijevanja, tablica 5. Visoke vrijednosti međupovršinske energije neobrađenog A200, oktilsilanom R805 i heksadecil silanom R816 obrađenog silika punila ukazuju na slabe interakcije na međupovršini s PLA matricom. S obzirom na dobivene rezultate može se zaključiti da se parametri adhezije sustava PLA/R711 približavaju optimalnim uvjetima adhezije te se stoga mogu u tom sustavu očekivati najbolje interakcije na međupovršini između polimerne matrice i punila.

## **4.2 Određivanje toplinskih svojstava PLA+nano-SiO<sub>2</sub> kompozita**

Toplinska svojstva čiste PLA matrice i utjecaj dodatka neobrađenog A200 i silanima obrađenih punila R711, R805 i R816 istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA).

### **4.2.1 Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije**

Utjecaj količine i vrste silika punila na kristalnost PLA matrice istražen je primjenom DSC analize. Ispitivanja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja. Usporedni DSC termogrami dobiveni u 2. ciklusu zagrijavanja, te termogrami dobiveni u ciklusu hlađenja PLA i PLA+nano-SiO<sub>2</sub> kompozita prikazani su na slikama 24 – 31, a vrijednosti značajki očitanih iz termograma prikazane su u tablicama 6-13.



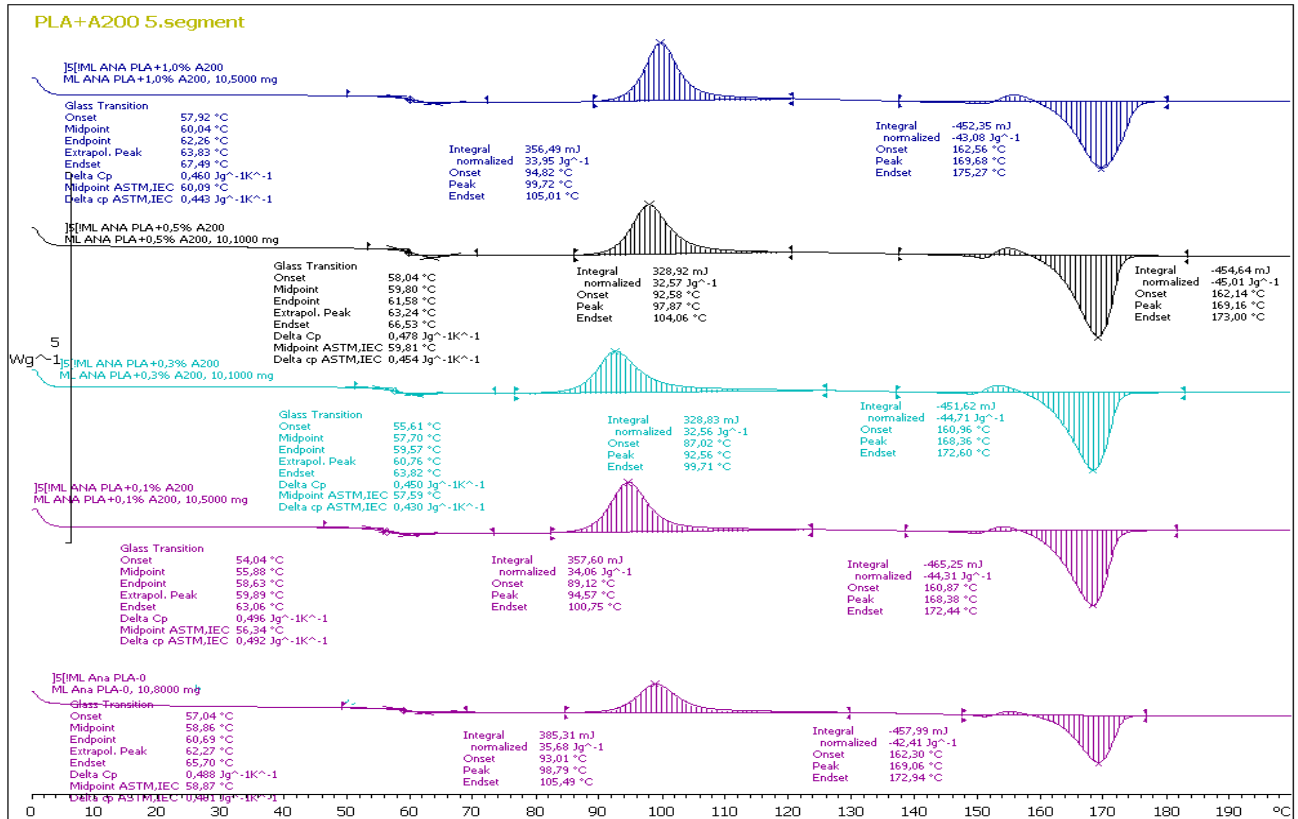
**Slika 24.** Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja PLA i PLA+A200 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

**Tablica 6.** Rezultati DSC analize ciklusa hlađenja PLA i PLA+A200 nanokompozita

Kompozit	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J g <sup>-1</sup> )
PLA	96,79	1,97
PLA+0,1%A200	94,74	3,59
PLA+0,3%A200	93,39	8,46
PLA+0,5%A200	98,04	2,57
PLA+1,0%A200	96,38	2,19

Iz termograma (slika 24) dobivenih u ciklusu hlađenja očitane su temperature kristalizacije T<sub>c</sub> i njihove entalpije, ΔH<sub>c</sub> tablica 6. Na krivulji hlađenja uočava se mali prijelaz u širokom području temperatura od 70 do 140°C koji odgovara kristalizaciji PLA što je indikacija spore kristalizacije u danim uvjetima mjerenja. Temperatura kristalizacije za čisti PLA iznosi 96,79°C. Dodatkom neobrađenog A200 silika-punila nema znatne razlike u temperaturi kristalizacije u odnosu na čisti PLA, svega ± 2-3°C. Prema vrijednostima iz tablice 6 vidljivo

je da se entalpije kristalizacije ne mijenjaju značajno dodatkom punila, osim za nanokompozit s manjim volumnim udjelom  $\varphi = 0,1$  i  $0,3\%$  punila A200 koji ima nešto veću entalpiju kristalizacije u odnosu na čistu PLA matricu što ukazuje na nukleacijsko djelovanje nanočestica.



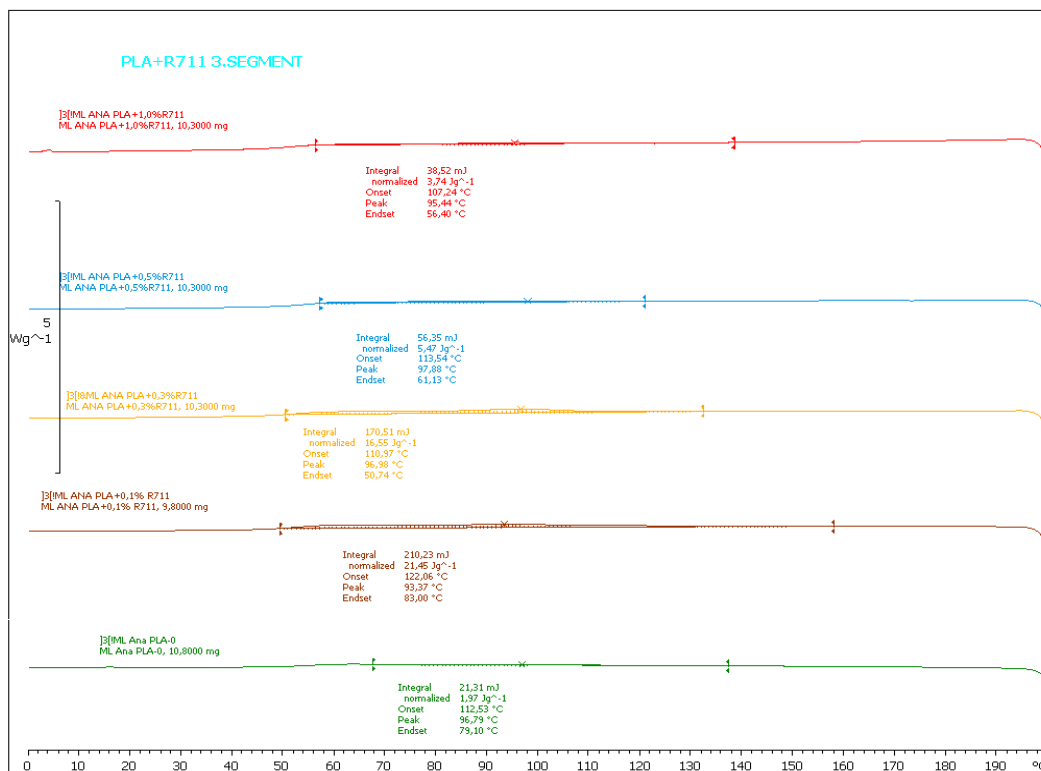
**Slika 25.** Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja PLA i PLA+A200 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

**Tablica 7.** Rezultati DSC mjerenja 2. ciklusa zagrijavanja PLA i PLA+A200 nanokompozita

Kompozit	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (J g <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J g <sup>-1</sup> )
PLA	58,87	98,79	35,68	169,06	42,41
PLA+0,1%A200	56,34	94,57	34,06	168,38	44,31
PLA+0,3%A200	57,59	92,56	32,56	168,36	44,71
PLA+0,5%A200	59,81	97,87	32,57	169,16	45,01
PLA+1,0%A200	60,09	99,72	33,95	169,68	43,08

Na slici 25. su prikazane usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja čistog polimera PLA i PLA+A200 nanokompozita. Na termogramu PLA polimera uočavaju se prijelazi koji odgovaraju amorfnoj i kristalnoj fazi. U ciklusu zagrijavanja kod 58,87°C javlja se staklasti

prijelaz (staklište) karakterističan za amorfnu fazu, koji odgovara prijelazu iz staklastog u viskoelastično stanje. Nakon staklišta, u području od 90–120°C javlja se hladna kristalizacija PLA, a temperatura hladne kristalizacije iznosi 98,79°C. U području temperatura od 150 – 160°C uočava se mali egzoterm koji odgovara rekristalizaciji u savršenije kristalne oblike. U nastavku se javlja veliki endotermni pik taljenja nastalih kristalita s maksimumom taljenja kod 169,06°C. U tablici 7. prikazani su rezultati DSC mjerenja 2. ciklusa zagrijavanja PLA i PLA+A200 kompozita s različitim volumnim udjelima punila. Dodatak neobrađenog punila A200 nema utjecaja na staklište čiste PLA matrice. Iz vrijednosti entalpija  $\Delta H_c$  i temperatura kristalizacije  $T_c$  prikazanih u tablici 7. također je vidljivo da dodatak neobrađenog A200 nanopunila rezultira pomakom temperature hladne kristalizacije prema nižim temperaturama što ukazuje na povećanje brzine kristalizacije PLA matrice. Porast vrijednosti entalpije taljenja ( $\Delta H_m$ ) ukazuje na nukleacijsko djelovanje nanočestica punila na PLA matricu. Iz podataka u tablici 6. i 7. vidljivo je da su zbrojene vrijednosti entalpija kristalizacije u ciklusu zagrijavanja i hlađenja slične vrijednostima entalpija taljenja.

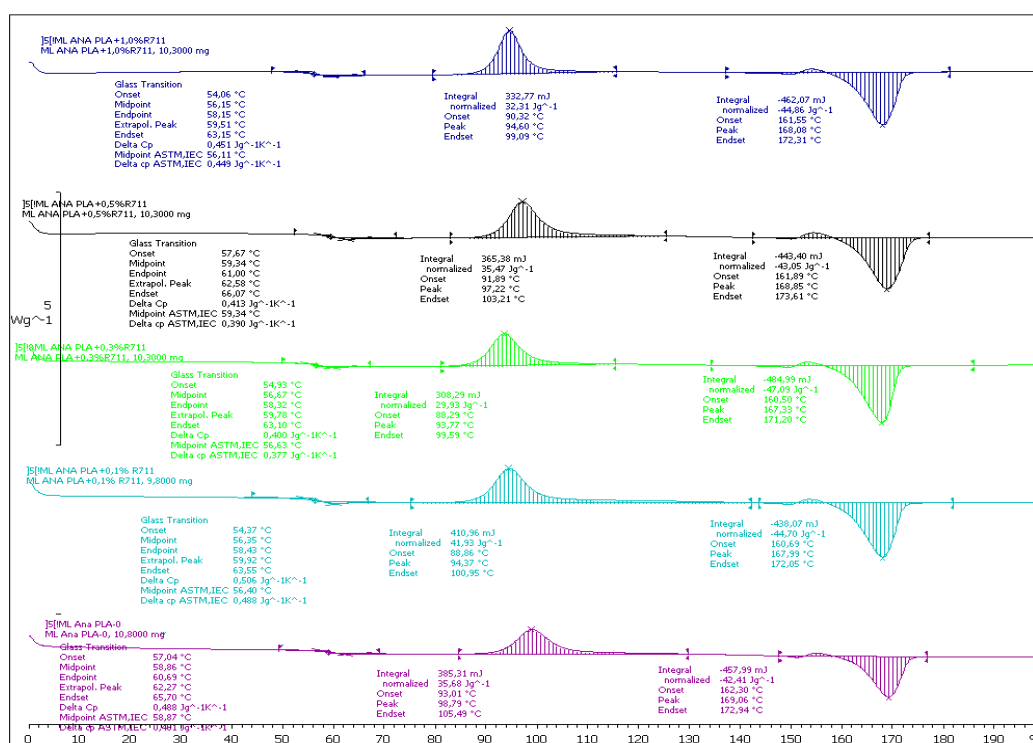


**Slika 26.** Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja PLA i PLA+R711 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

**Tablica 8.** Rezultati DSC mjerenja ciklusa hlađenja PLA i PLA+R711 nanokompozita

Kompozit	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J g <sup>-1</sup> )
PLA	96,79	1,97
PLA+0,1%R711	93,37	21,45
PLA+0,3%R711	96,98	16,55
PLA+0,5%R711	97,88	5,47
PLA+1,0%R711	95,44	3,74

Na usporednim krivuljama hlađenja prikazanim na slici 26. i rezultata prikazanih u tablici 8. vidljivo je da se dodatkom metakril silanom obrađenog punila R711 temperatura kristalizacije neznatno mijenja u rasponu  $\pm 1-3^\circ\text{C}$  u odnosu na čisti PLA. Značajan porast entalpije kristalizacije dodatkom metakril silanom obrađenog punila R711 u odnosu na čisti PLA ukazuje na nukleacijski učinak nanočestica na PLA matricu. Značajan porast entalpije kristalizacije vidljiv je dodatkom manjeg volumnog udjela punila  $\phi = 0,1\%$  i  $\phi = 0,3\%$  punila dok se daljnjim porastom količine punila entalpija kristalizacije smanjuje što je vjerojatno posljedica agregacije nanočestica punila.

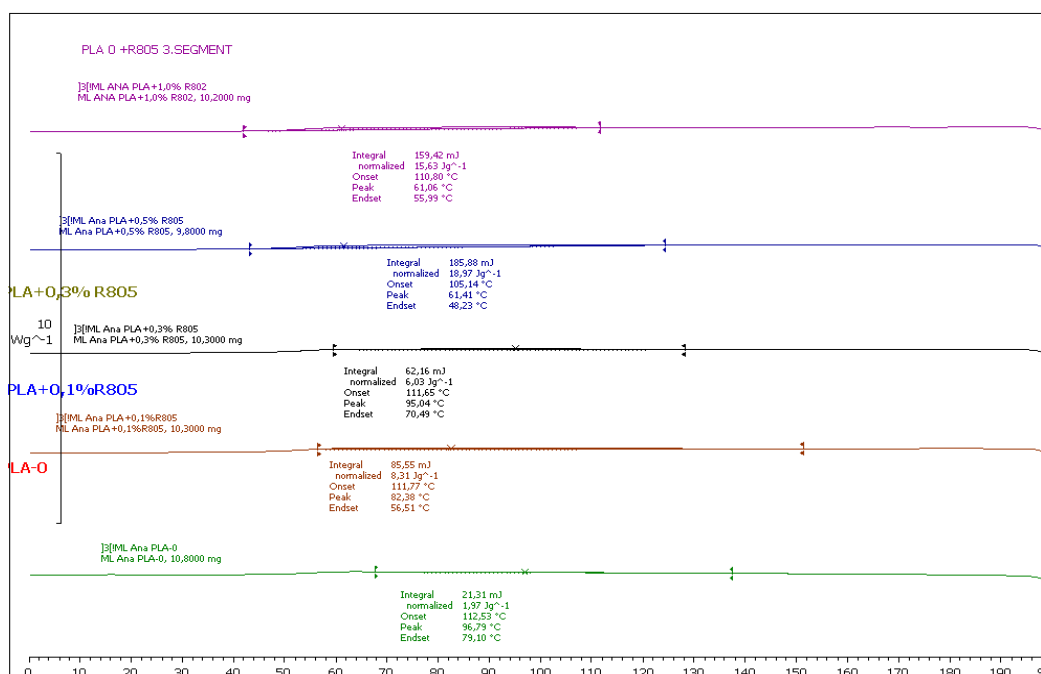


**Slika 27.** Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja PLA i PLA+R711 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

**Tablica 9.** Rezultati DSC mjerenja 2. ciklusa zagrijavanja PLA i PLA+R711 nanokompozita

Kompozit	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )
PLA	58,87	98,79	35,68	169,06	42,41
PLA+0,1%R711	56,40	94,37	41,93	167,99	44,70
PLA+0,3%R711	56,63	93,77	29,93	167,33	47,09
PLA+0,5%R711	59,34	97,22	35,47	168,85	43,05
PLA+1,0%R711	56,11	94,60	32,31	168,08	44,86

Na slici 27. su prikazane DSC krivulje, a u tablici 9. su dani rezultati mjerenja 2. ciklusa zagrijavanja kompozita PLA+R711. Dodatkom metakril silanom obrađenog punila nema značajnih promjena staklišta i temperature taljenja u usporedbi sa čistom PLA matricom. Pomak temperature hladne kristalizacije prema nižim temperaturama s porastom količine R711 punila ukazuje na bržu kristalizaciju PLA i značajne interakcije s metakril silanom obrađenim punilom. Najvišu vrijednost entalpije kristalizacije pokazuje kompozit s udjelom  $\phi = 0,1\%$  punila R711, a najmanju sustav s udjelom  $\phi = 0,3\%$  punila. Preostala dva kompozita imaju slične vrijednosti entalpije kristalizacije kao i čisti PLA.



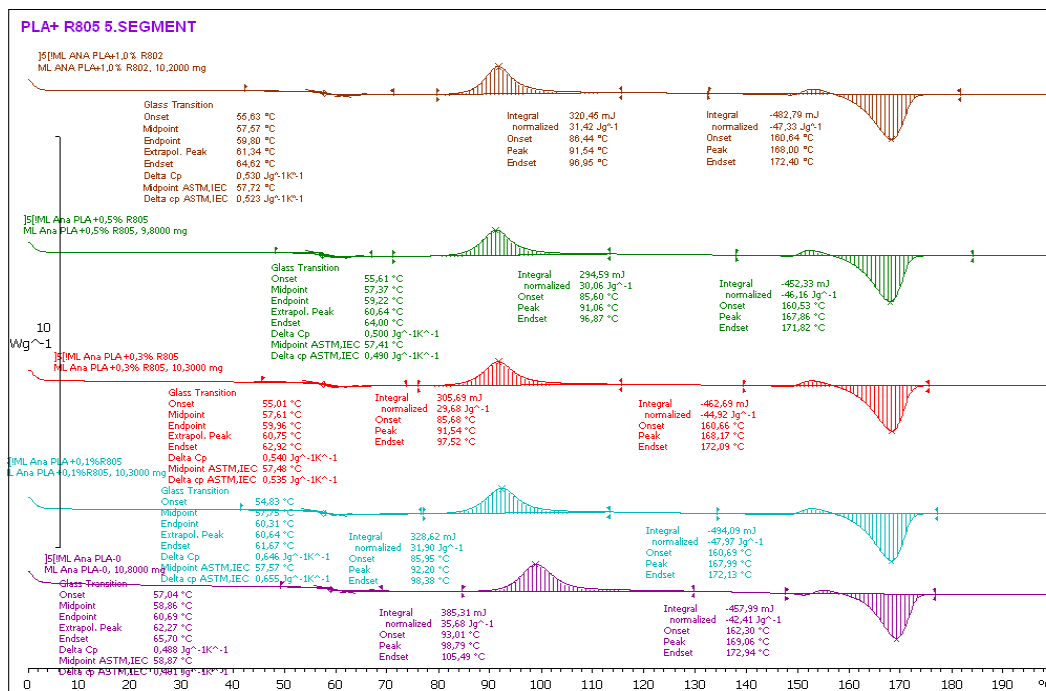
**Slika 28.** Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja PLA i PLA+R805 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila



**Tablica 10.** Rezultati DSC mjerenja ciklusa hlađenja PLA i PLA+R805 nanokompozita

Kompozit	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J g <sup>-1</sup> )
PLA	96,79	1,97
PLA+0,1%R805	82,38	8,31
PLA+0,3%R805	95,04	6,03
PLA+0,5%R805	61,41	18,97
PLA+1,0%R805	61,06	15,63

Na slici 28. i u tablici 10. prikazane su usporedne krivulje ciklusa hlađenja PLA+R805 nanokompozita. Vidljivo je da najvišu temperaturu kristalizacije ima čista PLA matrica, dok se porastom količine oktilsilanom obrađenog punila R805 temperatura kristalizacije,  $T_c$  kompozita pomiče prema nižim temperaturama što ukazuje na povećanje brzine kristalizacije.

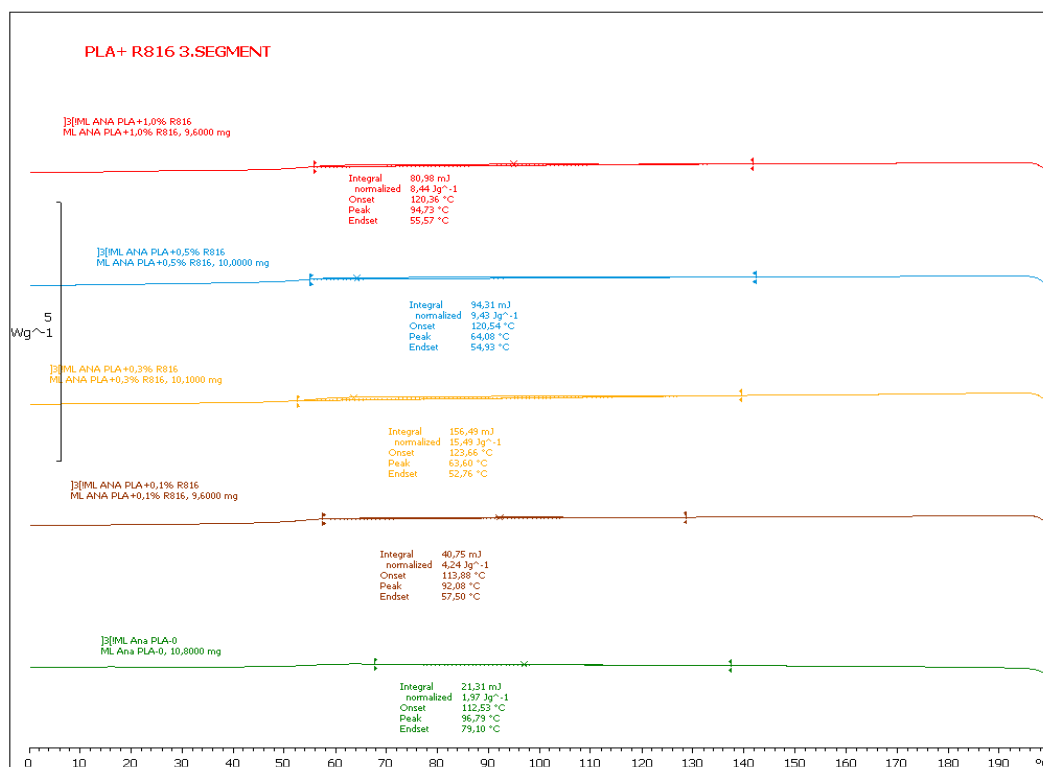


**Slika 29.** Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja PLA i PLA+R805 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

**Tablica 11.** Rezultati DSC mjerenja 2. ciklusa zagrijavanja PLA i PLA+R805 nanokompozita

Kompozit	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{cc}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_{cc}$ ( $\text{J g}^{-1}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_m$ ( $\text{J g}^{-1}$ )
PLA	58,87	98,79	35,68	169,06	42,41
PLA+0,1%R805	57,57	92,20	31,90	167,99	47,97
PLA+0,3%R805	57,48	91,54	29,68	168,17	44,92
PLA+0,5%R805	57,41	91,06	30,06	167,86	44,77
PLA+1,0%R805	57,85	91,54	31,42	168,00	47,33

Rezultati DSC mjerenja 2. ciklusa zagrijavanja PLA i PLA+R805 nanokompozita dani su u tablici 11., a usporedne DSC krivulje prikazane su na slici 29. Dodatkom oktilsilanom obrađenog silika punila R805 vrijednost staklišta se ne mijenja. Temperatura hladne kristalizacije pomiče se prema nižim vrijednostima uz sniženje vrijednosti entalpije hladne kristalizacije što ukazuje na porast brzine kristalizacije. Porast vrijednosti entalpije taljenja s porastom količine oktilsilanom obrađenog punila R805 ukazuje na nukleacijski učinak nanočestica na PLA matricu i prisutne interakcije na međupovršini polimer/punila.

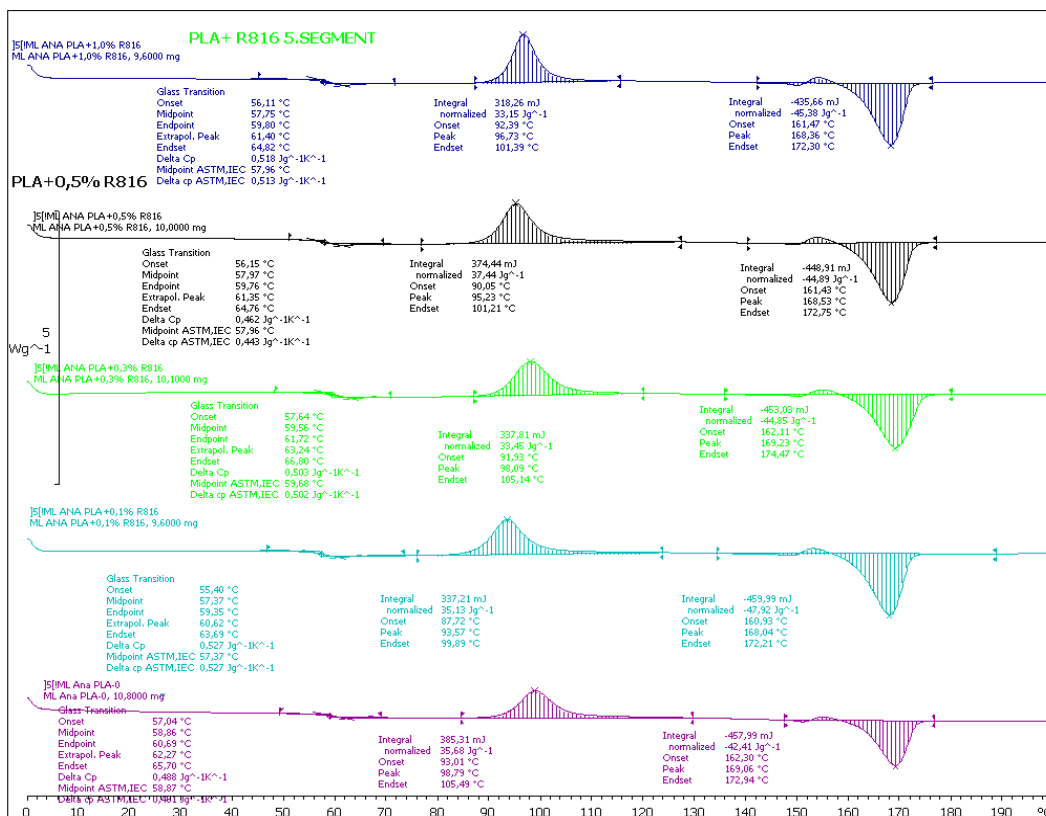


**Slika 30.** Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja PLA i PLA+R816 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

**Tablica 12.** Rezultati DSC mjerenja ciklusa hlađenja PLA i PLA+R816 nanokompozita

Kompozit	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J g <sup>-1</sup> )
PLA	96,79	1,97
PLA+0,1%R816	92,08	4,24
PLA+0,3%R816	63,60	15,49
PLA+0,5%R816	64,08	9,43
PLA+1,0%R816	94,73	8,44

Iz rezultata mjerenja ciklusa hlađenja PLA i PLA+R816 nanokompozita prikazanih u tablici 12. vidljivo je da najvišu temperaturu kristalizacije ima čisti PLA i ona iznosi 96,79°C. Dodatkom heksadecil silanom obrađenog punila R816 temperatura kristalizacije se pomiče prema nižim vrijednostima što ukazuje na porast brzine kristalizacije. Najveća brzina kristalizacije postiže se dodatkom 0,3% nanočestica punila R816.



**Slika 31.** Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja PLA i PLA+R816 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

**Tablica 13.** Rezultati DSC mjerenja 2. ciklusa zagrijavanja PLA i PLA+R816 nanokompozita

Kompozit	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )
PLA	58,87	98,79	35,68	169,06	42,41
PLA+0,1%R816	57,37	93,57	35,15	168,04	47,92
PLA+0,3%R816	60,11	98,09	33,45	169,23	44,85
PLA+0,5%R816	57,96	95,23	37,44	168,53	44,89
PLA+1,0%R816	58,14	96,73	33,15	168,36	45,38

Na krivulji zagrijavanja PLA i PLA+R816 prikazanoj na slici 31. te dobivenih rezultata prikazanih u tablici 13. vidljivo je da ne dolazi do promjene staklišta dodatkom R816 punila. Međutim, sniženje temperature hladne kristalizacije ukazuje na bržu kristalizaciju PLA dodatkom R816 obrađenog punila. Kod kompozita PLA+R816 također je vidljivo povećanje entalpije taljenja dodatkom punila R816.

Dodatkom svih vrsta silica nanopunila ne dolazi do značajnih promjena temperature taljenja,  $T_m$ , što upućuje na činjenicu da dodatak silike ne mijenja strukturu kristalita PLA.

#### 4.2.2 Rezultati termogravimetrijske analize PLA+nano-SiO<sub>2</sub>

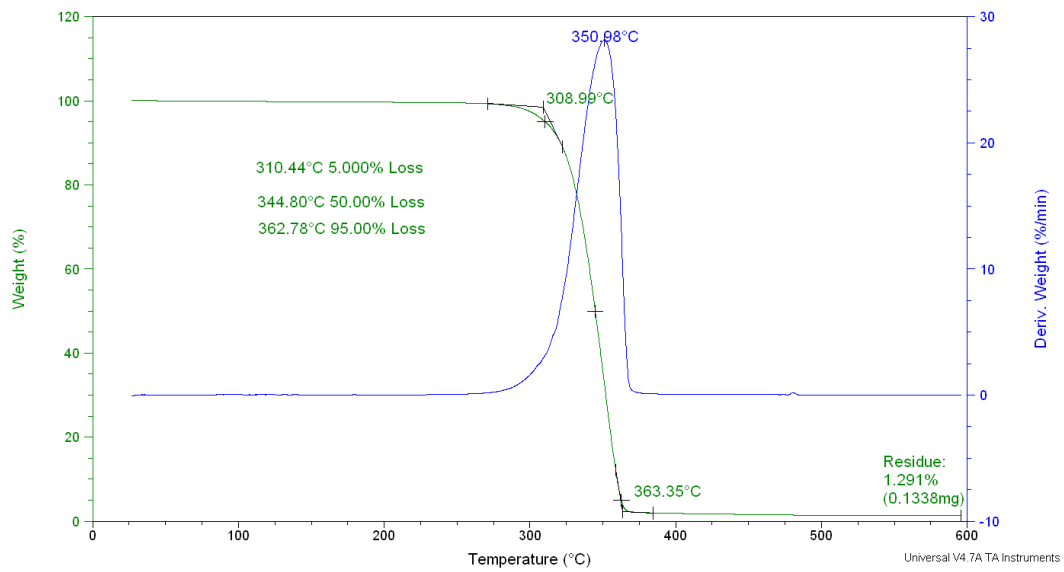
Termogravimetrijskom analizom praćena je promjena mase uzorka s temperaturom s ciljem ispitivanja toplinske postojanosti ishodne PLA matrice i PLA+nanoSiO<sub>2</sub> kompozita s različitim volumnim udjelima i vrstama silika punila. U radu je istražen utjecaj različitih udjela (0,1; 0,3; 0,5 i 1,0%) neobrađenog A200 i silanima obrađenih R711, R805 i R816 nano-silika punila na toplinsku postojanost kompozita. Na slici 32. su prikazane dobivene TG i DTG krivulje čiste polimerne matrice PLA. Iz TG krivulje (zelena) vidljivo je da se PLA ragrađuje u jednom stupnju u uskom području temperatura od 309°C do 363°C. DTG krivulja (plava) predstavlja deriviranu TG krivulju, a maksimum derivacijskog pika odgovara temperaturi najveće brzine razgradnje i ona iznosi 350,98°C za čisti PLA.

Na slikama 33-36 i u tablicama 14. - 17. dani su rezultati temperatura pri 5%, 50% i 95% gubitka mase, ostatak nakon razgradnje i temperatura maksimalne brzine razgradnje očitani iz TG i DTG krivulja.

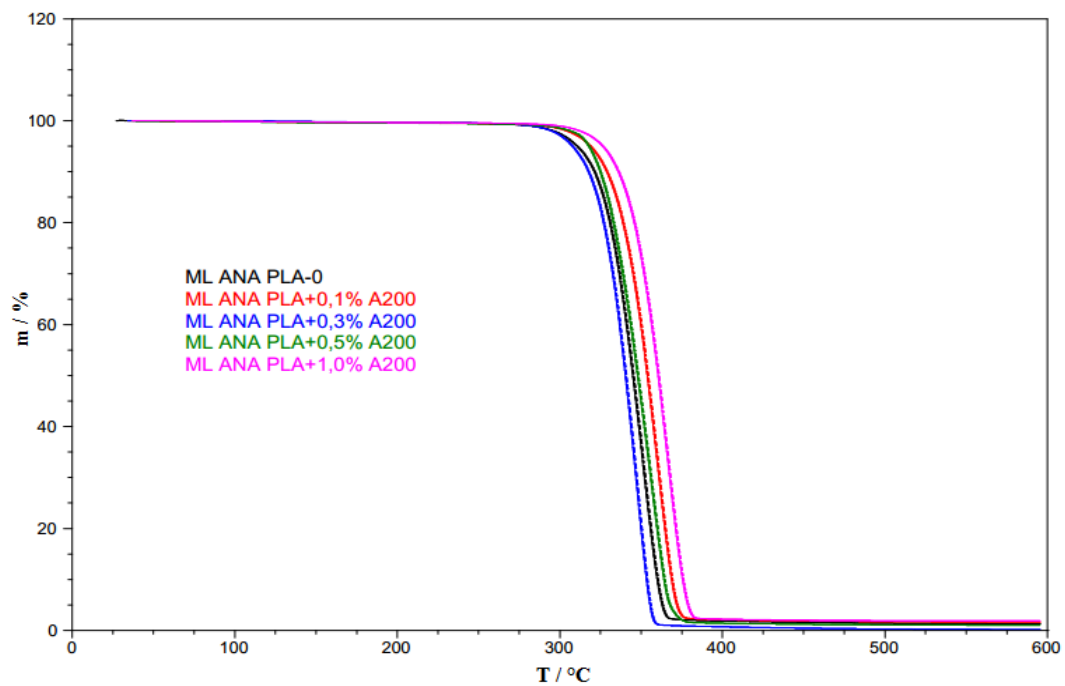
Sample: ML ANA PLA-0  
Size: 10.3630 mg

TGA

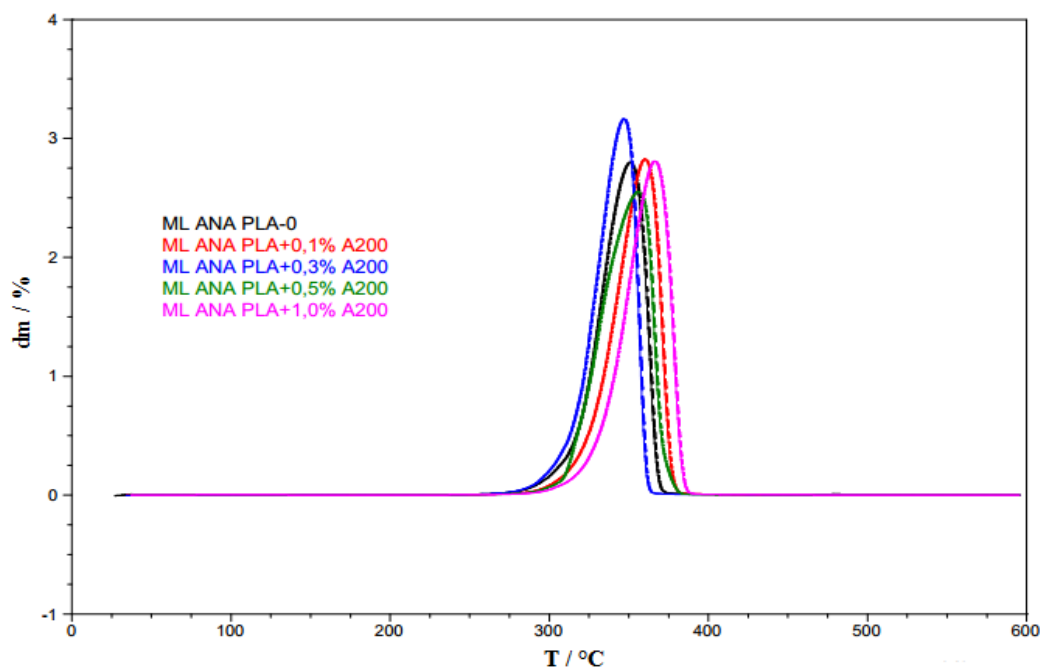
File: C:\...ANALIZIRANO\PLA-0  
Run Date: 31-May-2017 08:26  
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39



Slika 32. TG i DTG krivulja PLA matrice



Slika 33. Usporedne TG krivulje PLA matrice i PLA+A200 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila



**Slika 34.** Usporedne DTG krivulje PLA matrice i PLA+A200 kompozita s različitim volumnim udjelom punila

**Tablica 14.** Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja PLA i PLA+A200 nanokompozita

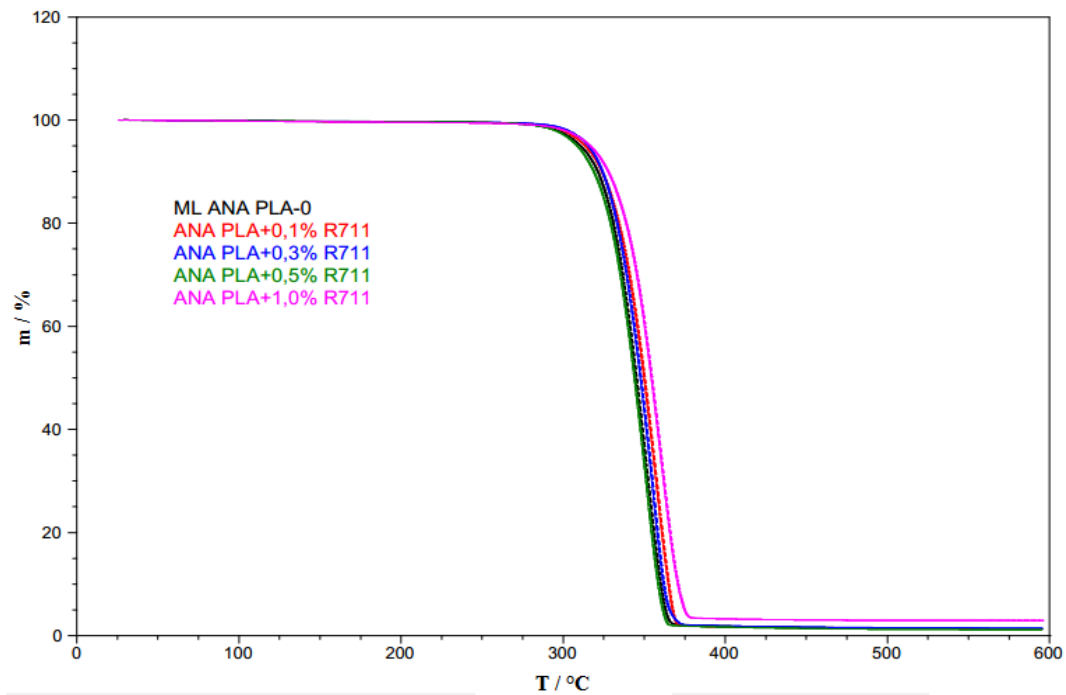
Kompozit	TG				DTG
	$T_5$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{95}$ (°C)	Ostatak (%)	$T_{max}$ (°C)
<b>PLA</b>	310,44	344,80	362,78	1,291	350,98
<b>PLA+0,1%A200</b>	318,66	353,73	371,75	1,632	360,06
<b>PLA+0,3%A200</b>	307,60	340,24	355,36	0,1326	346,64
<b>PLA+0,5%A200</b>	317,56	347,75	367,44	0,9779	356,03
<b>PLA+1,0%A200</b>	326,13	360,35	378,57	1,851	366,02

$T_5$  - temperatura kod 5 % gubitka mase,  $T_{50}$  temperatura kod 50% gubitka mase,  
 $T_{95}$  - temperatura kod 95 % gubitka mase  $T_{max}$  - temperatura maksimalne brzine razgradnje

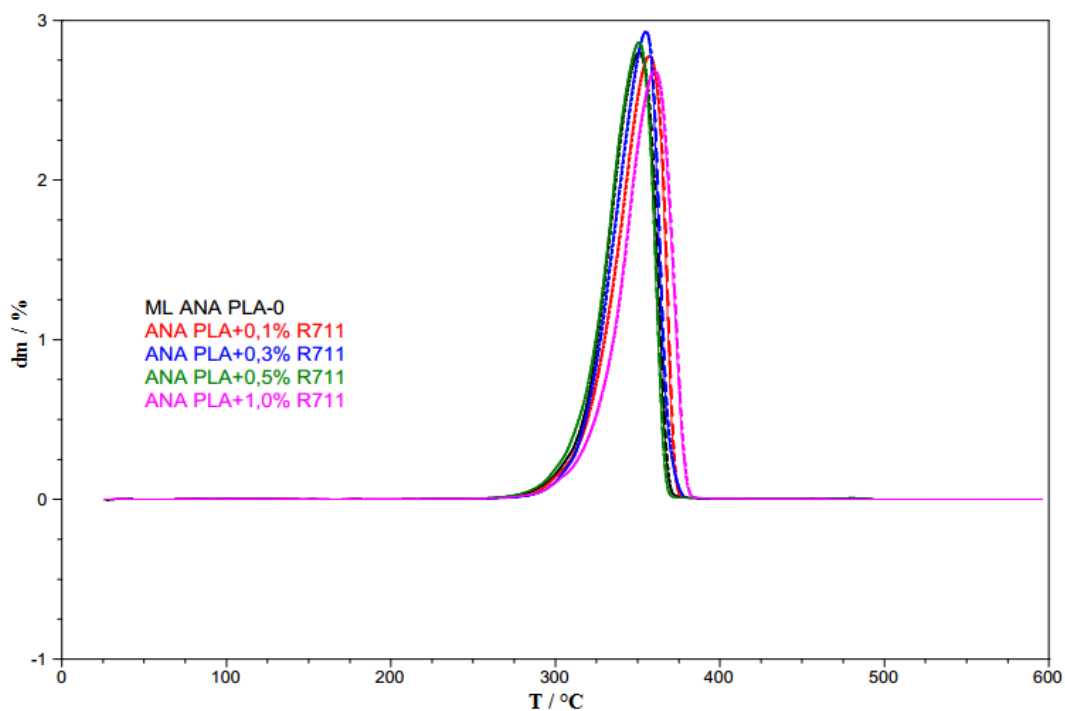
Na slici 33. dane su usporedne TG krivulje, gubitka mase u ovisnosti o temperaturi za PLA+A200 nanokompozite s različitim volumnim udjelima punila. Vidljivo je da do promjene mase dolazi nakon 300°C. Dodatak  $\varphi = 0,1\%$ ; 0,5% i 1,0% neobrađenog A200 nano-silika punila povećava toplinsku postojanost PLA matrice. Početak razgradnje čistog PLA odvija se pri temperaturi od 310,44°C a kraj razgradnje pri 363°C. Početna temperatura razgradnje nanokompozita pomiče se prema višim vrijednostima s porastom volumnog udjela

neobrađenog A200 punila. Temperature pri kojima dolazi do 50% i 95 % gubitka mase kompozita također se pomiču prema višim temperaturama u odnosu na čisti PLA.

Temperatura maksimalne brzine razgradnje za čisti PLA iznosi 350,98°C, a za nanokompozite s 0,1%; 0,5% i 1,0% neobrađenog A200 punila pomiče se na više temperature. Rezultati termogravimetrijske analize pokazuju da najveću toplinsku postojanost pokazuje nanokompozit kojem je dodano  $\varphi = 1,0\%$  punila. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da jedino dodatak 0,3 % A200 punila smanjuje toplinsku postojanost PLA što može biti i eksperimentalna pogreška.



**Slika 35.** Usporedne TG krivulje PLA matrice i PLA+R711 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila



**Slika 36.** Usporedne DTG krivulje PLA matrice i PLA+R711 kompozita s različitim volumnim udjelom punila

**Tablica 15.** Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja PLA i PLA+R711 nanokompozita

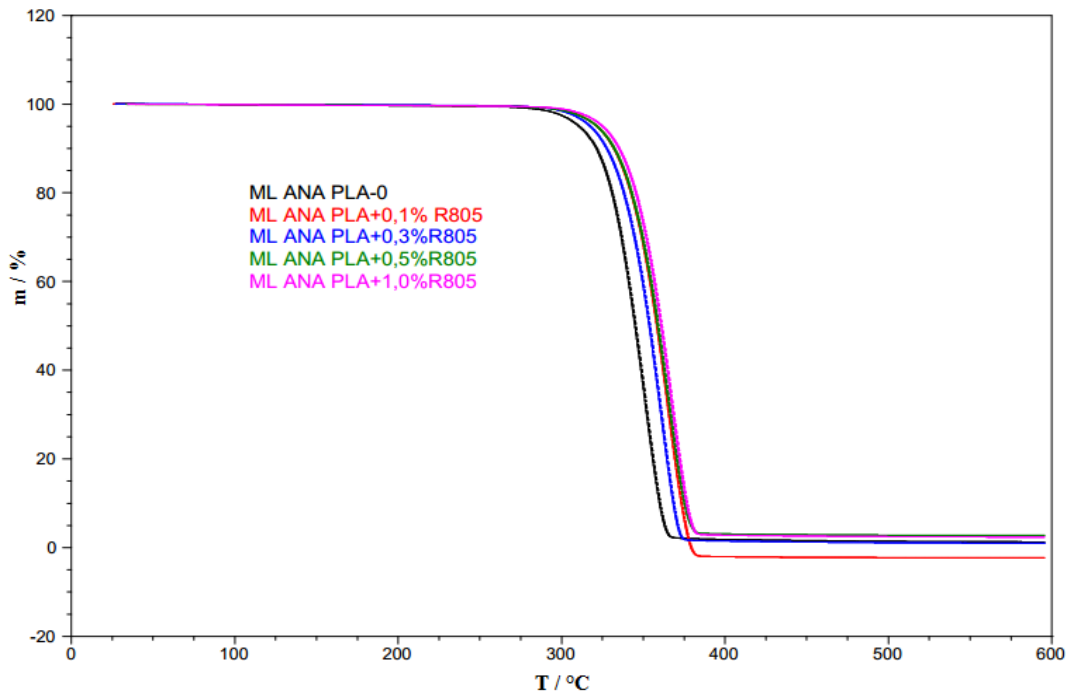
Kompozit	TG				DTG
	$T_5$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{95}$ (°C)	Ostatak (%)	$T_{max}$ (°C)
<b>PLA</b>	310,44	344,80	362,78	1,291	350,98
<b>PLA+0,1%R711</b>	313,34	349,77	367,25	1,268	357,18
<b>PLA+0,3%R711</b>	315,28	347,48	365,35	1,455	355,25
<b>PLA+0,5%R711</b>	308,35	343,69	361,17	1,160	350,99
<b>PLA+1,0%R711</b>	316,41	354,28	374,63	2,929	360,22

$T_5$  - temperatura kod 5 % gubitka mase,  $T_{50}$  temperatura kod 50% gubitka mase,  
 $T_{95}$  - temperatura kod 95 % gubitka mase  $T_{max}$  - temperatura maksimalne brzine razgradnje

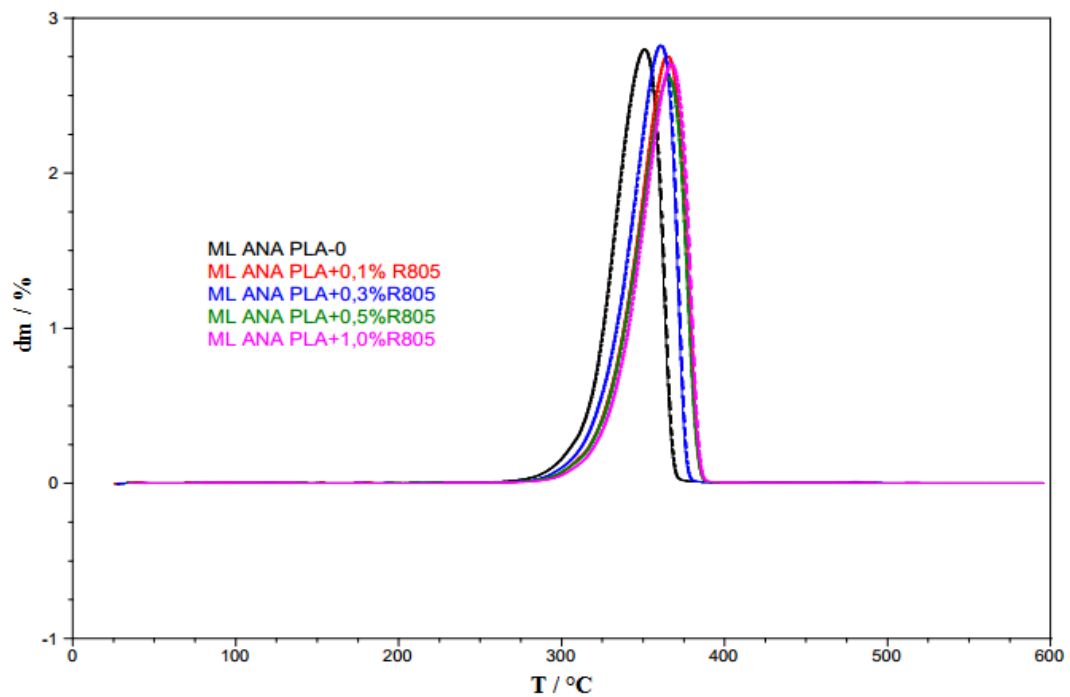
Usporedne TG i DTG krivulje PLA+R711 nanokompozita prikazane su na slikama 35. i 36. a vrijednosti očitane iz krivulja dane su tablici 15. Može se uočiti da se dodatkom metakrilsilanom obrađenog punila R711 temperature početka razgradnje pomiče na više temperature u odnosu na ishodni PLA. Temperature pri kojima dolazi do 50% i 95 % gubitka mase također se pomiču prema višim temperaturama u odnosu na čisti PLA, što ukazuje na porast toplinske postojanosti. Kompozit s udjelom punila  $\varphi = 0,5\%$  ima neznatno nižu



temperaturu početka razgradnje od temperature razgradnje čiste PLA matrice što što može biti posljedica eksperimentalne pogreške. Najveću toplinsku postojanost pokazuje kompozit s  $\varphi = 1,0\%$  punila obrađenog metakril silanom R711.



**Slika 37.** Usporedne TG krivulje PLA matrice i PLA+R805 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila



**Slika 38.** Usporedne DTG krivulje PLA matrice i PLA+R805 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

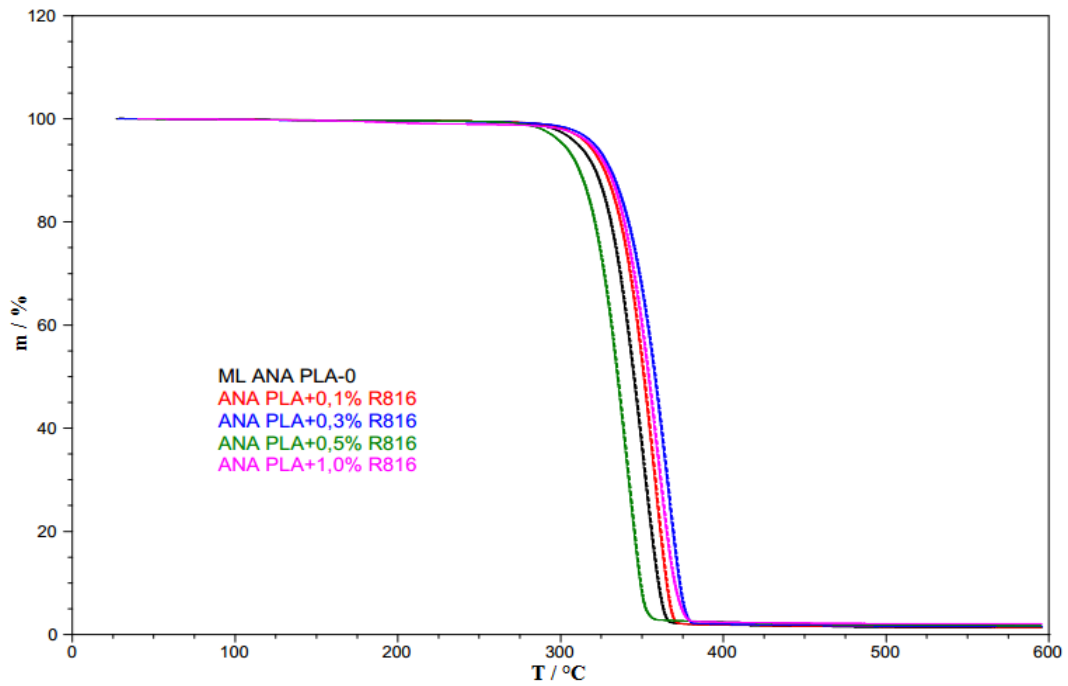
**Tablica 16.** Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja PLA i PLA+R805 nanokompozita

Kompozit	TG				DTG
	$T_5$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{95}$ (°C)	Ostatak (%)	$T_{max}$ (°C)
<b>PLA</b>	310,44	344,80	362,78	1,291	350,98
<b>PLA+0,1%R805</b>	321,38	358,06	375,57	-2,281	364,95
<b>PLA+0,3%R805</b>	317,25	353,48	370,74	1,010	360,75
<b>PLA+0,5%R805</b>	321,36	358,74	378,96	2,782	364,92
<b>PLA+1,0%R805</b>	324,79	360,78	379,65	2,387	367,79

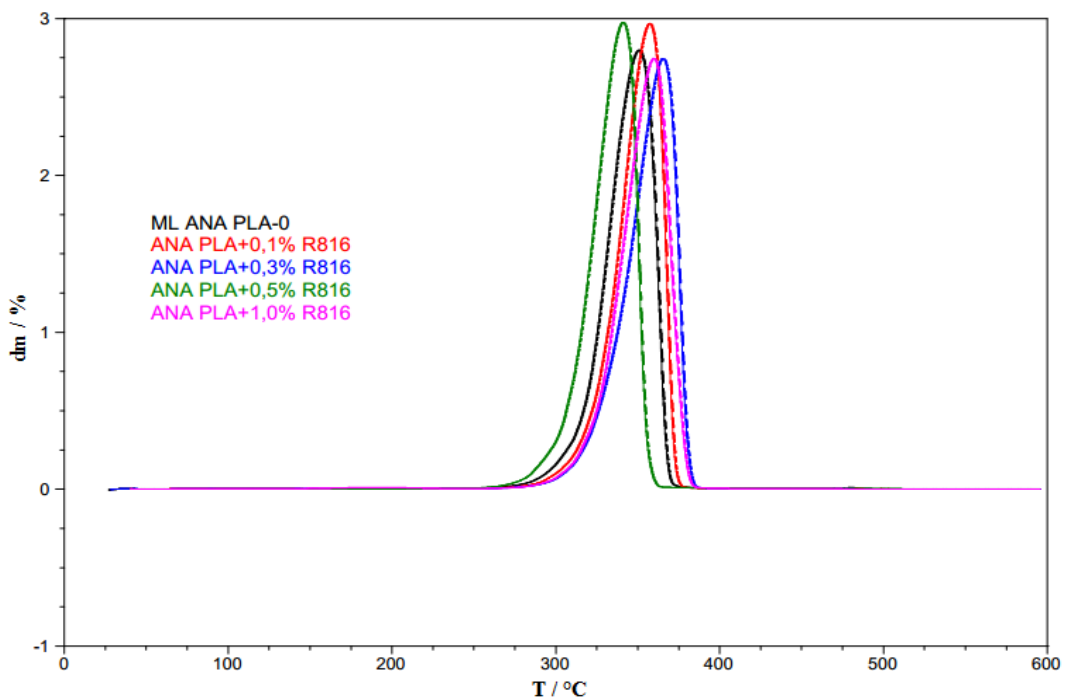
$T_5$  - temperatura kod 5 % gubitka mase,  $T_{50}$  temperatura kod 50% gubitka mase,  
 $T_{95}$  - temperatura kod 95 % gubitka mase  $T_{max}$  - temperatura maksimalne brzine razgradnje

Iz dobivenih rezultata prikazanih usporednim TG i DTG krivuljama na slici 37 i 38 i vrijednosti očitanih iz krivulja danih u tablici 16 vidljivo je da dodatak oktilsilanom obrađenog silika punila u PLA+R805 nanokompozitima rezultira značajnim pomakom krivulja prema višim temperaturama u čitavom području sastava što ukazuje na porast toplinske postojanosti PLA matrice. Najznačajnije poboljšanje vidljivo je za sustav s  $\varphi = 1,0\%$  oktilsilanom obrađenog punila R806 gdje je početak razgradnje pri temperaturi od  $324,79^\circ\text{C}$  u odnosu na  $310,44^\circ\text{C}$  za ishodni PLA. Također su i temperature pri kojim dolazi do 50% i 95 % gubitka mase pomaknute prema višim vrijednostima. Dodatkom punila, temperature maksimalne brzine razgradnje pomiču se prema višim vrijednostima u odnosu na ishodni PLA. Najveća temperatura maksimalne brzine razgradnje javlja se kod kompozita s udjelom  $\varphi = 1,0\%$  punila R805 ( $367,79^\circ\text{C}$ ).

Na slici 39. i 40. prikazane su usporedne TG i DTG krivulje PLA+R816 nanokompozita s različitim volumnim udjelom heksadecilsilanom obrađenog punila R816. Vidljivo je da dodatkom heksadecilsilanom obrađenog silika punila rezultira poboljšanjem toplinske postojanosti nanokompozita, temperatura početka razgradnje pomiče se prema višim temperaturama tablica 17. Nanokompoziti s udjelima  $\varphi = 0,1\%$  i  $\varphi = 1,0\%$  punila, imaju jednaku temperaturu početka razgradnje i ona iznosi  $318,19^\circ\text{C}$ . Najvišu temperaturu dostiže nanokompozit s udjelom  $\varphi = 0,3\%$  koja iznosi  $320,55^\circ\text{C}$  što ukazuje na najveću toplinsku postojanost nanokompozita kojem je dodano 0,3% punila R816.



**Slika 39.** Usporedne TG krivulje PLA matrice i PLA+R816 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila



**Slika 40.** Usporedne DTG krivulje PLA matrice i PLA+R816 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

**Tablica 17.** Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja PLA i PLA+R816 nanokompozita

Kompozit	TG				DTG
	$T_5$ (°C)	$T_{50}$ (°C)	$T_{95}$ (°C)	Ostatak (%)	$T_{max}$ (°C)
<b>PLA</b>	310,44	344,80	362,78	1,291	350,98
<b>PLA+0,1%R816</b>	318,19	353,87	374,10	2,065	360,25
<b>PLA+0,3%R816</b>	320,55	357,75	375,89	1,611	365,21
<b>PLA+0,5%R816</b>	301,45	334,82	352,01	1,731	341,15
<b>PLA+1,0%R816</b>	318,19	353,87	374,10	2,065	360,25

$T_5$  - temperatura kod 5 % gubitka mase,  $T_{50}$  temperatura kod 50% gubitka mase,  
 $T_{95}$  - temperatura kod 95 % gubitka mase  $T_{max}$  - temperatura maksimalne brzine razgradnje

### 4.3 Određivanje mehaničkih svojstava

#### 4.3.1 Rezultati mehaničkih ispitivanja

Mehanička svojstva polimernih nanokompozita određena su testom jednoosnog istezanja kako bi se ispitaio utjecaj dodatka različitih udjela neobrađenog A200 i silanima obrađenih R711, R805 i R816 punila na mehanička svojstva PLA-nano-SiO<sub>2</sub> kompozita. Ispitivanja su provedena na mehaničkoj kidalici (slika 21.) kako je opisano u eksperimentalnom dijelu rada. Mehaničkim ispitivanjem dobivene su vrijednosti rastezne čvrstoće ( $\sigma$ ), prekidnog istezanja ( $\epsilon$ ), rasteznog modula ( $E$ ) te rada kidanja ( $W$ ). Rezultati mehaničkog ispitivanja dani su u tablicama 18.-21. a usporedne krivulje naprezanje-istezanje na slikama 41. - 44.

**Tablica 18.** Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem PLA i PLA+A200 nanokompozita

Kompozit	$\sigma_R$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)	$E$ (MPa)	$W$ (Nm)
<b>PLA</b>	42,91±3,06	3,29±0,22	1021,9±315,0	0,34±0,03
<b>PLA+0,1%A200</b>	46,20±3,93	3,64±0,18	1256,2±271,4	0,41±0,06
<b>PLA+0,3%A200</b>	41,60±4,62	3,20±0,38	877,4±151,7	0,32±0,07
<b>PLA+0,5%A200</b>	38,24±2,39	3,08±0,21	1038,5±187,98	0,28±0,04
<b>PLA+1,0%A200</b>	46,36±4,48	3,67±0,41	1351,2±174,4	0,44±0,09

**Tablica 19.** Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem PLA i PLA+R711 nanokompozita

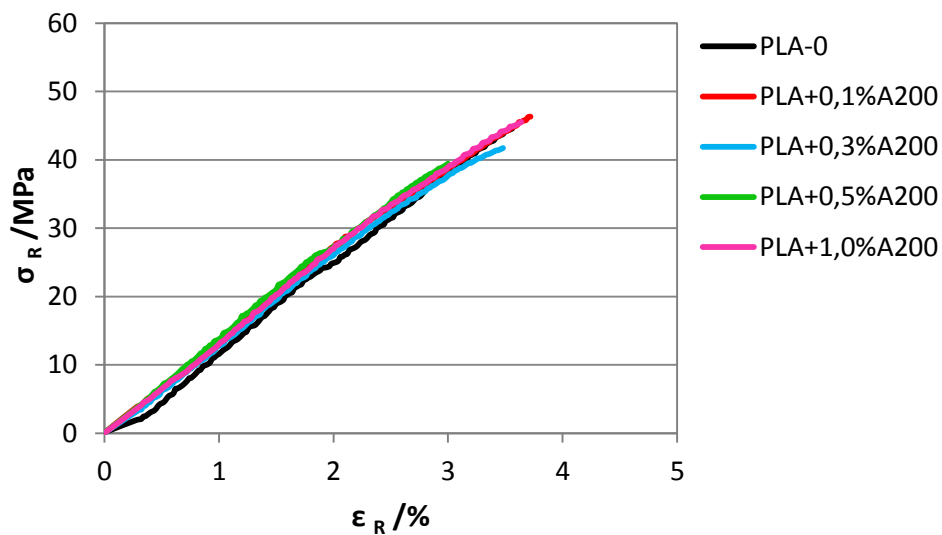
Kompozit	$\sigma_R$ (MPa)	$\varepsilon_R$ (%)	$E$ (MPa)	$W$ (Nm)
PLA	42,91±3,06	3,29±0,22	1021,9±315,0	0,34±0,03
PLA+0,1%R711	44,83±3,85	3,65±0,37	918,3±208,8	0,41±0,10
PLA+0,3%R711	49,44±4,15	3,74±0,41	763,1±71,4	0,45±0,09
PLA+0,5%R711	50,40±3,98	3,88±0,44	1105,2±238,8	0,49±0,09
PLA+1,0%R711	47,35±0,82	3,78±0,21	823,93±43,7	0,43±0,04

**Tablica 20.** Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem PLA i PLA+R805 nanokompozita

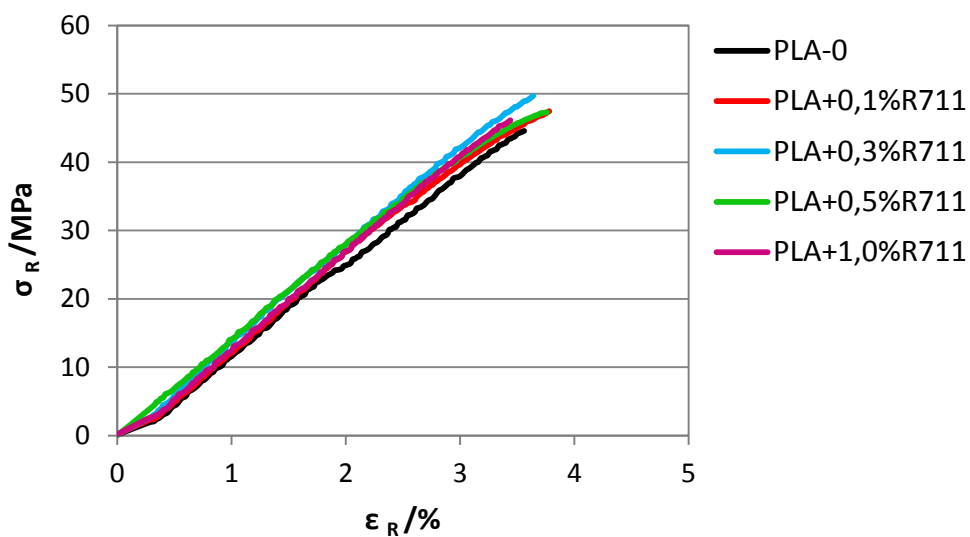
Kompozit	$\sigma_R$ (MPa)	$\varepsilon_R$ (%)	$E$ (MPa)	$W$ (Nm)
PLA	42,91±3,06	3,29±0,22	1021,9±315,0	0,34±0,03
PLA+0,1%R805	39,48±2,75	3,05±0,26	1004,5±292,3	0,29±0,05
PLA+0,3%R805	39,96±6,00	3,16±0,43	868,4±264,5	0,29±0,07
PLA+0,5%R805	39,76±4,23	2,88±0,28	1103,5±265,7	0,27±0,06
PLA+1,0%R805	45,45±2,89	3,33±0,15	1102,8±313,2	0,36±0,05

**Tablica 21.** Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem PLA i PLA+R816 nanokompozita

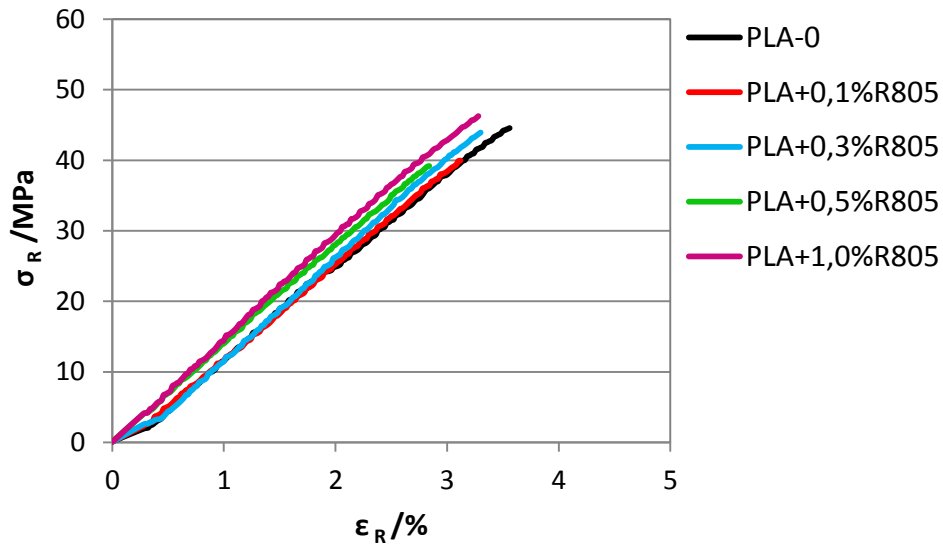
Kompozit	$\sigma_R$ (MPa)	$\varepsilon_R$ (%)	$E$ (MPa)	$W$ (Nm)
PLA	42,91±3,06	3,29±0,22	1021,9±315,0	0,34±0,03
PLA+0,1%R816	43,00±3,53	3,30±0,31	901,5±141,4	0,33±0,06
PLA+0,3%R816	49,51±1,33	3,99±0,37	1030,1±299,8	0,49±0,06
PLA+0,5%R816	46,02±3,17	3,80±0,31	826,5±91,60	0,34±0,08
PLA+1,0%R816	46,85±4,13	3,57±0,27	989,2±262,8	0,42±0,07



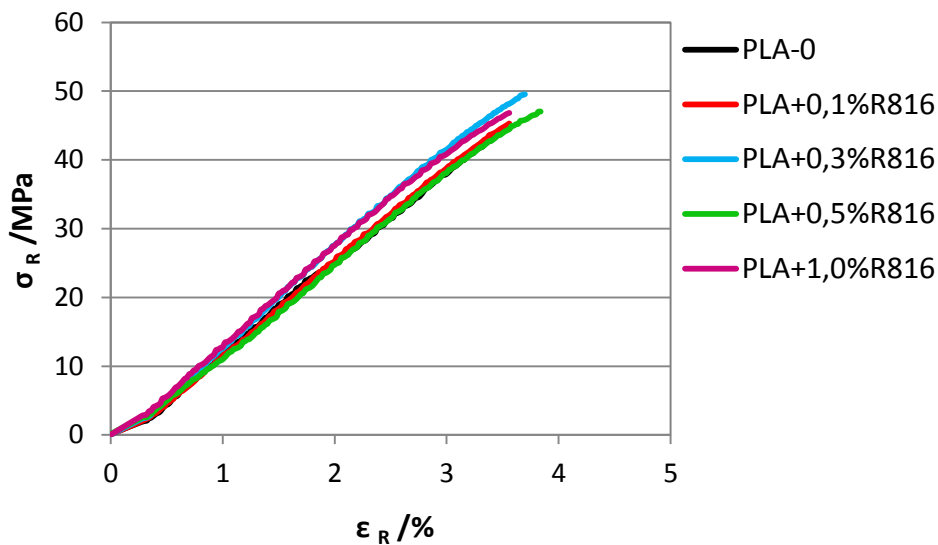
Slika 41. Krivulje naprežanje-istežanje čistog PLA i PLA+A200 nanokompozita



Slika 42. Krivulje naprežanje-istežanje čistog PLA i PLA+R711 nanokompozita



**Slika 43.** Krivulje naprezanje-istezanje čistog PLA i PLA+R805 nanokompozita

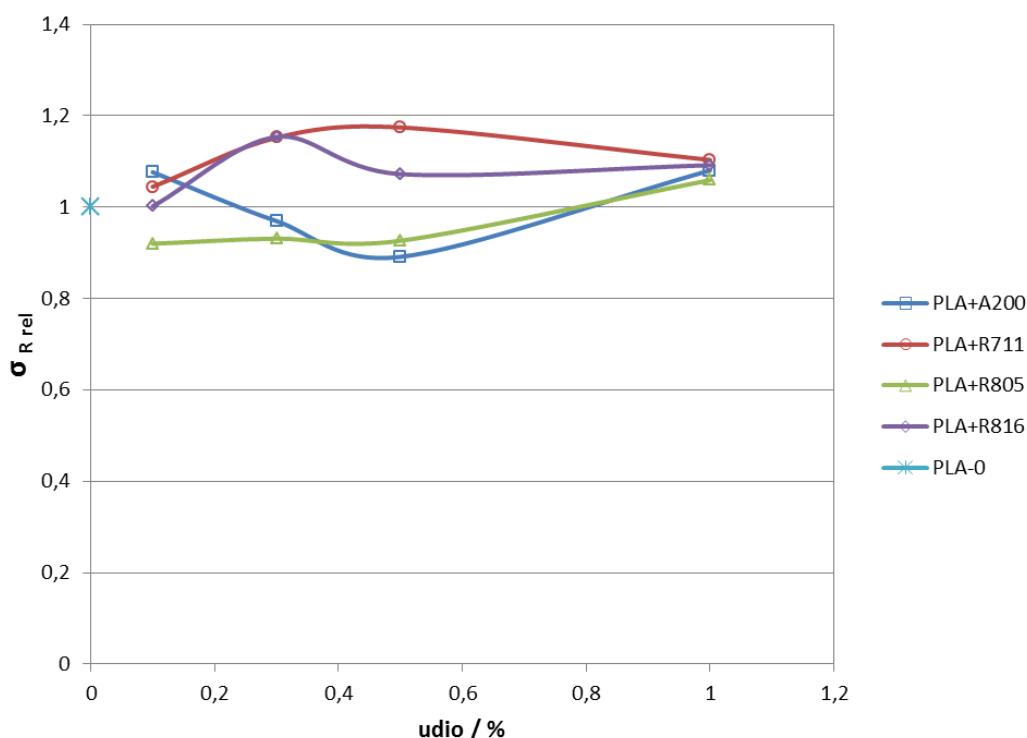


**Slika 44.** Krivulje naprezanje-istezanje čistog PLA i PLA+R816 nanokompozita

Krivulja naprezanje-istezanje PLA matrice karakteristična je za kruti ali čvrsti materijal, kidanje materijala odvija se u području elastičnih deformacija. PLA ima visoki rastezni modul, visoku prekidnu čvrstoću oko 43 MPa i vrlo malo istežanje oko 3,3%. Evidentno je da se dodatkom neobrađenog A200 i oktilsilanom R805 obrađenog silika punila u PLA matricu dolazi do sniženja prekidne čvrstoće uz sniženje prekidnog istežanja u čitavom području sastava, tablica 18. i 20, i slika 41. i 43. Vrijednost rada potrebnog da dođe do loma snižava se s porastom količine punila dok vrijednost rasteznog modula raste. Porast modula može se

pripisati jakim interakcijama na međupovršini između –OH skupina na površini neobrađene silike A200 i karbonilne esterske skupine PLA matrice.

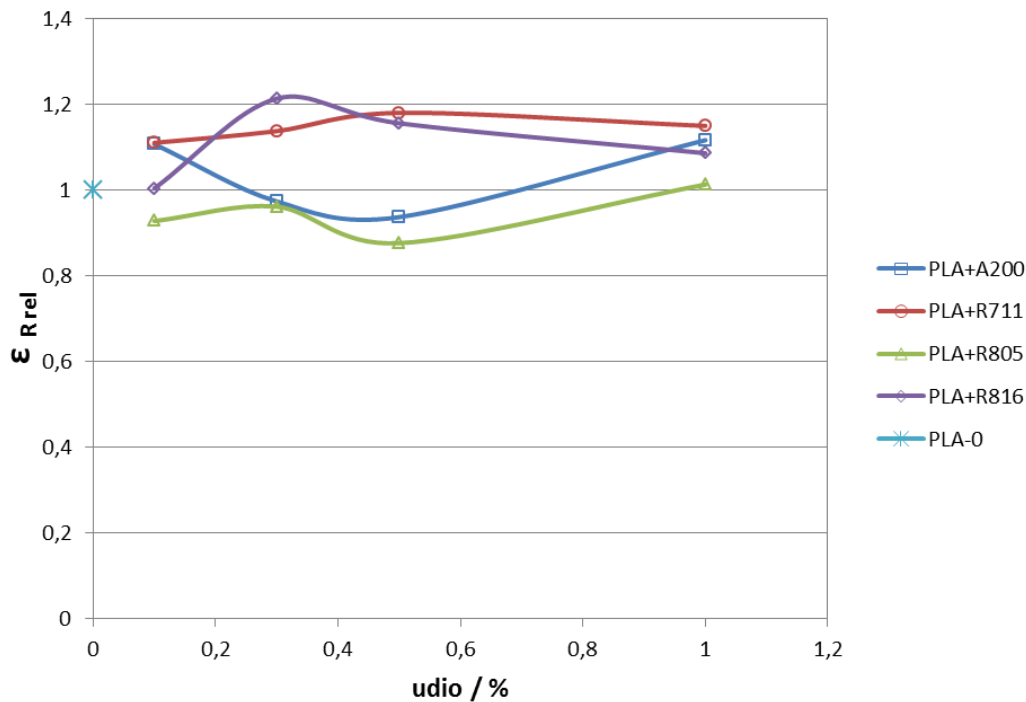
Može se primjetiti da dodatkom punila nema značajnih promjena u istezanju. Sve krivulje pokazuju kruti lom, s maksimalnim istezanjem od 4%. Iz rezultata prikazanih u tablicama 18.-21. vidljivo je da su vrijednosti prekidne čvrstoće visoke, dok su vrijednosti prekidnog istezanja niske. Upravo ovakva svojstva pokazuju kruti polimeri.



**Slika 45.** Ovisnost relativne prekidne čvrstoće PLA+nano-SiO<sub>2</sub> kompozita o volumnom udjelu neobrađenog A200 i silanima obrađenih R711, R805 i R816 punila

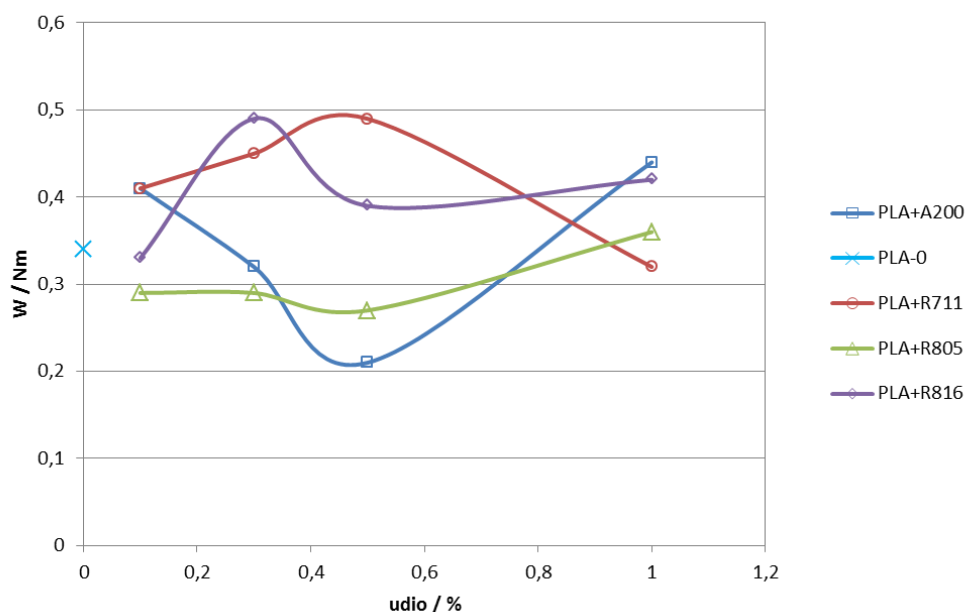
Na slici 45. prikazana je ovisnost relativnog naprežanja o udjelu različitih punila u PLA kompozitima. Dodatkom punila A200 udjela  $\varphi = 0,1\%$ ,  $\varphi = 0,3\%$  i  $\varphi = 0,5\%$  vrijednosti prekidne čvrstoće se smanjuju, a dodatkom  $\varphi = 1,0\%$  punila se povećava. Kod sustava PLA+R711 može se primjetiti obrnuta situacija. Dodatkom punila rastu vrijednosti prekidne čvrstoće, osim za kompozit s udjelom  $\varphi = 1,0\%$  punila R711 gdje se smanjuje. Najveću vrijednost pokazuje kompozit s udjelom  $\varphi = 0,5\%$  punila R711. Za sustav PLA+R805 može se primjetiti linearni porast vrijednosti prekidne čvrstoće dodatkom punila različitih udjela, iako je vrijednost relativne čvrstoće kod manjih udjela punila manja u odnosu na PLA matricu. Dodatkom punila R816, najveću vrijednost prekidne čvrstoće pokazuje kompozit s udjelom  $\varphi = 0,3\%$  punila R816, te nakon toga slijedi blagi pad vrijednosti.





**Slika 46.** Ovisnost relativnog prekidnog istezanja PLA+nano-SiO<sub>2</sub> kompozita o volumnom udjelu neobrađenog A200 i silanima obrađenih R711, R805 i R816 punila

Iz grafičkog prikaza ovisnosti prekidnog istezanja o udjelu punila (Slika 46.) vidljivo je da najveću vrijednost pokazuje kompozit s udjelom  $\varphi = 0,3\%$  punila obrađenog heksadecilsilanom R816 dok daljnje povećanje udjela ovog punila uzrokuje sniženje prekidnog istezanja. Kod sustava PLA+A200, dodatkom punila se smanjuju vrijednosti prekidnog istezanja do udjela  $\varphi = 0,5\%$  punila, a dodatkom  $\varphi = 1,0\%$  punila uočava se porast vrijednosti prekidnog istezanja. Slično se može uočiti i kod sustava PLA+R805 gdje se uočava lagani porast vrijednosti prekidnog istezanja, osim za kompozit s udjelom  $\varphi = 0,5\%$  gdje se smanjuje vrijednost prekidnog istezanja. Dodatkom  $\varphi = 1,0\%$  punila R805 opet se uočava porast kao što je to slučaj i kod punila A200. Za kompozit PLA+R711 uočava se porast vrijednosti prekidnog istezanja s porastom količine punila u odnosu na PLA matricu. Dodatkom 1,0% R711 nanočestica vidljivo je neznatno sniženje prekidnih karakteristika kompozita.



**Slika 47.** Ovisnost rada loma PLA+nano-SiO<sub>2</sub> kompozita o volumnom udjelu neobrađenog A200 i silanima obrađenih R711, R805 i R816 punila

Rad loma  $W$  predstavlja mjeru žilavosti materijala a odgovara površini ispod krivulje naprezanje-istezanje. Ovisi o obliku krivulje kao i o prekidnom naprežanju i istežanju. Ovisnost rada loma o udjelu punila za istraživane sustave prikazan je na slici 47. Da bi došlo do krtog loma čiste PLA matrice potrebno je uložiti rad od 0,34 Nm. Vidljivo je da najveću površinu ispod krivulje ima sustav PLA+R711 a zatim PLA+816. Odnosno, najveći rad potreban da bi došlo do kidanja materijala je za kompozit PLA+R711, a najmanji za sustav PLA+A200 što je vidljivo i iz rezultata prikazanih u tablicama 18.-21.

Prema prikazanim rezultatima može se uočiti da najbolja mehanička svojstva pokazuje komozit PLA+R711 kako je i pretpostavljeno na temelju termodinamičkih parametara adhezije.

## 5. ZAKLJUČCI

- Mjerenjem kontaktnog kuta utvrđeno je da je površina PLA matrice hidrofobnog karaktera zbog prisutnih nepolarnih  $\text{CH}_2$  skupina na površini.
- Značajne su razlike površinskih karakteristika neobrađenog A200 i silanima obrađenih R711, R805 i R816 nano- $\text{SiO}_2$  punila.
- Neobrađeno A200 silika punilo hidrofилnog je karaktera zbog prisutnih polarnih silanolnih  $-\text{OH}$  skupina na površini. Visoka hidrofилnost heksadecil silanom obrađene površine silike rezultat je prisutnih polarnih skupina na površini punila.
- Nano- $\text{SiO}_2$  punilo obrađeno metakril silanom R711 i oktilsilanom R805 hidrofobnog su karaktera što je rezultat prisutnih nepolarnih metilnih i metilenskih skupina na površini.
- Niska vrijednost polarne komponente i slobodne površinske energije PLA rezultat je prisutnih  $\text{CH}_2$  skupina u strukturi polimera. Polarnost površine PLA potječe od prisutne  $\text{C}=\text{O}$ , karbonilne skupine.
- Visoka vrijednost disperzijske i polarne komponente neobrađenog A200 nano- $\text{SiO}_2$  ukazuje na visoku aktivnost površine koja se pripisuje prisutnim polarnim  $-\text{OH}$  skupinama na površini.
- Metakril silanom obrađeno punilo R711 ima nižu vrijednost polarne komponente u odnosu na neobrađeno A200 nano-silika punilo zbog prisutnih metakrilnih funkcionalnih skupina na površini punila. Kod silika punila obrađenog oktilsilanom, R805 dodatno se snižava vrijednost polarne komponente uz značajno sniženje disperzijske komponente što je posljedica prisutnih nepolarnih molekula oktilsilana -  $(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$  na površini punila.
- Optimalne uvjete adhezije, maksimalan termodinamički rad adhezije, minimalnu međupovršinski energiju i pozitivan koeficijent razlijevanja najbolje zadovoljava

sustav PLA/R711 što ukazuje na mogućnost uspostavljanja jakih interakcija na međupovršini PLA/nano-SiO<sub>2</sub>.

- DSC analiza je pokazala da dodatak neobrađenog A200 i silanima obrađenog silika punila u PLA matricu doprinosi porastu stupnja kristalnosti te da nanočestice punila pokazuju nukleacijski učinak, što je posljedica prisutnih interakcija na međupovršini matrica/punilo.
- U PLA kompozitima metakril silanom R711 i oktilsilanom R805 obrađeno punilo usporava kristalizaciju PLA matrice, što se očituje sniženjem temperature hladne kristalizacije s porastom količine punila.
- Rezultati termogravimetrijske analize pokazuju povećanje toplinske postojanosti PLA/nano-SiO<sub>2</sub> kompozita s neobrađenim i silanima obrađenim nano-silika punilima.
- Značajnije poboljšanje toplinske postojanosti pokazuju nanokompoziti kojima su dodana hidrofona punila R711 i R816.
- Rezultati mehaničkih svojstava ukazuju na slabe interakcije PLA matrice i neobrađenog silika punila A200 te oktilsilanom obrađenog R805 punila što se očituje sniženjem prekidnih karakteristika nanokompozita.
- Povećanje čvrstoće uz zadržavanje iste zljivosti PLA+R711 i PLA+R816 nanokompozita rezultat je značajnih interakcija na međupovršini PLA/punilo kao što je i predviđeno na osnovi termodinamičkih parametara adhezije.

## 6. LITERATURA

1. Salavati-Niasari, M., Ghanbari, D., *Polymeric Nanocomposite Materials InTech* (2011) 501-520.
2. Ivanković M., Polimerni nanokompoziti, *Polimeri* **28** (2007) 156-167.
3. Kurajica S., Lučić Blagojević S., *Uvod u nanotehnologiju*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (2017) 411-485.
4. Kratožil Krehula, Lj., *Degradacija i modifikacija polimera*, Predavanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2016)
5. Govorčin Bajsić, E., *Polimerni inženjerski materijali*, Predavanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2016)
6. Ristić, I.S., Nikolić, Lj.B., Cakić, S.M., Pilić, B.M., Radičević, R.Ž., Polilaktid: dostignuća i perspektive, *Suvremene tehnologije* 1 (2012) 67-77.
7. Sodergard A., Stolt M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Progress in Polymer Science* **27** (2002) 1123-1163.
8. Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Biodegradable Polymers, *InTech* (2013) 141-184.
9. Kazalac, A., *Utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polilaktida*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2015).
10. Tokić I., Fruk G., Jermić T., Biorazgradiva ambalaža za čuvanje voća i drugih hortikulturnih proizvoda: materijali, svojstva i učinak na kakvoću, *Journal of Central European Agriculture* **12** (2011) 226-238
11. Madhavan Nampoothiri, K., Rajendan Nair, N., Pappy John, R., An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Tehnology* **101** (2010) 8493-8501
12. Hartmann M. H., Kaplan D. L., *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer-Verlag, Berlin (1998).
13. Nice, G.W., Gluaser, T., Connor, E. F., Mork, A., Waymounth, R.M., Hedrick, J.L. In Situ Generation of Carbenes: A General and Versatile Platform for Organocatalytic Living Polymerization, *Journal of the American Chemical Society* **125** (2003) 3046-3056.

14. Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2010).
15. Rasal, R. M., Janorkar, A. V., Hirt, D. E., Poly(lactic acid) modifications, *Progress in Polymer Science* **35** (2010) 338–356.
16. Jacobsen, S., Fritz, H. G., Plasticizing polylactide – the effect of different plasticizers on the mechanical properties, *Polymer Engineering and Science* **7** (1999) 1303-1310
17. Leja, K., Lewandowicz, G., Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review, *Polish Journal of Environmental Studies* **2** (2010) 255-266.
18. SolarSKI, S., Ferreira, M., Devaux, E., Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry, *Polymer* **46** (2005) 11187-11192.
19. Ikada, Y., Tsuji, H., Biodegradable polyesters for medical and ecological applications, *Macromolecular Rapid Communication* **21** (2000) 117–132.
20. Leskovic, M., *Karakterizacija i identifikacija proizvoda*, 1.predavanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2015).
21. Leskovic, M., *Adhezijski materijali*, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2003).
22. <http://umdb.org.pbworks.com/w/page/68405124/Surface%20tension%20%282013%29> (pristup: 2.6.2017.)
23. Good, R. J., *Contact Angle Wettability and Adhesion* (Ed. K. L. Mittal), VSP, Utrecht (1993)
24. [http://www.face-kyowa.co.jp/english/en\\_science/en\\_theory/en\\_what\\_Surface\\_tension/](http://www.face-kyowa.co.jp/english/en_science/en_theory/en_what_Surface_tension/) (pristup: 3.6.2017.)
25. <http://www.dataphysics.de/2/start/understanding-interfaces/tensiometry/wilhelmy-plate-method/> (pristup: 3.6.2017.)
26. Pavišić, S., *Utjecaj modifikacije površine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na svojstva PCL i PLA polimera*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (2015).
27. Leskovic, M., *Karakterizacija i identifikacija proizvoda*, 2.predavanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

28. Govorčin Bajsić, E. *Karakterizacija i identifikacija proizvoda*, 1.predavanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2015)
29. Henies, P.J., *Thermal Methods of Analysis*. Chapman & Hall, Glasgow, (1995).
30. K. Lukas, LeMarie, P., *Differential Scanning Calorimetry: Fundamental Overview*. Department of Physics, Central Connecticut State University, New Britain (2009).
31. Grgurić, T. H., *Struktura i svojstva materijala*, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2012).
32. Govorčin Bajsić, E., *Karakterizacija i identifikacija proizvoda*, 3.predavanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2015)
33. Leskovic, M., *Dodatci za polimerne materijale i proizvode*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2008).
34. Govorčin Bajsić, E., *Polimerne mješavine*, Skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2012).
35. 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.
36. Židić, P., *Utjecaj morfologije punila na svojstva PVC*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2015).
37. <https://www.aerosil.com/product/aerosil/en/products/hydrophobic-fumed-silica/pages/default.aspx> (pristup: 23.6.2017.).
38. <https://www.aerosil.com/product/aerosil/en/products/hydrophilic-fumed-silica/pages/default.aspx> (pristup: 23.6.2017.).
39. Otsuka, H. Nagasaki, Y., Kataoka K., *Science and Technology of Advanced Materials* **1** (2000) 21–29.

## ŽIVOTOPIS

Ana Peranić [REDACTED] Osnovnu školu Antuna Gustava Matoša završila je u Novalji na otoku Pagu te potom nastavila školovanje u općoj gimnaziji Bartula Kašića u Pagu. Srednju školu završila je 2011. godine. Nakon završene srednje škole upisala je sveučilišni preddiplomski studij Ekoinženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Završni rad *Predviđanje kemijskih vrsta kompjuterskim modeliranjem* izradila je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju pod voditeljstvom dr. sc. Lidije Furač. U rujnu 2015. godine upisala je sveučilišni diplomski studij Ekoinženjerstva.