

# Priprema i karakterizacija PLA/fibroin svile kompozita

---

**Kos, Josip**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:597622>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Josip Kos

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

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

Kandidat **Josip Kos**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 5. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Prof. dr. sc. Igor Sutlović, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (zamjena)

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

Diplomski ispit održat će se dana: 08. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Josip Kos

Priprema i karakterizacija PLA/fibroin svile kompozita

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, FKIT

Zagreb, rujan 2022.

## ZAHVALA

*Zahvaljujem mentorici prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić koja mi je svojom pomoći, stručnim savjetima te ustupljenim materijalima pomogla u izradi ovog diplomskog rada.*

*Također zahvaljujem asistentu mag. ing. cheming. Mariu Mehešu na pomoći pri provođenju eksperimentalnog dijela diplomskog rada.*

*Velika hvala prof. dr. sc. Mireli Leskovic na pomoći i savjetima pri određivanju kontaktnog kuta.*

*Zahvaljujem svim kolegama i prijateljima koji su mi uljepšali studij.*

*Najveća hvala roditeljima i obitelji na beskrajnoj podršci i ljubavi, bez kojih zasigurno ne bih završio ovaj fakultet.*

## SAŽETAK

Polilaktidna kiselina (PLA)/fibroin svile (FS) kompozit je zbog svoje biorazgradivosti i biokompatibilnosti tijekom protekla dva desetljeća primjenjivan u industriji i biomedicini, s naglasnom na tkivnom inženjerstvu. U ovom su radu pripremljeni PLA/FS kompoziti različitih udjela FS-a te je istražen utjecaj FS-a na svojstva PLA. PLA/FS kompoziti pripremljeni su dodatkom različitog udjela FS umješavanjem u laboratorijskoj Brabender gnjetilici. Provedene tehnike za karakterizaciju PLA/FS kompozita su: diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA), dinamičko mehanička analiza (DMA), mjerenje kontaktnog kuta i bubrenje. Rezultati dobiveni DSC tehnikom pokazali su da se dodatkom fibroina svile temperatura taljenja pomiče na niže temperature, dok temperatura kristalizacije raste. Stupanj kristalnosti raste povećanjem udjela FS zbog nukleacijskog učinka FS. Toplinska stabilnost PLA/FS kompozita mjerena u struji dušika i zraka smanjuje se dodatkom fibroina svile. Rezultati dobiveni DMA tehnikom pokazali su da kompoziti s većim udjelom FS-a imaju veći modu pohrane pri 25 °C. Temperatura staklastog prijelaza neznatno je niža u odnosu na čisti PLA. Mjerenjem kontaktnog kuta utvrđeno je da kod kompozita s većim udjelom FS-a dolazi do smanjenja disperznih doprinosa, odnosno dolazi do porasta polarnih doprinosa. Ispitivanjem bubrenja utvrđeno je da su kompoziti s većim udjelom FS-a hidrofilniji.

Ključne riječi: Polilaktidna kiselina (PLA), fibroin svile (FS), kompoziti, tkivno inženjerstvo

## ABSTRACT

Poly(lactic acid) (PLA)/silk fibroin (SF) composite has been used in industry and biomedicine for the past two decades due to its biodegradability and biocompatibility, with an emphasis on tissue engineering. In this work, PLA/SF composites with different content of SF were prepared and the effect of SF on the properties of PLA was investigated. PLA/SF composites were prepared with different weight content of SF via melt mixing in a laboratory Brabender mixer. Techniques used for the characterization of PLA/SF composites are: differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), contact angle measurement and swelling. Results obtained with DSC technique showed that with addition of SF, melting temperature decreases, while crystallization temperature increases. The addition of SF increased the degree of crystallinity because of the nucleation effect of SF. Thermal stability of PLA/SF composites in the nitrogen and air atmosphere decreased with addition of SF. Results obtained with DMA technique showed that composites with a higher SF content have a higher storage modulus at 25 °C. The glass transition temperature is slightly lower compared to the neat PLA. The contact angle measurements confirm that in composites with a higher SF content dispersed contributions decrease while polar contributions increase. The swelling test revealed that composites with a higher SF content are more hydrophilic.

**Key words:** Poly(lactic acid) (PLA), silk fibroin (SF), composites, tissue engineering

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1 BIORAZGRADNJA POLIMERA .....	2
2.2. BIORAZGRADIVI POLIMERI .....	3
2.2.1 POLILAKTID (PLA) .....	4
2.2.2. DOBIVANJE PLA .....	5
2.2.2.1 MLIJEČNA KISELINA .....	5
2.2.2.2. POLI(LAKTIDNA KISELINA) .....	6
2.2.2.2.1. SVOJSTVA POLI(LAKTIDNE KISELINE) .....	7
2.2.3. SVILA .....	8
2.2.3.1. STRUKTURA FIBROINA SVILE .....	8
2.2.3.2. SVOJSTVA FIBROINA SVILE .....	9
2.3. KOMPOZITNI MATERIJALI .....	9
2.3.1. POLIMERNI KOMPOZITNI MATERIJALI .....	10
2.3.1.1. PLA/FS KOMPOZITI .....	11
2.4. BIORAZGRADIVI POLIMERI .....	11
2.4.1. PRIMJENA BIORAZGRADIVIH POLIMERA .....	11
2.4.1.1. TKIVNO INŽENJERSTVO .....	12
2.4.1.2. FARMACIJA .....	14
2.4.1.3. EKOLOGIJA .....	14
2.4.1.4. PAKIRANJE .....	15
2.4.1.5. POLJOPRIVREDA .....	15
3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE .....	16
3.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC) .....	16
3.2. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA (DMA) .....	16
3.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) .....	17
3.4. KONTAKTNI KUT .....	17
4. EKSPERIMENTALNI DIO .....	19
4.1. MATERIJALI .....	19
4.2. PRIPREMA PLA/FIBROIN SVILE KOMPOZITA .....	19
4.2.1. UMJEŠAVANJE U BRABENDER GNJETILICI .....	19
4.2.2. PREŠANJE .....	20



4.3. KARAKTERIZACIJA UZORKA .....	21
4.3.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC) .....	21
4.3.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) .....	22
4.3.3. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA (DMA) .....	23
4.3.4. KONTAKTNI KUT .....	24
4.3.5. BUBRENJE.....	24
5. REZULTATI I RASPRAVA .....	25
5.1. REZULTATI DOBIVENI DIFERENCIJALNOM PRETRAŽNOM KALORIMETRIJOM (DSC) ....	25
5.2. REZULTATI DOBIVENI TERMOGRAVIMETRIJSKOM ANALIZOM (TGA).....	29
5.3. REZULTATI DOBIVENI DINAMIČKO MEHANIČKOM ANALIZOM (DMA) .....	35
5.4. REZULTATI DOBIVENI MJERENJEM KONTAKTNOG KUTA.....	38
5.5. REZULTATI DOBIVENI BUBRENJEM.....	42
6. ZAKLJUČAK.....	44
7. LITERATURA.....	45

## 1. UVOD

Suvremeni svijet zahtjeva održive proizvode koji ne štete okolišu. Iako su proizvodi od plastike održivi, zbog svoje inertnosti mogu izdržati dugo vremena bez ikakve razgradnje. Zbog toga se nagomilavaju u okolišu i uzrokuju veliku štetu. Rješenje takvog problema su biorazgradive sirovine koje se razgrađuju pomoću mikroorganizama.[1]

Najvažniji i najčešće korišteni biorazgradivi polimeri su alifatski poliesteri, kao što su: PLA, PCL, PEO, PHB i PGA. Međutim, kako svaki od njih ima neke nedostatke koji im ograničavaju primjenu, tehnikom umješavanja dobivaju se kompozitni materijali poboljšanih svojstava. Umješavanjem sa drugom biorazgradivom tvari, npr. fibroinom svile, dobivaju se biorazgradivi polimerni kompoziti.[2]

Biorazgradivi polimerni kompoziti, koji se još nazivaju biokompoziti, su prepoznati kao ključan materijal budućnosti zbog toga što se izrađuju na način da zadovolje zahtjeve proizvoda bez štetnog učinka na okoliš. Upotreba biokompozita raste velikom brzinom zbog sve većih zahtjeva za ekološki prihvatljivim proizvodima za svakodnevnu upotrebu. Posebno veliku primjenu pronalaze u medicini, tkivnom inženjerstvu i farmaciji. Biokompoziti se tako mogu koristiti za proizvodnju umjetnih zglobova i tkiva koja se ugrađuju u ljudsko tijelo te kao nosači aktivnih tvari.[3]

U ovom je radu istražen utjecaj dodatka fibroina svile kao punila polilaktidnoj matrici. U Brabender gnjetilici pripremljen je uzorak čistog PLA te su pripremljeni kompozita PLA sa 1, 3, 5 i 7 mas. % FS. Korištene tehnike karakterizacije u ovom radu su diferencijalna pretražna kalorimetrija, dinamičko mehanička analiza i termogravimetrijska analiza. Dodatno su još određeni kontaktni kut i stupanj bubrenje.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1 BIORAZGRADNJA POLIMERA

Biorazgradnja je prirodan proces razgradnje u kojem mikroorganizmi kao što su gljivice, alge ili bakterije koriste organsku tvar, složenu ili jednostavnu, kao izvor hrane za dobivanje energije potrebne za svoje životne procese. Metaboličko, enzimsko, djelovanje mikroorganizma predstavlja primarni mehanizam razgradnje te se zbog uključene biološke aktivnosti ovakav način razgradnje naziva biorazgradnja. Takvim procesima mikroorganizmi smanjuju molekulsku masu organskim tvarima, odnosno polimerima, a zbog enzimskog djelovanja bitno se mijenja njihova kemijska struktura. U biološkim sustavima dolazi do enzimske hidrolize i oksidacije. Enzimi, koji imaju ulogu prirodnih katalizatora, dovode do pucanja polimernih veza, a njihovo djelovanje ovisi o mogućnosti prodiranja u strukturu polimera i iniciranju biokemijske reakcije s kemijski lako reaktivnim skupinama u molekuli polimera.

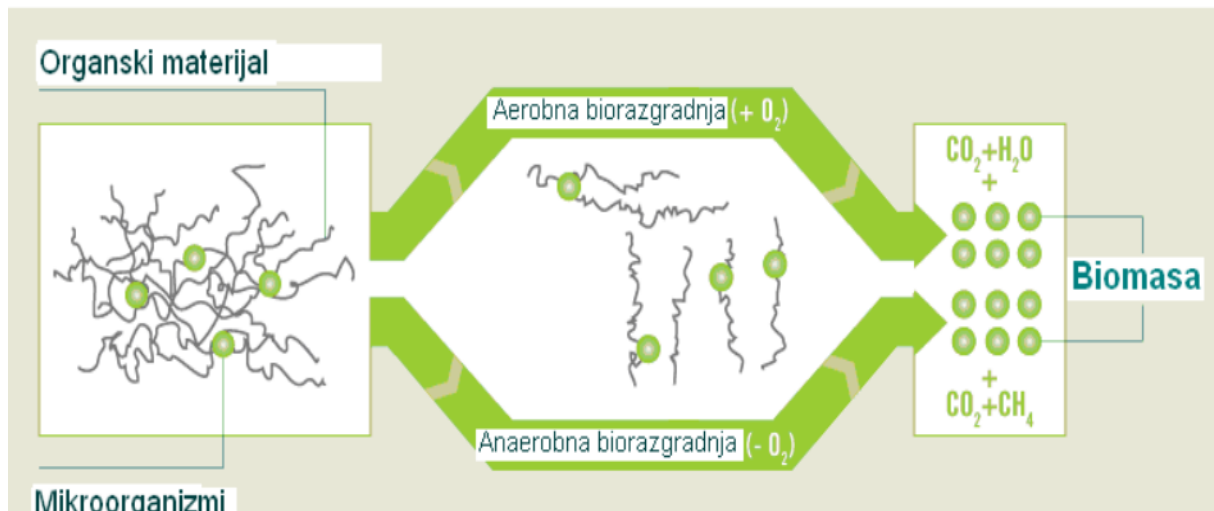
Proces biorazgradnje ovisi o okolišu i svojstvima polimera. Utjecaj okoliša se odnosi na toplinu, svjetlost, vodu, mehaničko naprezanje, kisik i prisutnost enzima. Proces biorazgradnje će također ovisiti i o svojstvima samog polimera kao što su njegova struktura, morfologija, topljivost, kristalnost i molekulska masa.

Biorazgradnja polimera se odvija u dva koraka. Prvo dolazi do depolimerizacije, koju uzrokuju razni čimbenici kao što su svjetlo, mikroorganizmi, kisik, toplina ili voda. U tom koraku dolazi do fragmentacije, obezbojenja te krtosti polimera. Nakon toga, u drugom koraku procesa depolimerizacije, pucanjem polimernih lanaca dolazi do krajnje pretvorbe polimera u manje fragmente.[4]

Zbog svoje veličine polimeri ne mogu proći kroz staničnu membranu te ih mikroorganizmi razgrađuju na manje djelove, odnosno oligomere, oligomere u dimere, dimere u monomere i na kraju monomere pretvaraju u vodu, ugljikov dioksid, metan i biomasu. Voda, ugljikov dioksid i metan, uz zaostalu biomasu, predstavljaju osnovne produkte biorazgradnje.[5]

S obzirom na prisutnost kisika, postoje dva tipa biorazgradnje; aerobna i anaerobna (slika 1). Kada je prisutan kisik, proces se naziva aerobna biorazgradnja gdje uz vodu i biomasu nastaje ugljikov dioksid. Kada nije prisutan kisik, proces se naziva anaerobna biorazgradnja gdje uz vodu i biomasu nastaje metan. U slučaju kada se biomasa ili biorazgradiva tvar pretvara u

vodu, ostatak biomase i plin, kao što su dušikovi spojevi, ugljikov dioksid ili metan, proces se naziva mineralizacija. Mineralizacija se u potpunosti ostvaruje ako je sav ugljik pretvoren u ugljikov dioksid te ako su biomasa i biorazgradiva tvar u potpunosti potrošene.[6]



Slika 1. Aerobna i anaerobna biorazgradnja polimera

## 2.2. BIORAZGRADIVI POLIMERI

Biorazgradivi polimeri su polimeri koji se razgrađuju u bezopasne, jednostavne, plinovite produkte u biološkoj okolini kao što su tlo i voda (oceani, mora i jezera) te ljudskom ili životinjskom organizmu (enzimskom ili neenzimskom hidrolizom). Polimer je biorazgradiv ako se 60 do 90 % polimera razgradi tijekom 60 do 180 dana u navedenim uvjetima.[7]

Biorazgradivi polimeri u odnosu na konvencionalne, nerazgradive polimere predstavljaju veliki potencijal vezano za onečišćenje okoliša. Najveći problem prvenstveno predstavlja kruti otpad koji zahtjeva sve veća i dostupna odlagališta. Biorazgradivi polimeri predstavljaju izvor održivih i obnovljivih sirovina koje imaju prednost nad petrokemijskim izvorima koji za sobom povlače problematiku globalnog zatopljenja uzrokovanu sve većim otpuštanjem ugljikovog dioksida u atmosferu. Većina sintetskih polimera je otporna na biološku razgradnju zbog visokog sadržaja ugljika koji je otporan na djelovanje enzima. Osim toga, hidrofobni karakter sintetskih polimera inhibira aktivnost enzima, a mala površina polimera s njihovom inherentno visokom molekulskom masom dodatno povećava otpornost na djelovanje mikroorganizama.[7]

U usporedbi s polimerima koji nisu biorazgradivi, biorazgradivi polimeri imaju kraće lance, kod kojih su prethodno navedeni utjecaji manje izraženi, pa ih onda mikroorganizmi lakše

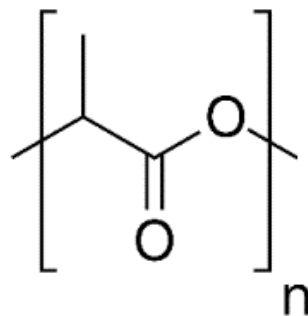
razgrađuju. Važno je da mikroorganizmi do kraja razgrade biorazgradivi polimer jer nerazgrađeni fragmenti imaju toksičan učinak na okoliš i žive organizme u njemu.[7]

Biorazgradivi polimeri prema porijeklu se mogu podijeliti u četiri osnovne skupine: prirodni polimeri tj. biopolimeri (celuloza, škrob, fibroin svile) polimeri kod kojih su monomeri proizvedeni fermentacijom (PLA i PCL), polimeri kod kojih su monomeri proizvedeni iz petrokemikalija (poliester amid, poliester uretan, alifatski homopoliester, alifatsko-aromatski kopoliester) i modificirani prirodni polimeri (celulozni acetat, škrobni acetat).

U posljednja četiri desetljeća u laboratorijima su razvijeni i komercijalizirani biorazgradivi polimeri koji su osmišljeni da biološki degradiraju. Industrija i danas stoji pred izazovom da razvije biorazgradive polimere koji su lako obradivi, imaju dobre performanse i koji su cjenovno konkurentni konvencionalnim polimera.[7]

### 2.2.1 POLILAKTID (PLA)

Polilaktid, poli(laktidna kiselina) ili skraćeno PLA je linearni alifatski termoplastični poliester koji u prirodi može biti semikristalan ili potpuno amorfan (slika 2).[8] PLA je bezbojan polimer s velikom prekidnom čvrstoćom i modulom elastičnosti, a neovisno o stupnju kristalnosti na sobnoj temperaturi je krt.[9] Zbog svoje biorazgradivosti i kompostabilnosti PLA pronalazi široku primjenu te predstavlja alternativu konvencionalnim polimerima, kao što su polietilen (PE), polipropilen (PP), polietilen tereftalat (PET) i polistiren (PS).



**Slika 2.** Struktura poli(laktidne kiseline) (PLA)

## 2.2.2. DOBIVANJE PLA

### 2.2.2.1 MLIJEČNA KISELINA

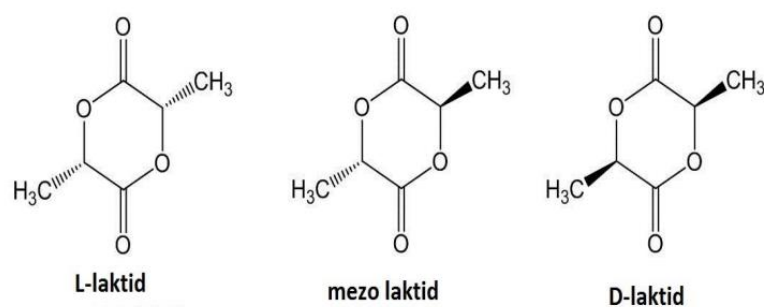
Mliječna kiselina, kao osnovna ponavljajuća jedinica u PLA, organska je kiselina koja se može dobiti kemijskom sintezom ili fermentacijom. Prvi put je izolirana 1881. iz fermentiranog mlijeka. Kao najjednostavnija hidroksilna kiselina, sadrži jedan asimetričan ugljikov atom koji je optički aktivan. Zbog toga postoje dva optička izomera, *L*-mliječna kiselina i *D*-mliječna kiselina. Mliječna kiselina dobivena iz životinjskih mišića je desnorotirajuća mliječna kiselina, dok je druga, mliječna kiselina dobivena fermentacijom, lijevorotirajuća mliječna kiselina. Fermentacija je vrlo specifičan proces jer se dobiva gotovo jedan stereoizomer, odnosno dobiva se oko 99,5 % *L*-izomera i 0,5 % *D*-izomera.[10] Komercijalna mliječna kiselina se uglavnom dobiva fermentacijom šećera bakterijama. Šećeri, *D*-glukoza, korišteni za mliječno kiselinsku fermentaciju uključuju škrob, glukozu, laktozu i maltozu iz kukuruza i krumpira. Proces se provodi tri do pet dana pri niskim pH vrijednostima (oko 5,0) i niskim koncentracijama kisika na temperaturi od oko 40 °C. Međutim, prilikom fermentacije, koncentracija mliječne kiseline raste i reakcija se nastavlja, a kako bi se dobila zadovoljavajuća čistoća mliječne kiseline, produkti se trebaju pročišćavati postupcima ultrafiltracije ili elektrodijalize.[11] Cijena proizvodnje mliječne je za 25 do 55 % manja u usporedbi s načinima proizvodnje iz petrokemijskih sirovina.[10]

Kemijska sinteza se također koristi za industrijsku proizvodnju mliječne kiseline. Postoje tri osnovne kemijske sinteze mliječne kiseline: sinteza iz laktonitrila, akrilonitrila i sinteza propionske kiseline. Kod sinteze iz laktonitrila se laktonitril hidrolizira sumpornim kiselinom. Na taj način se dobiva mliječna kiselina kojoj se potom dodaje etanol radi esterifikacije. Kod sinteze iz akrilonitrila, akrilonitril je hidroliziran sumpornom kiselinom, a hidrolizirani produkt reagira s metanolom kako bi se dobila mliječna kiselina. Korištenjem propionske kiseline kao sirovine, mliječna kiselina se dobiva kloriranjem i hidrolizom nakon čega još slijede esterifikacija, rektifikacija i hidroliza. Samo nekoliko proizvođača koriste ovaj način dobivanja mliječne kiseline zbog skupih sirovina.[11] Osim navedenog, valja napomenuti da kemijski sintetizirana mliječna kiselina, reakcijom acetaldehida s cijanovodikom i hidroliziranjem nastalog laktonitrila, daje racemat (50 % *D* i 50 % *L* izomera).[10]

## 2.2.2.2. POLI(LAKTIDNA KISELINA)

Kako je mliječna kiselina kiralna molekula, moguće je dobiti tri vrste poli(laktidne kiseline): poli-*L*-mliječna kiselina (PLLA), poli-*D*-mliječna kiselina (PDLA) i poli-*D,L*-mliječna kiselina (PDLLA). Postoje tri osnovna načina za dobivanje PLA: kondenzacijska polimerizacija, azeotropna dehidracijska kodenzacija i polimerizacija uz otvaranje prstena laktida.

Iako je cijena kondenzacijske polimerizacije niska, na ovaj način se ne može izravno sintetizirati PLA. Stoga se proizvodnja odvija u dva koraka. Prvi korak je kondenzacija hidroksilnih i karboksilnih skupina pri ekvimolarnim koncentracijama za dobivanje poli(laktidne kiseline) niske molekulske mase, a zatim se dodaju sredstva za povezivanje i esterifikaciju. Kod azeotropne dehidracijske kondenzacije izbjegavaju se sredstva za povezivanje. Mliječna kiselina se najprije destilira pod sniženim tlakom na 130 °C tijekom 2 do 3 h kako bi se uklonila većina kondenzirane vode. U reakciju se dodaju katalizator i difenil eter, a reakcija se zatim provodi još 30 do 40 h na temperaturi od 130 °C.[11] Polimerizacija uz otvaranje prstena laktida industrijski je najčešći način dobivanja PLA . Laktidi mogu biti: *L*(-)-laktid (*S,S*), *D*(+)-laktid (*R,R*) i optički neaktivan mezo-laktid (*R,S*) (slika 3).[10] Ciklički dimer može nastati dehidracijom bez otapala pri blagim uvjetima. Komercijalno izvedive metode za dobivanje i pročišćavanje laktida uključuju kondenzaciju mliječne kiseline na 115 do 179 °C, uklanjanje kondenzirane vode te izdvajanje mezolaktične kiseline i niskomolekulskog polimera rekristalizacijom. Na taj se način dobivaju čisti *L*- ili *D*, *L*-laktidi s visokom molekulskom masom. Nakon dobivanja laktida visoke čistoće, ovisno o katalizatoru, polimerizacija uz otvaranje prstena može biti anionska i kationska. Osim toga, prema istraživanjima, postoji i enzimski polimerizacija koja je ekološki prihvatljivija. Enzimski reakcije zahtijevaju blagu okolinu, a sami enzimi, osim što su jeftini, su zbog visoko specifičnog mehanizma reakcije „lokot i ključ“ učinkoviti.[11]



**Slika 3.** Izomeri laktida

### 2.2.2.2.1. SVOJSTVA POLI(LAKTIDNE KISELINE)

Vrlo važno svojstvo polimera je stupanj kristalnosti gdje je kristalnost pokazatelj količine kristalne faze u polimeru s obzirom na amorfnu. Kristalnost utječe na mnoga svojstva polimera, uključujući tvrdoću, vlačne čvrstoću, krutost i temperaturu taljenja. Kristali PLA mogu rasti u tri strukturna oblika ( $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ ), ovisno o različitim postupcima toplinske ili mehaničke obrade. Omjer *L*- i *D,L*- enantiomera utječe na svojstva PLA, kao što su temperatura taljenja i kristalnost.[12]

PLLA je semikristalan polimer kristalnosti 40 do 50 %, temperature taljenja od 170 do 180 °C i temperature staklastog prijelaza od 55 do 80 °C. S druge strane, PDLA je također semikristalan polimer kristalnosti od 30 do 45 %, temperature taljenja od 120 do 150 °C i temperature staklastog prijelaza od 40 do 50 °C.[13] PLA sa sadržajem PLLA većim od 90 % je obično kristalan, a temperatura taljenja i temperatura staklastog prijelaza se smanjuju uz smanjenje količine PLLA. Polimer više ne kristalizira s dodatkom 15 % mezo-laktida.[14]

Fizikalne karakteristike kao što su gustoća, toplinski kapacitet te mehanička i reološka svojstva PLA ovise o temperaturi staklastog prijelaza. U amorfnom PLA, temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) je jedno od najvažnijih svojstava jer se na njoj i iznad nje događaju drastične promjene u pokretljivosti polimernog lanca. Kod semikristalnog PLA su temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) i temperatura taljenja ( $T_m$ ) važni fizikalni parametri za predviđanje ponašanja materijala.[15] Temperatura staklastog prijelaza za komercijalni PLA homopolimer iznosi od 50 do 60 °C, a temperatura taljenja iznosi od 175 do 185 °C. Temperatura prerade PLA iznosi od 185 do 190 °C, a do toplinske razgradnje dolazi na temperaturama većim od 200 °C. Procijenjena entalpija taljenja za enantiočisti PLA, kristalnosti od 100 %, ( $\Delta H_m^\circ$ ) je 93,7 J g<sup>-1</sup>, dok je entalpija taljenja PLA ( $\Delta H_m$ ) od 142 do 155 J g<sup>-1</sup>. Gustoća PLA varira od 1,21 do 1,43 g cm<sup>-3</sup>. Temperatura taljenja i stupanj kristalnosti ovise o molarnoj masi i čistoći polimera.[15]

PLA ima bolju toplinsku preradu u usporedbi s drugim biopolimere kao što su PCL, PEG i PHA. Zbog bolje toplinske prerade pogodni su za injekcijsko prešanje, ekstruziju i elektroispredanje. S druge strane PLA ima slabu čvrstoću te je to krhak materijal s manje od 10 % istezanja pri prekidu. Iako se vlačna čvrstoća i modul elastičnosti PLA mogu usporediti s PET-om, slaba žilavost ograničava njegovu upotrebu. Modul elastičnosti komercijalnog PLA iznosi od 3000 do 4000 MPa, a vlačna čvrstoća iznosi od 50 do 70 MPa. PLA je hidrofoban



materijal s kontaktnim kutom vode od 60° do 85° što rezultira niskim afinitetom polarnih kapljevina prema površini PLA.[15]

### 2.2.3. SVILA

Svila, poznata u tekstilnoj industriji po svojem sjaju i mehaničkim svojstvima, dobiva se iz prirode od paučnjaka i leptira. Među najpoznatijim, ali i danas komercijalno najviše korištenim kukcima za proizvodnju svile je dudov svilac. Svila predstavlja vlaknaste proteine koji su sintetizirani u specijaliziranim epitelnim stanicama unutar žlijezda leptira ili paučnjaka.[16] Svila se sastoji od proteina fibroina (70 % do 80 %) i sericina (20 % do 30 %). Fibroin svile (FS) je semikristalan protein, dok je sericin amorfan protein. Utvrđeno je da fibroinska vlakna bez sericina pokazuju bolja mehanička svojstva od fibroina obloženog sericinom jer je tada vlačna čvrstoća veća za 50 %, modul elastičnosti za 15 do 17 GPa i deformacija pri kojoj dolazi do loma za oko 19 %. Fibroinska vlakna bez sericina pokazuju bolju biokompatibilnost. Zbog toga se sericin često uklanja iz svile.[17]

#### 2.2.3.1. STRUKTURA FIBROINA SVILE

Fibroin svile (FS) sadrži osamnaest aminokiselina od čega su gotovo 80 % glicin (Gly), alanin (Ala) i serin (Ser). Ponavljajuća sekvenca aminokiselina fibroina svile Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser tvori strukturu antiparalenog  $\beta$ -lista. Poznato je da fibroin svile može imati četiri različite strukture s obzirom na zavojnicu: struktura I, struktura II, struktura III i nasumična struktura. Razlike u strukturama ponajviše utječu na topljivost fibroina svile. Struktura I je dobro topiva u vodi zbog toga što uz  $\beta$ -list ima i  $\alpha$ -heliks. Struktura II je bogata  $\beta$ -listovima te pruža veliku otpornost prema otapanju u vodi. Strukturu III karakterizira trostruka spirala kristalne strukture koja se teško otapa u vodi. Nasumična struktura nastaje u otopinama fibroina svile. Navedene četiri strukture mogu se transformirati jedna u drugu u određenim uvjetima.[18] Strukture I i II su dominantne kristalne strukture fibroina svile, gdje je struktura I metastabilna kristalna struktura koja uključuje vezane molekule vode, a struktura II je najstabilnije stanje zbog jakih vodikovih veza između susjednih peptidnih blokova. Vodikove veze su odgovorne za krutost i vlačnu čvrstoću fibroina svile.[17]

Struktura fibroina svile sastoji se od lakog i teškog lanca međusobno povezanih disulfidom vezom. Teški lanac se sastoji od kristalnih i amornih područja. Kristalne faze se sastoje od međusobno povezanih jedinica glicin-alanin sa serinom i tirozinom, dok se amorfna faza sastoji od aminokiselina kao što je asparaginska kiselina. Kristalna faza je bogata hidrofobnim

strukturama koje tvore  $\beta$ -listovi (pružaju visoku mehaničku čvrstoću i žilavost) povezane malim hidrofiličnim segmentima.[19]

### 2.2.3.2. SVOJSTVA FIBROINA SVILE

Fibroin svile ima izvanredna mehanička svojstva, među kojima su istezanje pri prekidu od 4 do 26 %, vlačna čvrstoća od 300 do 740 MPa i žilavost od 70 do 78 MJ m<sup>-3</sup>. Fibroin svile je od velikog značaja jer ima bolja svojstva u usporedbi s ostalim prirodnim materijalima kao što su vuna, resilin, elastin i pamuk.[17] Nadalje, temperatura staklastog prijelaza fibroina svile iznosi oko 178 °C[20], dok temperatura toplinske razgradnje iznosi oko 265 °C uz jedan prethodni egzotermni prijelaz na temperaturi od 220 °C. Zbog afiniteta fibroina svile prema vlazi dolazi do promjene temperature staklastog prijelaza, odnosno s povećanjem udjela vlage, temperatura staklastog prijelaza se smanjuje.[21]

Fibroin svile poznat je kao biološki inertan, biokompatibilan prirodni polimer. Kako fibroin svile, u *in vivo* uvjetima, nakon dva mjeseca zadržava više od 50 % svojih mehaničkih svojstava, definira ga se kao nerazgradivi biomaterijal. No s druge strane, fibroin svile je osjetljiv na proteolitičku razgradnju kroz duži vremenski period. Shodno tome će prema literaturi[22] fibroin svile izgubiti većinu mehaničkih svojstava unutar jedne godine u *in vivo* uvjetima. Zbog mogućnosti da ga se upotrijebi u različitim oblicima kao što su vlakna, čestice, filmovi, hidrogelovi ili materijali za 3D ispis, fibroin svile pronalazi primjenu u medicini, elektronici, optici i u sustavima za filtraciju. Posebno treba napomenuti tkivno inženjerstvo u kojem se fibroin svile koristi za šavove, ortopedске implantate pa do obloga za saniranje opekotina.[16]

### 2.3. KOMPOZITNI MATERIJALI

Kompozitni materijali ili kompoziti su heterogeni materijali koji se dobivaju umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s ciljem dobivanja materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. U usporedbi sa uobičajenim polimernim materijalima, kompozitni materijali pokazuju bolja mehanička svojstva, imaju dulji vijek trajanja, lakši su i jeftiniji, otporniji na koroziju te su lakši za održavanje. Kompozit će kao kombinacija dvaju ili više različitih materijala imati bolju tvrdoću, čvrstoću, kemijsku postojanost, električnu ili toplinsku vodljivost, krutost i težinu te će se bolje ponašati pri visokim temperaturama.[23]

Kako su kompoziti višefazni materijali, oni se sastoje od kontinuirane faze i diskontinuirane (dispergirane) faze. Kod kompozita se kontinuirana faza naziva matrica i ona okružuje dispergiranu fazu koju čini punilo, odnosno ojačavalo. Osim što matrica štiti punilo od vanjskih uvjeta, ona ih povezuje te im prenosi vanjsko naprezanje. Matrica posjeduje sva željena kemijska, procesna i fizikalna svojstva, a njeno najvažnije svojstvo je duktilnost. S druge strane, uloga punila je poboljšanje otpornosti prema pucanju, vlačne čvrstoće i otpornosti prema puzanju, a mora osigurati i otpornost na trošenje, čvrstoću te krutost. Također, svojstva kompozita ovise i o jačini veza između matrice i punila te o njihovoj prirodi, volumnom udjelu i raspodjeli.[23]

Kompoziti se s obzirom na matricu mogu podijeliti na polimerne, keramičke i metalne. Nadalje, s obzirom na vrstu punila, kompozite je moguće podijeliti na kompozite ojačane česticama, kompozite ojačane vlaknima i slojevite kompozite. Kombinacijom ovih matrica s različitim punilima mogu nastati metalno-metalni, metalno-keramički, metalno-polimerni, keramičko-polimerni, keramičko-keramički, polimerno-polimerni i polimerno-metalni kompoziti.[23]

### 2.3.1. POLIMERNI KOMPOZITNI MATERIJALI

Polimerni kompozitni materijali su najrasprostranjenija korištena vrsta kompozita zbog svojih svojstava i mogućnosti da zamjenjuju već poznate konstrukcijske materijale. Ono što također utječe na njihovu rasprostranjenost je niska cijena, relativno dobra čvrstoća i tvrdoća te niska gustoća. S druge strane, najveći nedostaci polimernih kompozitnih materijala su visoki koeficijent toplinske ekspanzije te niska toplinska otpornost. Valja napomenuti da svojstva matrice polimernog kompozita odgovaraju svojstvima samog polimera koji se u te svrhe koristi.[24]

Matrice mogu biti izrađene od termoplasta, termoseta, elastomera te njihovih mješavina. Za termoplastične polimere, koji po strukturi mogu biti semikristalni i amorfni, su karakteristične slabe intermolekulske veze. Pod utjecajem tlaka i temperature ih je moguće preoblikovati. S druge strane, duromere ili termosete koji imaju umreženu strukturu nije moguće preoblikovati jednom kada se umreže.[24]

Punila u matrici utječu na konačna svojstva kompozita zbog toga što mogu biti raznih oblika (čestice, vlakna, pločice ili laminati) te mogu biti različito orijentirani u prostoru. Tako se

njihovim dodatkom poboljšavaju svojstva polimera te smanjuje cijena polimernog materijala.[24]

Svoju primjenu nalaze u brodogradnji, biomedicini, zrakoplovnoj industriji, automobilskoj industriji, vojnoj industriji te u elektrotehnici i elektronici.[25]

### **2.3.1.1. PLA/FS KOMPOZITI**

Novija istraživanja pokazuju da bi PLA/FS kompoziti mogli biti savršeni kandidati za rješavanje nekih od izazovnih problema u biomedicinskoj i tekstilnoj industriji. U biomedicini se ovakvi kompoziti predlažu za razvoj trodimenzionalnih struktura zbog poboljšanja čvrstoće na savijanje, tvrdoće, biorazgradnje i antibakterijskih svojstava. Istraživanja u tekstilnoj industriji ukazuju na to da su ovakvi kompoziti, odnosno mješovite tkanine uz istu estetiku, izloženi boljoj nosivosti, otpornosti na guljenje i boljoj propusnosti za zrak u usporedbi s čistom svilom. Bez sumnje, PLA/FS kompoziti su održivi, biorazgradivi materijali s velikim izgledima i potencijalima da zamjene ili smanje upotrebu drugih komercijalnih materijala.[26]

## **2.4. BIORAZGRADIVI POLIMERI**

Tijekom protekla dva desetljeća biorazgradivi polimeri naširoko pronalaze primjenu u svakodnevnom životu. Njihova primjena se može podijeliti u dvije glavne skupine: biomedicinska primjena i ekološka primjena. Svoju primjenu u tim područjima pronalaze zbog svoje biokompatibilnosti te niske toksičnosti.[27]

### **2.4.1. PRIMJENA BIORAZGRADIVIH POLIMERA**

Biomaterijali se koriste u biološkim sustavima na određeno vrijeme, a u te svrhe se mogu koristiti biorazgradivi polimeri. Još se nazivaju i biokompatibilni materijali. Primjena biorazgradivih polimera u biomedicinske svrhe pridonosi medicinskoj skrbi pacijenta.[28]

Najčešće se koriste u kirurgiji (npr. šav i ljepilo) koja kroz šivanje predstavlja najveću i najdužu povijest upotrebe biorazgradivih polimera (slika 4). Među prvima su se koristila kolagenska vlakna dobivena iz životinjskih crijeva. Komercijalni polimeri koji se danas koriste u te svrhe uključuju poliglikolide među kojima je najzastupljeniji glikolid-*L*-laktid (90 : 10) kopolimer.



**Slika 4.** Bioragrađeni šav na koži

Sljedeći najzastupljeniji biorazgradivi polimeri korišteni u kirurgiji služe za homeostazu i adheziju tkiva, a to su proizvodi gelaste strukture. Odmah nakon primjene gela na oštećeno tkivo ili šivanja dolazi do zaustavljanja krvarenja, zatvaranje rupe ili lijepljenja dva odvojena tkiva. Kako gel i šavovi više nisu potrebni nakon zacjeljenja tretiranog tkiva, oni se razgrađuju i apsorbiraju u tijelo. Za njihovu pripremu danas se najviše koriste fibroin svile, fibrinogen, cijanoakrilati te smjesa rezorcinola i formaldehida. Osim u kirurgiji, biomaterijali se koriste i za proizvode za jednokratnu upotrebu (npr. šprica, vrećice za krv i katetere). Ovi se materijali dosta razlikuju od ostalih nemedicinskih, komercijalnih proizvoda. Najveća razlika je u tome što se industrijska proizvodnja i prodaju ovakvih materijala strogo regulira od državnih aparata. Minimalni zahtjevi koji se moraju zadovoljiti uključuju netoksičnost, sterilnost i učinkovitost. Biokompatibilnost ovakvih materijala je poželjna, ali nije neophodna jer se oni dugoročno ne zadržavaju u ljudskom organizmu. Još jedan razlog zbog kojeg biorazgradivi polimeri privlače pozornost u primjeni je odbojnost prema nošenju stranog materijala u tijelu, kao trajnog implantata, koji može povećati rizik od infekcija.[28]

#### 2.4.1.1. TKIVNO INŽENJERSTVO

Pojam tkivno inženjerstvo definira se kao primjena principa i metoda inženjerstva i znanosti o životu prema temeljnom razumijevanju odnosa struktura-funkcija u normalnim i patološkim tkivima sisavaca te razvoj bioloških nadomjestaka za popravak ili regeneraciju funkcije tkiva ili organa (slika 5).[29] Gubitak tkiva ili zatajenje organa, kao posljedica ozljede ili bolesti, predstavlja veliki zdravstveni problem u svijetu ponajviše zbog toga što je transplantacija tkiva ili organa kod ovakvih bolesnika ograničena kompatibilnošću donora.

Do pojave tkivnog inženjerstva jedino rješenje kod ovakvih pacijenata su bili mehanički uređaji ili umjetne proteze koji nisu popravljali funkciju tkiva ili organa i nisu bili namijenjeni za integraciju u tkivo. Dodatno, mehanički uređaji ili umjetne proteze se troše nakon dugotrajne implantacije te mogu izazvati upalni odgovor u domaćinu. Neki od proizvoda tkivnog inženjerstva su umjetna koža, kardiovaskularna tkiva kao što su srčani zalisci i krvne žile te umjetni mjehur.[30]



**Slika 5.** Trodimenzionalna struktura u tkivnom inženjerstvu

Da bi došlo do transplantacije tkiva, stanice se prvo trebaju uzgojiti. Jednom kada se izoliraju iz ljudskog organizma, nanose se na dvodimenzionalne nosače ili na trodimenzionalni porozni nosač (eng. *scaffold*) koji se danas sve češće proizvode od biorazgradivih materijala.[31] Trodimenzionalni nosači i stanice moraju biti biokompatibilni kako bi moglo nastati novo tkivo, odnosno kako bi se stanice mogle razvijati, povezivati, umrežavati i migrirati.[32] Na nosače trodimenzionalne strukture se uz stanice nasađuju i proteini, odnosno faktori rasta. Takve strukture predstavljaju kostur, odnosno predložak za stvaranje novog tkiva. Kako s vremenom dolazi do biorazgradnje trodimenzionalnih nosača, na njihovo mjesto dolazi izvanstanična matrica koja nastaje kao posljedica diferencijacije stanica i koja predstavlja materijal biološkog podrijetla za stvaranje novog tkiva.[33] Biorazgradivi polimeri koji se koriste za izradu nosača trodimenzionalne strukture su osim PLA, fibroin svile, kolagen, glikolid-laktid kopolimer te umreženi polisaharidi.[28] PLA i fibroin svile, ali i njihovi kompoziti,

se kao biomaterijali u području tkivnog inženjerstva već koriste kod regeneracije tkiva prednjeg križnog ligamenta, tkiva hrskavice, rožnice, kostiju i tetiva.

#### **2.4.1.2. FARMACIJA**

Općenito, za održavanje stalne koncentracije lijeka bilo u plazmi ili u ciljnom tkivu, brzina otpuštanja lijeka treba biti jednaka brzini kojom on nestaje. Sve dok je koncentracija lijeka iznad minimalne terapijske razine, moguće je dobiti farmakološki odgovor. Ako dođe do predoziranja moguća je pojava nuspojava. Za održavanje terapijske razine tijekom određenog vremena te kako bi se poboljšala sigurnost i minimizirale nuspojave lijeka, primjenjuju se lijekovi s produženim ili kontroliranim otpuštanjem.[34]

Biorazgradivi polimeri su široko korišteni kao nosači lijekova za sustave s kontroliranim oslobađanjem lijeka. Biorazgradivi polimeri kontinuirano oslobađaju lijek tijekom svoje biorazgradnje te se na taj način ostvaruje potpuna apsorpcija lijeka bez zaostale tvari u organizmu. Stupanj oslobađanja aktivnih tvari može se kontrolirati brojnim čimbenicima, kao što su kinetika biorazgradnje polimera, fizikalno-kemijska svojstva polimera i aktivnih tvari te termodinamička kompatibilnost polimera i aktivnih tvari. Biorazgradivi polimeri se koriste kao čestice (npr. mikrosfere, mikrokapsule i nanočestice) na kojima su vezane aktivne tvari, bez obzira na njihovu molekulsku masu i topljivost u vodi, te se na taj način koriste.[35] Ovakav način liječenja je pogodan za onkološke bolesnike te za one u psihozi. Biorazgradivi polimeri koji se koriste u te svrhe su poliesteri, poli(orto esteri), polianhidridi, polifosfazeni i polisaharidi. Razlog zbog kojeg PLA pronalazi primjenu u ove svrhe je taj što se može lako otopiti u izvanstaničnom okruženju.[36]

#### **2.4.1.3. EKOLOGIJA**

Trenutna globalna potrošnja plastike je veća od 200 milijuna tona, s godišnjim rastom od približno 5 %. Ova činjenica ukazuje na to koliko je industrija plastike ovisna o sirovoj nafti, a posljedično kako povećanje cijene sirove nafte i prirodnog plina može imati ekonomski utjecaj na tržište plastikom.[37] Povećana upotreba plastike koja nije biorazgradiva dovodi do ozbiljnih ekoloških problema. Iako je njihovu potpunu zamjenu s ekološki prihvatljivim polimerima nemoguće postići, zelenija budućnost bi se mogla osigurati upotrebom biorazgradivih polimera za ambalažu, odnosno pakiranja, te u poljoprivredi.[38]

#### 2.4.1.4. PAKIRANJE

Biorazgradivi polimeri našli su svoju primjenu kao ambalažni materijali zbog svojstava kao što su niska temperatura taljenja te propusnost zraka. Ovisno o zahtjevima konačnog proizvoda, koriste se biorazgradivi polimeri različitih svojstava. Tako se npr. zbog svojstva propusnosti kisika i vodene pare, vreće za pokošenu travu proizvode od PLA. Osim za travu koristi se i za kompostabilna pakiranja. Nadalje, folije škroba se koriste za pakiranje hrane zbog svojih dobrih mehaničkih i optičkih svojstava. Mana ovakvih folija je njihova propusnost vode pa se koriste mješavine različitih biorazgradivih polimera kako bi se dobila zadovoljavajuća svojstva.[39]

#### 2.4.1.5. POLJOPRIVREDA

Malč folije igraju važnu ulogu u poljoprivredi zbog toga što zadržavaju vlagu i toplinu u tlu te sprječavaju rast korova. Po završetku sezone one se uklanjaju iz tla, ali zbog neopreznosti nerijetko veliki dijelovi malč folije zaostaju u tlu. Kako bi se spriječile toksične posljedice zaostalih folija, koje su uglavnom od polietilena, javio se trend korištenja biorazgradivih malč folija koje čine PBAT, PLA ili materijali od škroba. U tom slučaju, na kraju sezone, malč folije ne predstavljaju ekološki problem ako zaostanu u zemlji.[40]

Biorazgradivi polimeri mogu se koristiti za kontrolirano oslobađanje pesticida i drugih aktivnih sastojaka u tlo. Idealan pesticid održava prikladnu razinu aktivnih sastojaka u tlu kako bi se suzbile štetočine, a očuvao okoliš. Kako bi se takav proizvod dobio, pesticid se inkapsulira u polimernu matricu. Kao polimerne matrice mogu se koristiti PLA, PCL te celuloza. Kontinuiranom biorazgradnjom ovih materijala polimer polako nestaje, a pesticid se ispušta. Osim što je ovaj postupak ekološki prihvatljiv, prihvatljiv je i s ekonomskog aspekta jer se razgrađuje ili ispari manje pesticida.[41]



### 3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

#### 3.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je toplinska tehnika koja mjeri razliku toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala (prazna Al posudica). Ovom tehnikom se u funkciji vremena ili temperature mjeri primljena, apsorbirana (endotermna) ili otpuštena (egzotermna) toplinska energija, odnosno mjeri se toplinski tok u funkciji vremena i temperature. Sve promjene uključuju apsorpciju ili otpuštanje topline. Na taj se način mogu dobiti kvantitativne i kvalitativne informacije o fizikalnim i kemijskim promjenama nastalim u materijalu djelovanjem topline. Mjerenje se odvija u kontroliranoj atmosferi dušika ili zraka pri linearnom temperaturom programu zagrijavanja i hlađenja. U grafičkom prikazu rezultata DSC tehnike, površina ispod krivulje, odnosno pika jednaka je otpuštenoj ili apsorbiranoj energiji. Ovom tehnikom je moguće odrediti temperaturu staklastog prijelaza (staklište)  $T_g$ , temperaturu taljenja (talište)  $T_m$ , temperaturu kristalizacije (kristalište)  $T_c$ , toplinu kristalizacije, toplinu taljenja i postotak kristalnosti.[42]

#### 3.2. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA (DMA)

Dinamičko mehanička analiza je tehnika u kojoj se na temelju cikličkih deformacija uzorka može dobiti uvid u reološko ponašanje krutih polimernih materijala te dinamičko-mehaničko ponašanje materijala. Polimerni materijali, kao viskoelastični materijali kojima je elastična komponenta odgovorna za krutost i viskozna komponenta za elastičnost, podvrgnuti sinusoidalnom opterećenju imaju zaostatak deformacije za naprezanjem. To je posljedica prestrukturiranja i relaksacijskih procesa u materijalu. Kod DMA se deformacija i naprezanje mijenjaju sinusoidalno s vremenom. Brzina deformacije definirana je frekvencijom (broj ciklusa po sekundi) ili kutnom frekvencijom. Određivanje dinamičko mehaničkih svojstava materijala bazira se na mjerenju odziva (deformacije) materijala na primijenjeno cikličko naprezanje. Dinamičko mehanički analizator primjenjuje naprezanje (silu) ili deformaciju (pomak) na uzorku i mjeri deformaciju, tj. naprezanje. Najčešći eksperiment je grijanje uzoraka pri linearnoj brzini zagrijavanja, te omogućuje oscilacijsku deformaciju na uzorku (obično 1 Hz). Kada se na polimerni materijal primjeni cikličko (sinusoidalno) naprezanje pri odgovarajućoj frekvenciji, u trenutku kad se frekvencija naprezanja i frekvencija kinetičkih jedinica poklope, brzina gibanja kinetičke jedinice raste što se očituje pojavom pika na DMA relaksacijskoj krivulji. Rezultati DMA je dinamičko mehanički spektar koji prikazuje primarne

viskoelastične funkcije: modul pohrane ( $E'$ ), modul gubitka ( $E''$ ) i kut faznog pomaka ( $\tan\delta$ ). Komponenta naprezanja koja je u fazi s deformacijom naziva se modul pohrane ( $E'$ ) i vezana je za elastičnu komponentu. Komponenta naprezanja, vezana za viskoznu komponentu naziva se modul gubitka ( $E''$ ) i ona je proporcionalna izgubljenoj mehaničkoj energiji, odnosno energiji koja se pri deformaciji zbog unutrašnjeg trenja u materijalu pretvara u toplinu. Kut faznog pomaka ( $\tan\delta$ ) predstavlja energiju utrošenu na svladavanje trenja unutar kinetičkih jedinica, a definiran je omjerom modula gubitka i modula pohrane.[43]

### 3.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrijska analiza je tehnika kojom se mjeri količina i brzina promjene mase uzorka kao funkcija temperature i/ili vremena u kontroliranoj atmosferi. Analizu je moguće provoditi pri izoternim i neizoternim uvjetima. Kod izoternog mjerenja je prisutna stalna temperatura pri kojoj se prate promjene u vremenu, dok se kod neizoternog mjerenja uzorak zagrijava stalnom brzinom do konačne temperature. Do promjene mase može doći zbog gubitka ili porasta mase jer kada se tvar zagrijava dolazi do fizikalno - kemijskih promjena ispitivanog uzorka. Fizikalne promjene uključuju fazne promjene poput taljenja, isparavanja, kristalizacije, prijelaza između kristalnih struktura, promjene mikrostrukture u metalnim legurama i polimerima, promjene volumena i promjene mehaničkog ponašanja, a kemijske promjene uključuju reakcije nastajanja novih produkata; oksidaciju, koroziju, razgradnju, dehidraciju i kemisorpciju. Termogravimetrijski analizator sastoji se od grijaćeg prostora (unutar kojeg je smješten nosač uzorka) te optičkog senzora i pretvarača. Promjena mase uzorka uzrokuje pomak nosača uzorka koji se bilježi putem optičkog senzora, te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu. Analiza se može provoditi u struji zraka ili dušika. Signal se očitava na termogravimetrijskoj krivulji, odnosno termogramu. Iz termograma se može očitati temperatura početka razgradnje, temperatura kraja razgradnje, temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, gubitak mase u pojedinom stupnju razgradnje, temperaturni interval razgradnje, ukupnu promjenu mase, ostatak nakon razgradnje.[44]

### 3.4. KONTAKTNI KUT

Goniometrija je znanost koja se bavi određivanjem i mjerenjem kutova, a uređaj pomoću kojeg se oni određuju je goniometar. Kontakti kut predstavlja kvantitativnu mjeru kvašenja krutina kapljevinom. Kako bi se procijenila svojstva međupovršine u višefaznim sustavima,

potrebno je poznavati karakteristike površine, što zahtjeva poznavanje slobodne energije površine pojedinih komponenata sustava. Slobodna energija površine krutih uzoraka može se odrediti mjerenjem kvašenja, metodom kontaktnog kuta s kapljevina različite polarosti. Kontaktnim kutom se definira kvaliteta kojom kapljevina kvasi čvrstu podlogu, a određuje se povlačenjem tangente s ruba kapi na mjesto u kojem su kapljevita, plinovita i čvrsta faza u kontaktu. Pomoću kontaktnog kuta se određuju slobodna površinska energija i površinska napetost. Za proračun komponenata slobodne energije površine mogu se koristiti različiti pristupi. Owens Wendt predstavlja model geometrijske sredine, a Wu model harmonijske sredine i oni su najzastupljeniji. Kiselo-bazni model koji su razvili van Oss, Good i Chandbury predstavlja noviji pristup proračunavanja slobodne energije površine. Goniometar je povezan sa softverom koji omogućuje izračunavanje slobodne energije površine krutine s fotografija, a opremljen je kamerom visoke kvalitete koja omogućuje snimanje uzoraka. Uzorci za snimanje se na podlogu doziraju elektronički.[45]

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

Karakterizacija PLA/FS kompozita provedena je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. PLA/FS kompozit je pripremljen umješavanjem u Brabender gnjetilici, s tim da je FS prethodno osušen, a zatim su kompoziti prešani na hidrauličkoj preši. Pripremljeni kompozit ali i čisti PLA je zatim karakteriziran, a tehnike karakterizacije koje su korištene u ovom radu su: diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA), dinamičko mehanička analiza (DMA), mjerenje kontaktnog kuta i bubrenje.

### 4.1. MATERIJALI

U ovom radu korištena je polilaktid (PLA) pod nazivom Luminy® L175 proizvođača Total Energies Corbion. Prema dokumentaciji proizvođača o proizvodu talište iznosi 175 °C, indeks tečenja taline iznosi 8 g 10 min<sup>-1</sup>, staklište 60 °C i gustoća 1,24 g cm<sup>-3</sup>. Izgled PLA odgovara bijelim kristalnim kuglicama. Korišten je i fibroin svile (FS) proizvođača Huzhou Xintiansi Bio-tech Co, Ltd, Kina.

### 4.2. PRIPREMA PLA/FIBROIN SVILE KOMPOZITA

#### 4.2.1. UMJEŠAVANJE U BRABENDER GNJETILICI

Brabender gnjetilica je uređaj za preradu polimernih materijala. Brabender gnjetilica sastoji se od dvije povezane komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnom smjeru s uskim međuprostorom uz stijenku, a stijenke i valjci se zagrijevaju pomoću grijača (slika 6). Nakon umiješavanja smjesa se uklanja iz komore i reže na manje dijelove koji se skladište. Kod Brabender gnjetilice važni parametri su temperatura, brzina i vrijeme umješavanja. Temperatura ne smije biti puno više od temperature taljenja materijala, jer može doći do toplinske razgradnje.[46]



**Slika 6.** Brabender gnjetilica

Prije umješavanja u Brabender gnjetilici, FS je sušen kako bi mu se smanjio udio vlage koji bi mogao utjecati na rezultate karakterizacije. FS je sušen na 108 °C. Udio PLA i FS od kojih su napravljeni kompoziti dani su u tablici 1.

**Tablica 1.** Sastav PLA / FS kompozitima umješanih u Brabender gnjetalici

UZORAK	$m_{PLA}/g$	$m_{FS}/g$	$w_{PLA}/mas. \%$	$w_{FS}/mas. \%$
PLA	40,0	0,0	100,0	0,0
PLA+FS 1%	39,6	0,4	99,0	1,0
PLA+FS 3%	38,8	1,2	97,0	3,0
PLA+FS 5%	38,0	2,0	95,0	5,0
PLA+FS 7%	37,2	2,8	93,0	7,0

U Brabender gnjetilicu zagrijanu na 190 °C prvo je dodan PLA. Dodavanjem PLA u obrocima, temperatura pada na 186 °C i na njoj se održava cijelo vrijeme. FS je dodan u trenutku kada više nema kuglica, odnosno kada je sav PLA rastaljen. Svi uzorci su umješavani 4 min na 186 °C, s tim da je prve 2 min uzorak umješavan pri 45 o min<sup>-1</sup>, a druge 2 min pri 60 o min<sup>-1</sup>. Nakon 4 min su uzorci brzo izvađeni iz Brabender gnjetilice i preneseni na teflonsku podlogu na kojoj su razvučeni na što tanju površinu iz koje su izrezani komadi. Ohlađeni komadi kompozita i čistog PLA su korišteni za daljnju obradu, odnosno preoblikovanje pomoću preše.

#### 4.2.2. PREŠANJE

Preša je uređaj pomoću kojeg se oblikuju materijali primjenom velikih sila na materijal. Hidraulična preša Fontune Holland, korištena u ovom radu, sastoji se od dvije pomične metalne ploče opremljene sustavom za zagrijavanje i hlađenje (slika 7). U metalni kalup ,na posebnoj metalnoj ploči prekrivenoj sa teflonskom folijom, dimenzija 10 cm × 10 cm × 0,1 cm stavljani su ohlađeni komadići PLA/FS kompozita. Komadići kompozita u kalupu nisu vagani, već posloženi tako da ispunjavaju čitavi kalup. Na posložene komade kompozita u kalupu je stavljena još jedna teflonska folija kako bi se oni zaštitili od sljepljivanja sa vrućim pločama preše, prilikom njihova kontakta. Komadići kompozita prešani su 5 min na 185 °C. Potrebno je napomenuti da su komadići kompozita 1 min držani u preši bez djelovanja sile, kako bi se rastalili. Nakon 5 minuta je uključeno hlađenje, odnosno pušten je protok vode

kroz prešu kako bi se kompoziti ohladili. Kompoziti su hlađeni do temperature od 40 °C nakon čega su izvađeni iz preše. Nakon što su pločice kompozita dimenzija 10 cm × 10 cm × 0,1 cm izvađene iz kalupa, rezani su pomoću skalpela na dimenzije 10 cm × 1 cm × 0,1 cm. Dobivene epruvete kompozita su korištene za daljnju karakterizaciju.



**Slika 7.** Hidraulična preša Fortune Holland

## 4.3. KARAKTERIZACIJA UZORKA

### 4.3.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Za određivanje staklišta ( $T_g$ ), tališta ( $T_m$ ), kristališta ( $T_c$ ) i stupanja kristalnosti ( $X_c$ ) pripremljenih kompozita korišten je modulacijski diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup> (slika 8). Uzorci mase od 9,8 mg do 10,2 mg mjereni su u struji dušika uz brzinu zagrijavanja/hlađenja od 10 °C/min. Provedena je slijedeća metoda:

- hlađenje od 25 °C do 0°C
- 5 minuta na 0 °C
- zagrijavanje od 0 °C do 200°C
- 5 minuta na 200 °C
- hlađenja od 200 °C do 0°C
- zagrijavanje od 0 °C do 200 °C

- hlađenja od 200 °C do 25 °C .

Stupanj kristalnosti je izračunat je preko jednadžbe (1) gdje je  $\chi_c$  stupanj kristalnosti,  $\Delta H_m^{100}$  standardna vrijednost entalpije taljenja za 100 % kristaliničan polimer,  $\Delta H_m^0$  entalpija taljenja očitana iz termograma i  $w(FS)$  maseni udio FS-a u kompozitu. Entalpija taljenja potpuno kristaliničnog PLA iznosi 93,7 J g<sup>-1</sup>. Prvim ciklusom zagrijavanja se nastojala izbrisati toplinska povijest pripreme materijala.



**Slika 8.** Modulacijski diferencijalni pretražni kalorimetar (MDSC), Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup>

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m^{100}}{\Delta H_m^0 \cdot w(FS)} \cdot 100\% \quad (1)$$

#### 4.3.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrijska analiza je provedena kako bi se odredila toplinska stabilnost uzoraka. Korišten je TGA analizator Q500 proizvođača TA Instruments (slika 9). Kompoziti mase 10 mg analizirani su u struji zraka i u striju dušika pri protocima od 60 mL min<sup>-1</sup>. Kompoziti su zagrijavani brzinom od 10°C min<sup>-1</sup> u temperaturnom području od 25 °C do 600 °C.



**Slika 9.** Temogravimetrijski analizator Q 500, TA instruments

#### 4.3.3. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA (DMA)

Dinamičko mehanički analizator DMA 983 proizvođača TA instruments (slika 10), korišten je za mjerenje primarnih viskoelastičnih funkcija: modula pohrane ( $E'$ ), modula gubitka ( $E''$ ) i tangensa kuta faznog pomaka ( $\tan\delta$ ). Mjerenja su provedena na konstantnoj frekvenciji od 1 Hz uz amplitudu od 0,4 mm. Analiza je provedena uz brzinu zagrijavanja od  $3\text{ °C min}^{-1}$  u temperaturnom području od  $-20\text{ °C}$  do  $150\text{ °C}$ . Korištene dimenzije kompozita su  $25,73\text{ mm} \times 9,90\text{ mm} \times 0,99\text{ mm}$ . Tekući dušik korišten je za hlađenje na niske temperature.



**Slika 10.** Dinamičko-mehanički analizator (DMA), TA Instruments DMA 983



#### 4.3.4. KONTAKTNI KUT

Za određivanje kontaktnog kuta metodom viseće kapi je korišten goniometar DataPhysics OCA 20 proizvođača Instruments GmbH (slika 11). Kompoziti su kvašeni s kapljicama vode i dijodometana volumena 2,000  $\mu\text{L}$ . Kontaktni kut je mjerjen 10 sekundi nakon što je kapljevina nanescena na površinu materijala, zbog uspostavljanja ravnoteže.



**Slika 11.** Goniometar DataPhysics OCA 20, Instruments GmbH

#### 4.3.5. BUBRENJE

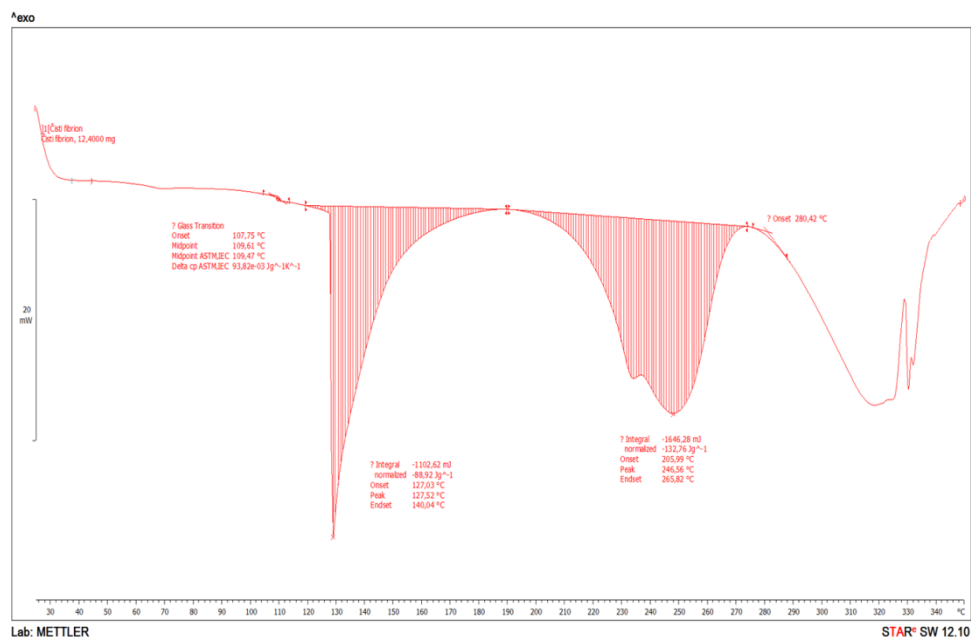
Bubrenje, kao proces interakcije polimera i otapala, nerijetko dovodi do razaranja materijala. Kako bi se taj neželjeni proces izbjegao, bubrenjem se određuje stupanj bubrenja koji daje uvid u promjenu mase ili volumena polimera, s obzirom na početnu masu ili volumen polimera, tijekom vremena u kontaktu s otapalom. Bubrenje uzorka je provedeno u vodi. Uzorci dimenzija 2 cm  $\times$  1 cm  $\times$  0,1 cm stavljeni su u 50 mL vode i praćeno je njihovo bubrenje. Uzorci su vađeni nakon 24 h, 48 h, 96 h i 168 h, lagano obrisani papirnatim ubrusom i vagani na analitičkoj vagi. Stupanj bubrenja  $\alpha$  za kompozite određen je jednadžbom (2) gdje je  $\alpha$  stupanj bubrenja,  $m_0$  početna masa kompozita i  $m$  masa kompozita nakon određenog vremena.

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

## 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1. REZULTATI DOBIVENI DIFERENCIJALNOM PRETRAŽNOM KALORIMETRIJOM (DSC)

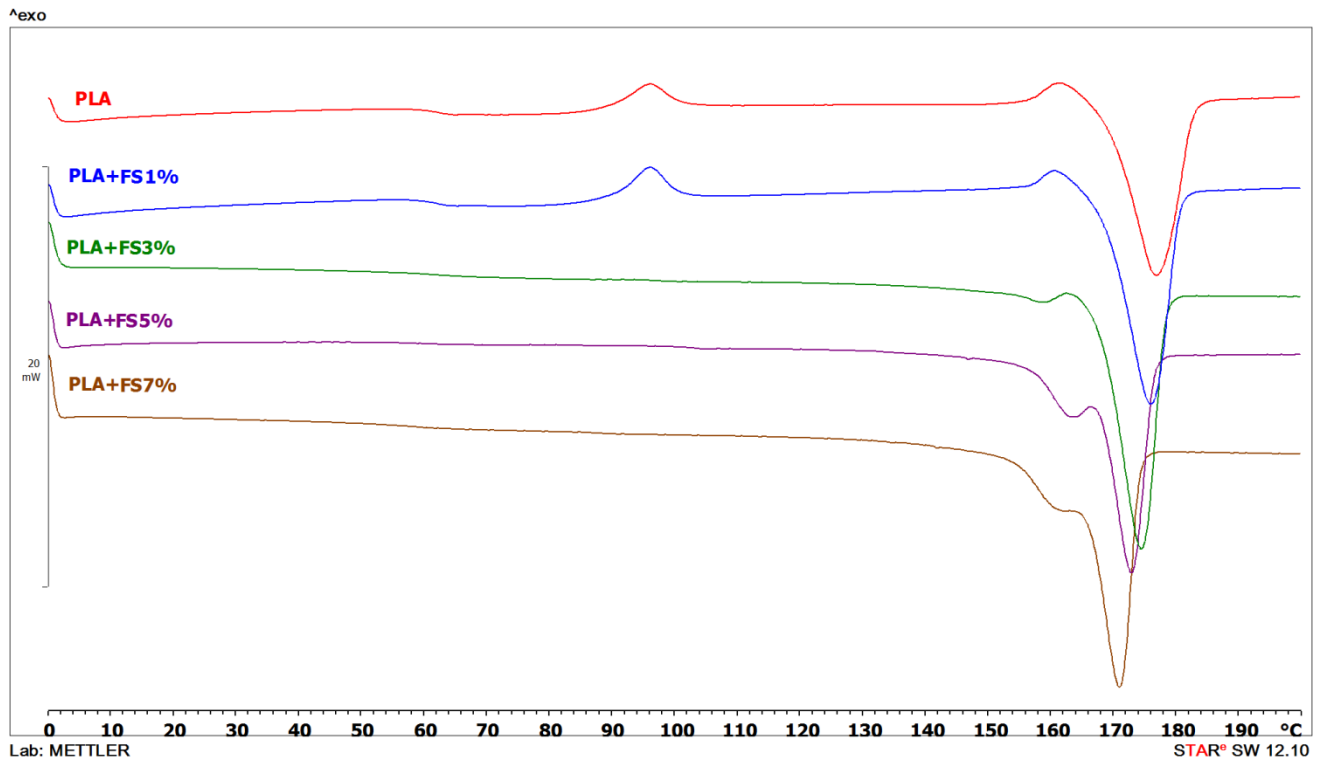
Kako bi se odredila toplinska svojstva čistog PLA i PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a primijenjena je DSC analiza u neizotermnim uvjetima. Pomoću DSC analize određena je: temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperatura taljenja ( $T_m$ ), entalpija taljenja ( $\Delta H_m$ ) temperatura hladne kristalizacije ( $T_{cc}$ ), temperatura kristalizacije ( $T_c$ ) te je izračunat stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ ). Fazni prijelazi i entalpija taljenja određeni su iz drugog ciklusa zagrijavanja, odnosno hlađenja. Rezultati DSC analize prikazani su na slikama 12 - 14, a karakteristične vrijednosti su prikazane u tablici 2.



**Slika 12.** DSC krivulja fibroina svile (FS)

Na slici 12 prikazana je DSC krivulja FS-a nakon ciklusa zagrijavanja na kojoj je dobivena temperatura staklastog prijelaza (staklište) na 109 °C koja odgovara amorfnoj fazi FS-a te tri endotermna prijelaza na oko 128 °C, 247 °C i 280 °C. Prema literaturnim podacima[47] pojava endoternog prijelaza s temperaturom taljenja na oko 130 °C može biti povezana s taljenjem svile I (nasumičnih spirala). Endotermni prijelaz s temperaturom taljenja na 247 °C odgovara taljenju  $\beta$ -pločastih nanokristala u svili II.  $\beta$ -pločasti nanokristali imaju strukturu s

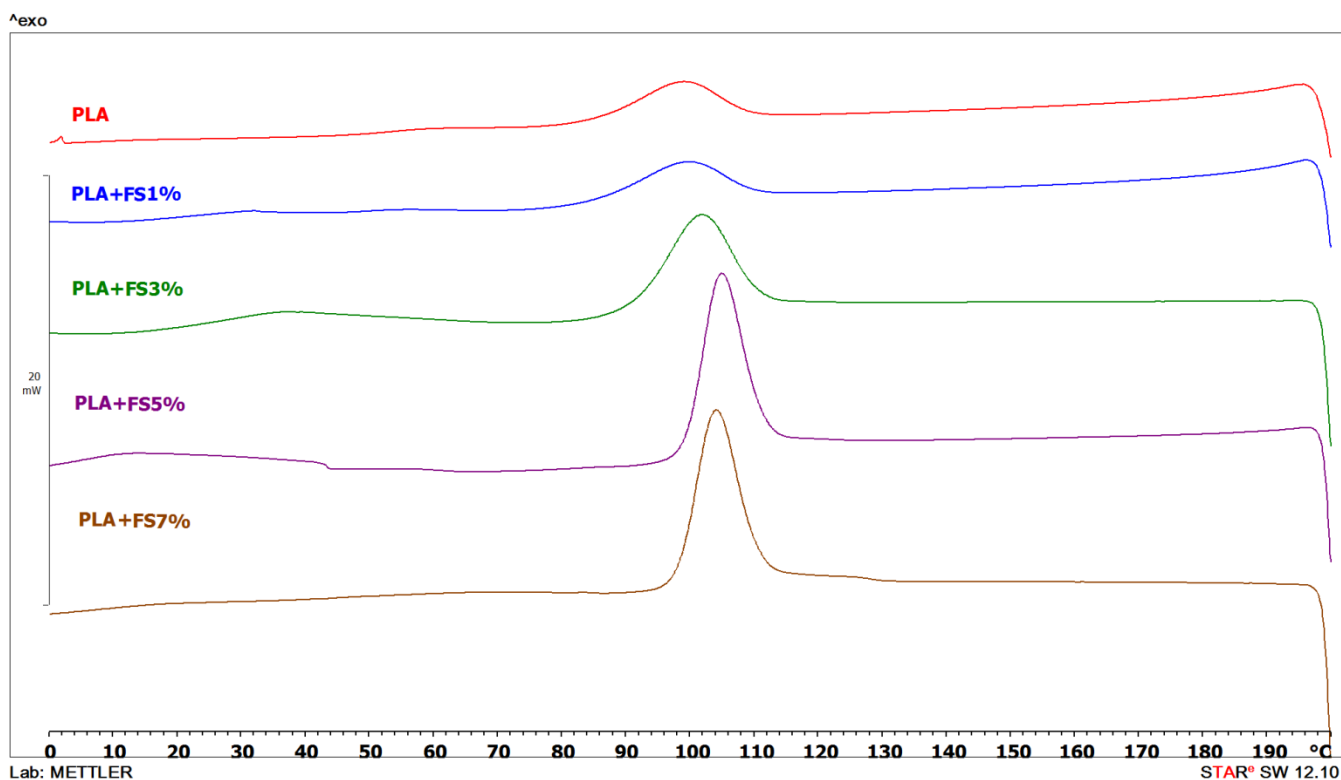
manjim stupnjem uređenosti. Temperaturni prijelaz koji se javlja na 280 °C može se pripisati početku razgradnje lanaca FS-a koji imaju neorijentiranu i loše uređenu kristalnu strukturu.



**Slika 13.** Krivulje zagrijavanja dobivene nakon 2. ciklusa zagrijavanja za čisti PLA i PLA/FS kompozite s različitim udjelima FS-a

Na DSC krivuljama za čisti PLA i PLA/FS kompozite dobivenim nakon 2. ciklusa zagrijavanja (slika 13) moguće je jasno vidjeti temperaturu staklastog prijelaza za čisti PLA pri 62,1 °C i PLA sa 1 mas. % FS pri 61,4 °C. Za ostale kompozite temperature staklastog prijelaza nisu jako izražene, ali postoje (tablica 2) i one su vezane za amorfnu fazu PLA. Temperature staklastog prijelaza čistog PLA i PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a ukazuju na to da se oni nalaze u staklastom stanju, odnosno da dolazi do prijelaza makromolekule iz staklastog u viskoelastično stanje uslijed pokretljivosti lanaca. Dodatkom fibroina svile u PLA i povećanjem njegovog udjela, temperature staklastog prijelaza (tablica 2) ne pokazuju odgovarajući trend rasta ili pada u odnosu na čisti PLA. Naime,  $T_g$  se smanjuju kod kompozita s 1 mas. % FS i 5 mas. % FS, a rastu kod kompozita sa 3 mas. % FS i 7 mas. % FS, u usporedbi sa čistim PLA. Ovaj rezultat dobiven za  $T_g$  može ukazati na nehomogenu raspodjelu FS-a unutar matrice PLA kod kompozita sa 3 i 7 mas. % FS uslijed čega su ostvarene lošije

interakcije. Kod udjela FS-a od 1 i 5 mas. %  $T_g$  se pomiče prema nižim temperaturama vjerojatno uslijed smještanja amorfne faze FS-a (asparaginska kiselina) u amorfnu fazu PLA čime dolazi do veće pokretljivosti PLA. Na DSC krivuljama zagrijavanja (slika 13) također je moguće jasno vidjeti prijelaz karakterističan za hladnu kristalizaciju s temperaturom hladne kristalizacije kod čistog PLA i PLA sa 1 mas. % FS pri istoj temperaturi od 96,0 °C. Zagrijavanjem kompozita raste gibljivost molekula međutim one nakon  $T_g$ -a imaju dovoljno vremena da se prestrukturiraju i kristaliziraju uz oslobađanje energije. U ovom slučaju je oslobađanje energije manifestirano kao egzotermna promjena koja predstavlja hladnu kristalizaciju. Za razliku od ostalih kompozita, čisti PLA i PLA sa 1 mas. % FS, zbog sposobnosti spore kristalizacije, kristaliziraju za vrijeme zagrijavanja jer su tada dovoljno fleksibilni, a zbog brzog hlađenja ne stignu kristalizirati tijekom hlađenja. S druge strane, pri većim udjelima FS-a nema hladne kristalizacije što bi se moglo objasniti time da se sa povećanjem udjela FS-a ubrzava kristalizacija (više  $T_c$ ), odnosno da se FS ponaša kao nukleacijsko sredstvo. Takvoj pretpostavci u prilog ide činjenica da s porastom udjela FS-a kristalizacija započinje ranije odnosno na višim  $T_c$  u odnosu na čisti PLA, a raste i stupanj kristalnosti (tablica 2). To bi značilo da s povećanjem udjela FS-a, raste i sposobnost kristalizacije PLA, odnosno dolazi do pravilnijeg slaganja lanaca molekula PLA u kristalnu strukturu potpomognutom nukleacijskim učinkom FS-a što se veže uz strukturu I i II FS-a koje predstavljaju dominantne kristalne strukture u FS (međusobno povezane jedinice glicin-alanina sa serinom i tirozinom). Na krivuljama zagrijavanja (slika 13) vidljiv je endotermni prijelaz vezan za taljenje kristalne faze PLA. Iz tablice 2 vidljivo je da s porastom udjela FS-a dolazi do polaganog sniženja temperature taljenja,  $T_m$  odnosno taljenje započinje prije s povećanjem udjela FS-a. Pretpostavlja se da do smanjenja temperature taljenja, uz povećanje stupnja kristalnosti, dolazi uslijed smještanja kristalne faze FS-a u kristalnu fazu PLA.[48]



**Slika 14.** Krivulje dobivene nakon 2.ciklusa hlađenja za čisti PLA i PLA/FS kompozite s različitim udjelima FS-a

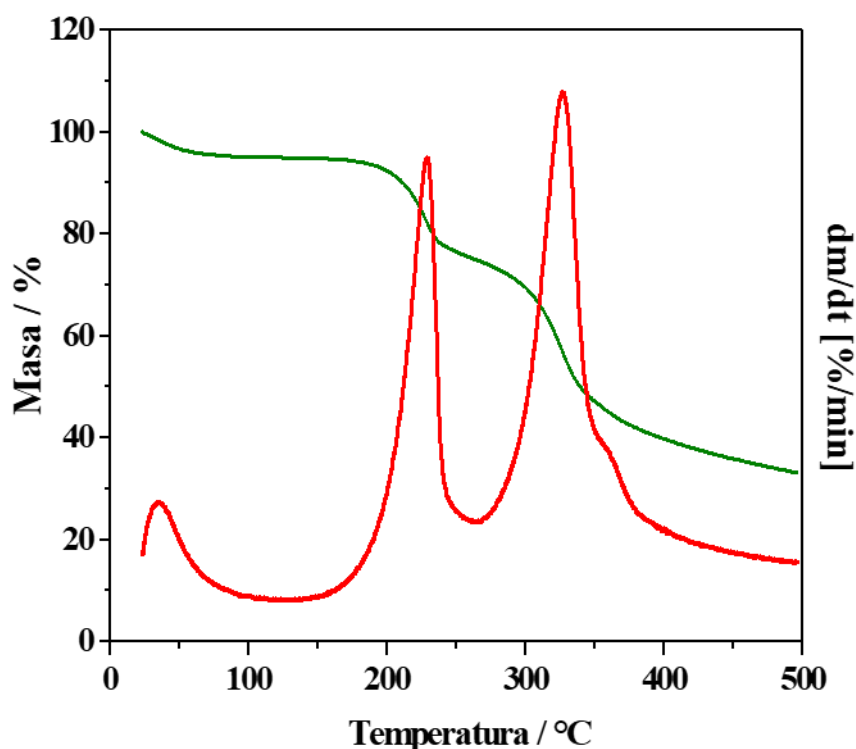
Na DSC krivuljama dobivenim nakon 2. ciklusa hlađenja za čisti PLA i PLA/FS kompozite s različitim udjelima FS-a (slika 14) vidljiv je egzotermni prijelaz vezan za kristalizaciju. Temperatura kristalizacije  $T_c$  raste sa povećanjem udjela FS-a (tablica 2). uslijed povećanja udjela kristalne faze koja utječe na raniju kristalizaciju.[48]

**Tablica 2.** Rezultati DSC analize

UZORAK	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$	$X_c/\%$
PLA	62,1	96,0	176,4	99,1	39,41	42,1
PLA+FS 1%	61,4	96,0	175,5	95,5	43,20	46,6
PLA+FS 3%	65,3	-	173,6	102,1	52,18	57,4
PLA+FS 5%	58,8	-	172,2	105,4	53,34	59,9
PLA+FS 7%	62,4	-	170,1	104,5	56,12	64,4

## 5.2. REZULTATI DOBIVENI TERMOGRAVIMETRIJSKOM ANALIZOM (TGA)

Kako bi se odredila toplinska stabilnost PLA i PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a provedena je termogravimetrijska analiza. Toplinska stabilnost je određena temperaturom kod koje dolazi do početka gubitka mase uzoraka. Određena je: temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5 % početne mase ( $T_{5\%}$ ), udio gubitka mase u pojedinom stupnju razgradnje ( $\Delta_m$ ), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje za pojedini stupanj razgradnje ( $T_{max}$ ) te ostatak mase pri kraju razgradnje na temperaturi od 600 °C. Termogravimetrijskom analizom je također određen početak i kraj razgradnje uzorka na temelju čega je određeno temperaturno područje razgradnje. Analiza je provedena u struji dušika i u struju zraka. Uzorci su analizirani u struji zraka kako bi se simulirali realni uvjeti. Na slici 15 prikazana je TG i DTG krivulja za FS dobivena u struji dušika.

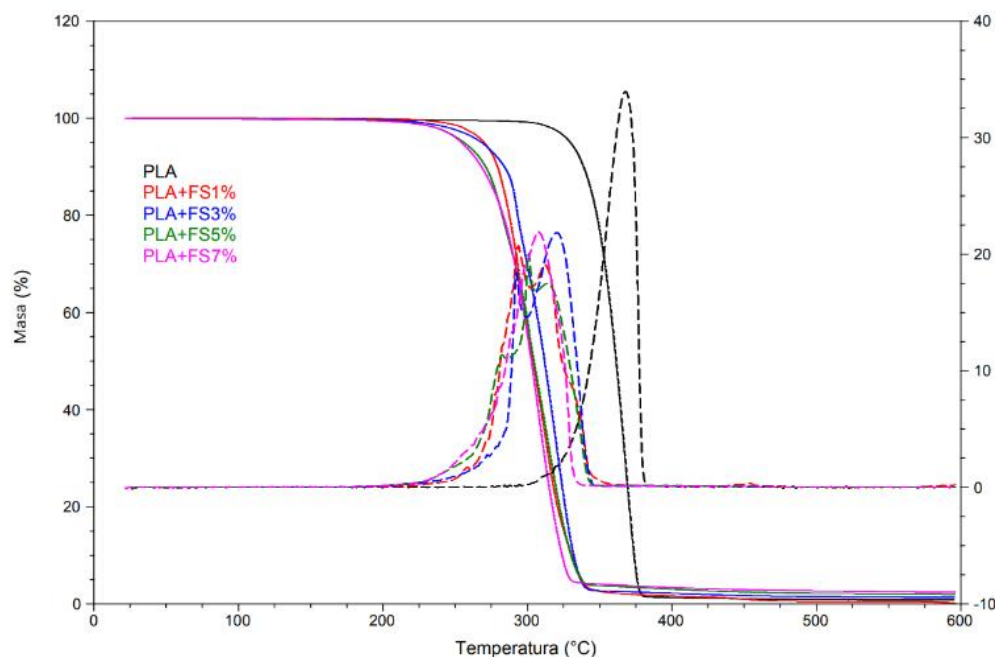


Slika 15. TG i DTG krivulja za FS u struji dušika

Prema literaturi[49] FS se razgrađuje u tri stupnja razgradnje. Početak razgradnje fibroina svile je na 111,2 °C i pripisuje se prisutnoj vlazi. Temperaturno područje razgradnje FS-a je od

111,2 °C do 375,3 °C uz  $T_{1,max}$  35,4 °C,  $T_{2,max}$  228,7 i  $T_{3,max}$  326,4 °C. Druge hlapive komponente u FS počinju se razgrađivati nakon 150°C uz temperaturu maksimalne brzine razgradnje na 228,7 °C. Početak gubitka mase bočnih skupina lanca aminokiselina i cijepanje peptidnih veza vlakana svile počinje nakon 250 °C, dok se temperatura maksimalne brzina razgradnje javlja na 326,4 °C.[50]

Rezultati TGA analize prikazani su na slici 16 (u struji dušika) i 17 (u struji zraka), a karakteristične vrijednosti su prikazane u tablicama 3 i 4 za mjerenje u struji dušika i 5 i 6 za mjerenje u struji zraka.



**Slika 16.** TG i DTG krivulje čistog PLA i PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a u struji dušika

Na TG i DTG krivuljama čistog PLA i PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a u struji dušika (slika 16) vidljivo je (rezultati u tablici 3) da čisti PLA započinje razgradnju pri 329,2 °C. Razgradnja PLA odvija se u jednom stupnju prilikom čega dolazi do gubitka mase od 98,41 % s tim da temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje iznosi 367,6 °C. Na temperaturi od 600 °C, odnosno pri kraju razgradnje, je prisutan ostatak od 0,88 %. Vidljivo je također (tablica 4) da se PLA razgrađuje u relativno malom temperaturnom intervalu od 47,3 °C.

Dodatkom FS-a i povećanjem njegova udjela, razgradnja PLA/FS kompozita započinje pri nižim temperaturama (tablica 3) što je i za očekivati zbog FS-a koji se počinje razgrađivati na

temperaturi od 111,2 °C što je za 218,0 °C niža temperatura od temperature početka razgradnje čistog PLA. No s druge strane, s povećanjem udjela FS-a povećava se temperaturni interval razgradnje kompozita (tablica 4). Povećanje temperaturnog intervala razgradnje ukazuje na sporiju razgradnju kompozita. Dodatkom FS-a i povećanjem njegova udjela, razgradnja se odvija u više stupnjeva, izuzev kompozita sa 7 mas. % FS koji se razgrađuje u jednom stupnju razgradnje. Kompoziti sa 1 mas. % i 3 mas. % FS razgrađuju se u dva stupnja, a kompoziti sa 5 mas. % FS u tri stupnja razgradnje. Kako je FS prethodno sušen, za očekivati je da kod svih stupnjeva razgradnje neće biti vidljivi prvi stupanj razgradnje koji odgovara sadržaju vode/vlage u FS-u. Kod svih kompozita dobiven je drugi stupanj razgradnje koji odgovara razgradnji FS, kao i treći stupanj razgradnje vezan za razgradnju PLA. Gubitak mase u drugom stupnju razgradnje,  $\Delta m_2$ , smanjuje se povećanjem udjela FS-a, kao i gubitak mase u trećem stupnju razgradnje,  $\Delta m_3$ . Temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje za kompozite,  $T_{max}$ , opadaju s povećanjem udjela FS-a u usporedbi sa temperaturom pri maksimalnoj brzini razgradnje čistog PLA. Ostatak na kraju razgradnje pri 600 °C se povećava s povećanjem udjela FS-a. Taj podatak može ukazivati na to da između komponenata kompozita i produkata razgradnje postoje interakcije.

**Tablica 3.** Rezultati TGA analize dobiveni u struji dušika

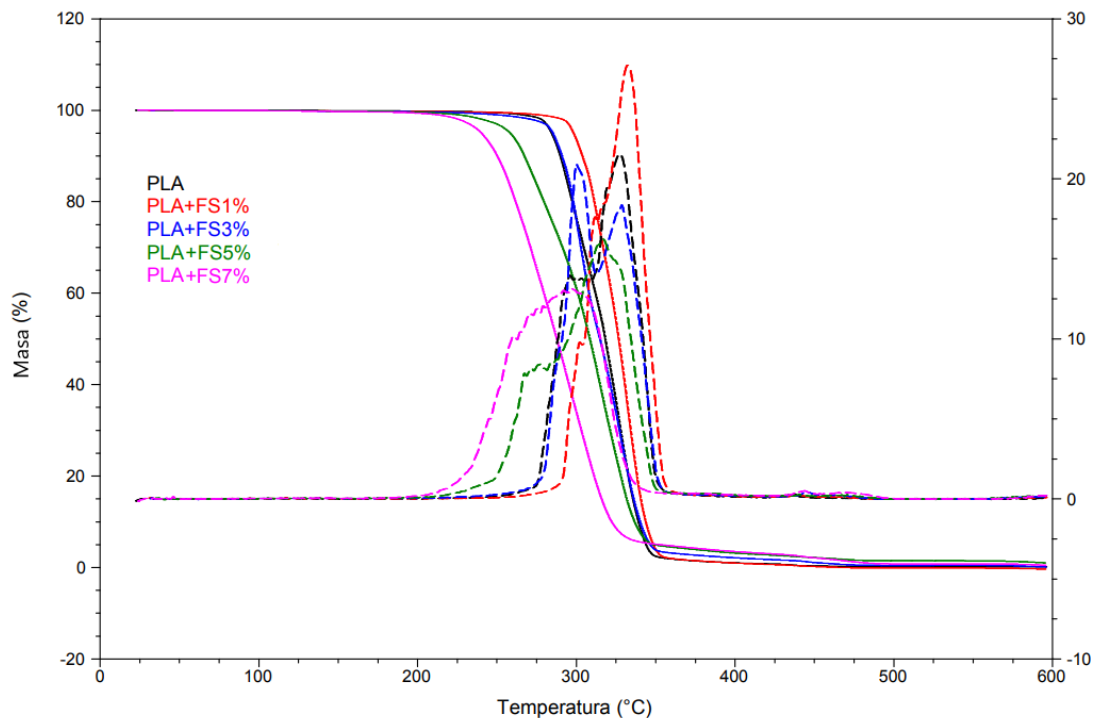
UZORAK	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m_1/\%$	$\Delta m_2/\%$	$\Delta m_3/\%$	Ostatak/%	$T_{1,max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{2,max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{3,max}/^{\circ}\text{C}$
FS	111,2	-	-	-	33,27	35,4	228,7	326,4
PLA	329,2	-	-	98,41	0,88	-	-	367,6
PLA+FS 1%	269,6	-	47,03	51,28	0,16	-	293,4	312,0
PLA+FS 3%	267,7	-	29,03	68,11	1,34	-	292,2	320,0
PLA+FS 5%	255,5	-	27,91	24,03	1,96	-	282,3	300,6
PLA+FS 7%	253,9	-	-	95,33	2,42	-	-	307,0



**Tablica 4.** Rezultati TGA analize dobiveni u struji dušika, temperature početka i kraja razgradnje te temperaturni interval razgradnje

UZORAK	$T_{\text{poč}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{kon}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
FS	111,2	375,3	264,1
PLA	329,2	376,5	47,3
PLA+FS 1%	269,6	330,9	61,3
PLA+FS 3%	267,7	333,6	65,9
PLA+FS 5%	255,5	330,9	75,4
PLA+FS 7%	253,9	325,7	71,8

Na slici 17 prikazane su TG i DTG krivulje čistog PLA i PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a u struji zraka (rezultati su dani u tablici 5). Razgradnja čistog PLA započinje na 284,1 °C i odvija se u dva stupnja prilikom čega u prvom stupnju razgradnje dolazi do gubika mase od 35,89 %, a u drugom stupnju razgradnje do 63,07 %. Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje kod prvog stupnja razgradnje iznosi 295,6 °C, a u drugom stupnju razgradnje 326,9 °C. Na temperaturi od 600 °C, odnosno pri kraju razgradnje, je prisutan ostatak od 0,15 %. Vidljivo je također (tablica 6) da se PLA u struji zraka razgrađuje u temperaturnom intervalu od 58,1 °C koji je širi od temperaturnog intervala razgradnje (47,3 °C) u struji dušika.



**Slika 17.** TG i DTG krivulje čistog PLA i PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a u struji zraka

Dodatkom FS-a i povećanjem njegova udjela, razgradnja PLA/FS kompozita u struji zraka započinje pri višoj temperaturi za PLA sa 1 mas. % u odnosu na čisti PLA, a pri nižim temperaturama za PLA sa 5 mas. % i 7 mas. % FS (tablica 5). Prema tome PLA sa 1 mas. % FS toplinski je stabilniji od čistog PLA i ostalih PLA/FS kompozita kod razgradnje u struji zraka. Iako je PLA sa 1 mas. % FS toplinski stabilniji ovaj kompozit ima užu interval toplinske razgradnje kao i kompozit PLA sa 3 mas. % FS što znači da se u usporedbi s čistim PLA i PLA sa 5 i 7 mas. % FS ( $\Delta T = 79,7$  odnosno  $82,5$  °C) ovi kompoziti brže razgrađuju (tablica 6). Usporedbom sa toplinskom razgradnjom u struji dušika interesantno je da se kompoziti PLA/FS s 1 i 3 mas. % FS razgrađuju u širem temperaturnom intervalu u struji dušika nego zraka. Dodatkom FS-a i povećanjem njegova udjela, toplinska razgradnja PLA/FS kompozita odvija se u dva stupnja razgradnje izuzev kompozita sa 7 mas. % FS koji se razgrađuje u jednom stupnju razgradnje. Gubitak mase u prvom stupnju razgradnje smanjuje se za PLA sa 1 mas. % i 5 mas. % FS, dok kod ostalih udjela raste u odnosu na čisti PLA. Gubitak mase u drugom stupnju razgradnje raste s povećanjem udjela FS-a osim za PLA sa 3 mas. % FS. Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje za prvi stupanj razgradnje,  $T_{1,max}$ , najniža je za PLA sa 5 mas. % FS u odnosu na čisti PLA i ostale PLA/FS kompozite, međutim povećanjem

udjela FS-a kod ostalih kompozita  $T_{1,max}$  neznatno pada. Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje za drugi stupanj razgradnje,  $T_{2,max}$ , najviša je za PLA/FS kompozit sa 1 mas. % FS. Ostatak na kraju razgradnje pri 600 °C se povećava s povećanjem udjela FS-a, osim za PLA sa 1 mas. % FS. Ostatak na 600 °C u struji zraka znatno je niži u odnosu na ostatak u struji dušika za sve PLA/FS kompozite što je i za očekivati zbog oksidacijskih procesa u struji zraka.

**Tablica 5.** Rezultati TGA analize u struji zraka

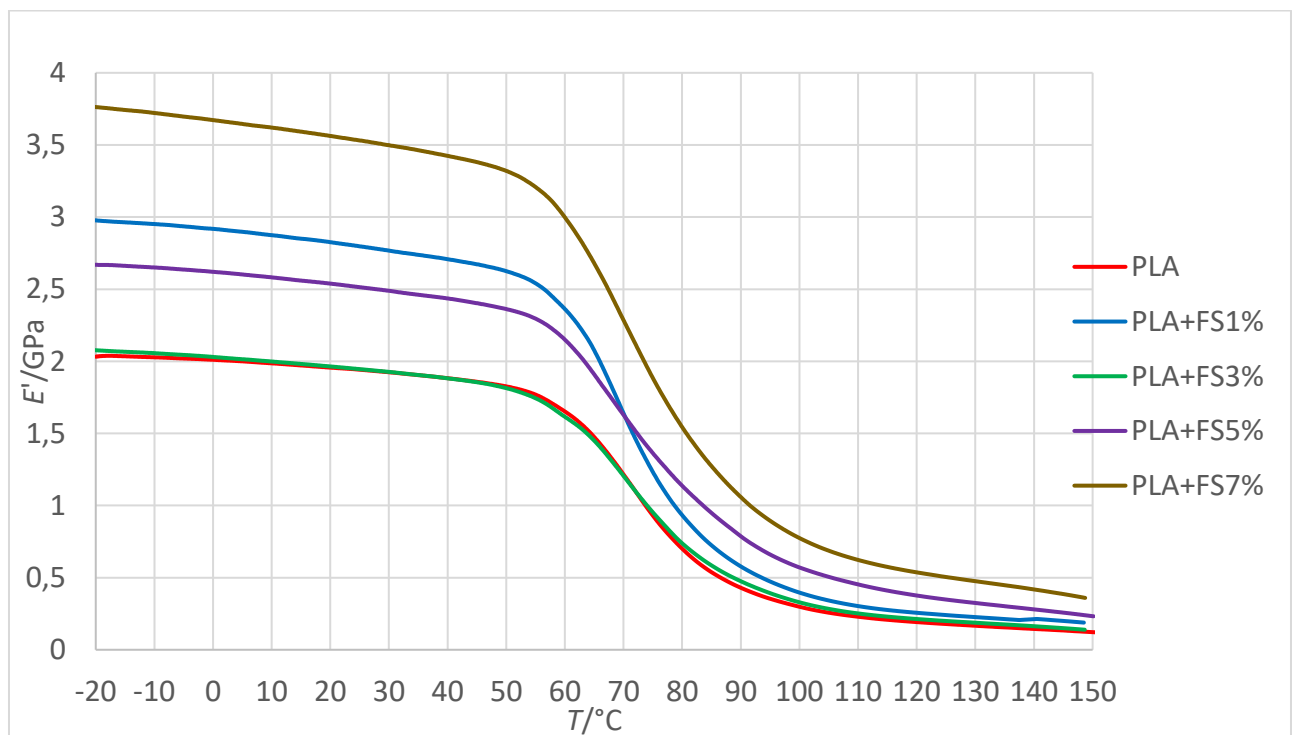
UZORAK	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m_1/\%$	$\Delta m_2/\%$	Ostatak/%	$T_{1,max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{2,max}/^{\circ}\text{C}$
FS	-	-	-	-	-	-
PLA	284,1	35,89	63,07	0,15	295,6	326,9
PLA+FS 1%	297,8	9,60	76,13	0,02	301,8	332,1
PLA+FS 3%	284,8	46,22	50,80	0,4121	299,8	328,3
PLA+FS 5%	257,9	20,75	75,42	1,03	277,05	316,6
PLA+FS 7%	239,8	95,28	-	0,48	297,3	-

**Tablica 6.** Rezultati TGA analize u struji zraka, temperature početka i kraja razgradnje te temperaturni interval razgradnje

UZORAK	$T_{poč}/^{\circ}\text{C}$	$T_{kon}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
PLA	284,1	342,2	58,1
PLA+FS 1%	297,8	345,7	47,9
PLA+FS 3%	284,8	342,3	57,5
PLA+FS 5%	257,9	337,6	79,7
PLA+FS 7%	239,8	322,3	82,5

### 5.3. REZULTATI DOBIVENI DINAMIČKO MEHANIČKOM ANALIZOM (DMA)

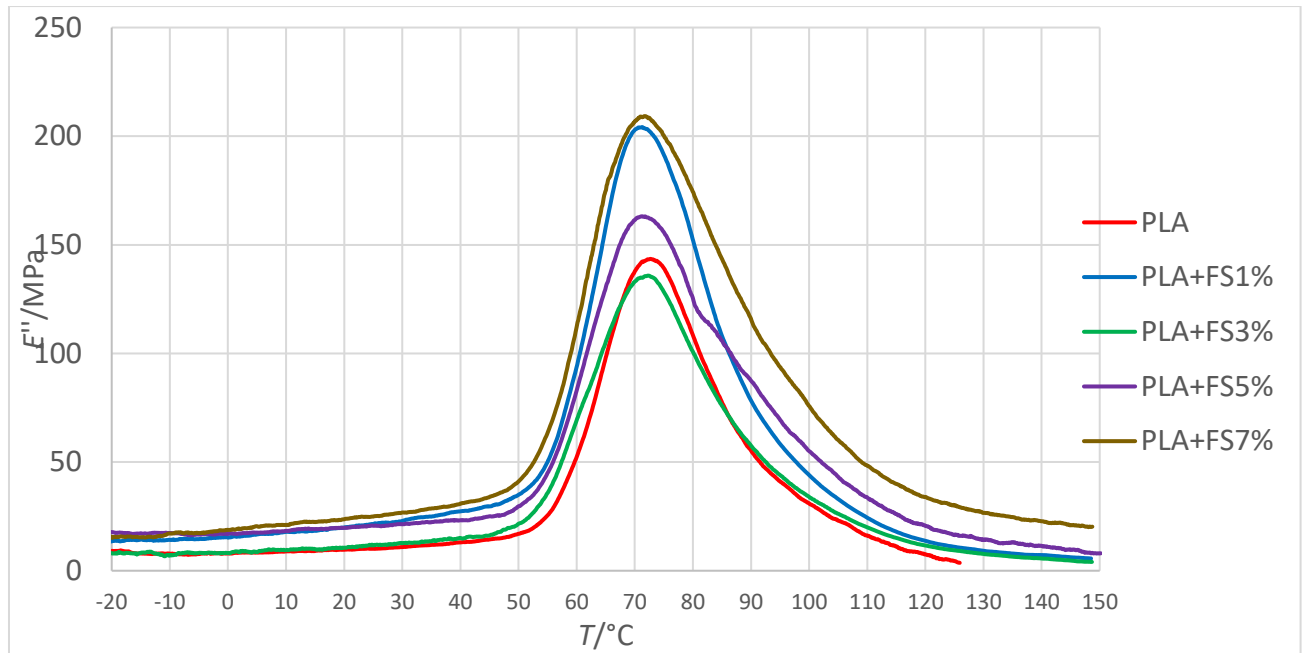
Za dobivanje uvida u reološko ponašanje PLA i PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a pri cikličkom opterećenju, provedena je dinamičko mehanička analiza. Dinamičko mehaničkom analizom dobiveni su: modul pohrane pri 25 °C, temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) iz modula gubitka i  $T_g$  iz tangensa kuta faznog pomaka. Rezultati dinamičko mehaničke analize grafički su prikazani na slikama 18-20, a vrijednosti dobivene iz DMA krivulja prikazani su u tablici 7.



**Slika 18.** Modul pohrane  $E'$  u ovisnosti o temperaturi za PLA i PLA/FS kompozite s različitim udjelima FS-a

Modul pohrane,  $E'$ , pri 25 °C (sobnoj temperaturi) za čisti PLA iznosi 1,941 GPa (tablica 7), a dodatkom FS-a i povećanjem njegova udjela dolazi do porasta modula pohrane (slika 18, tablica 7). Nizak modul pohrane ukazuje na lakoću deformacije materijala uslijed djelovanja opterećenja. Suprotno tome, visoki modul pohrane predstavlja visoku krutost i nosivost materijala u određenom temperaturnom rasponu. Porast modula pohrane može se objasniti pojavom poprečnih veza između molekula FS-a koje se smještaju u prostore između lanaca PLA. Takva pojava omogućava prijenos naprezanja između PLA i FS.[51,52] Sa slike 18 može se vidjeti da se modul pohrane polagao smanjuje do temperature od 60 °C, što ukazuje na

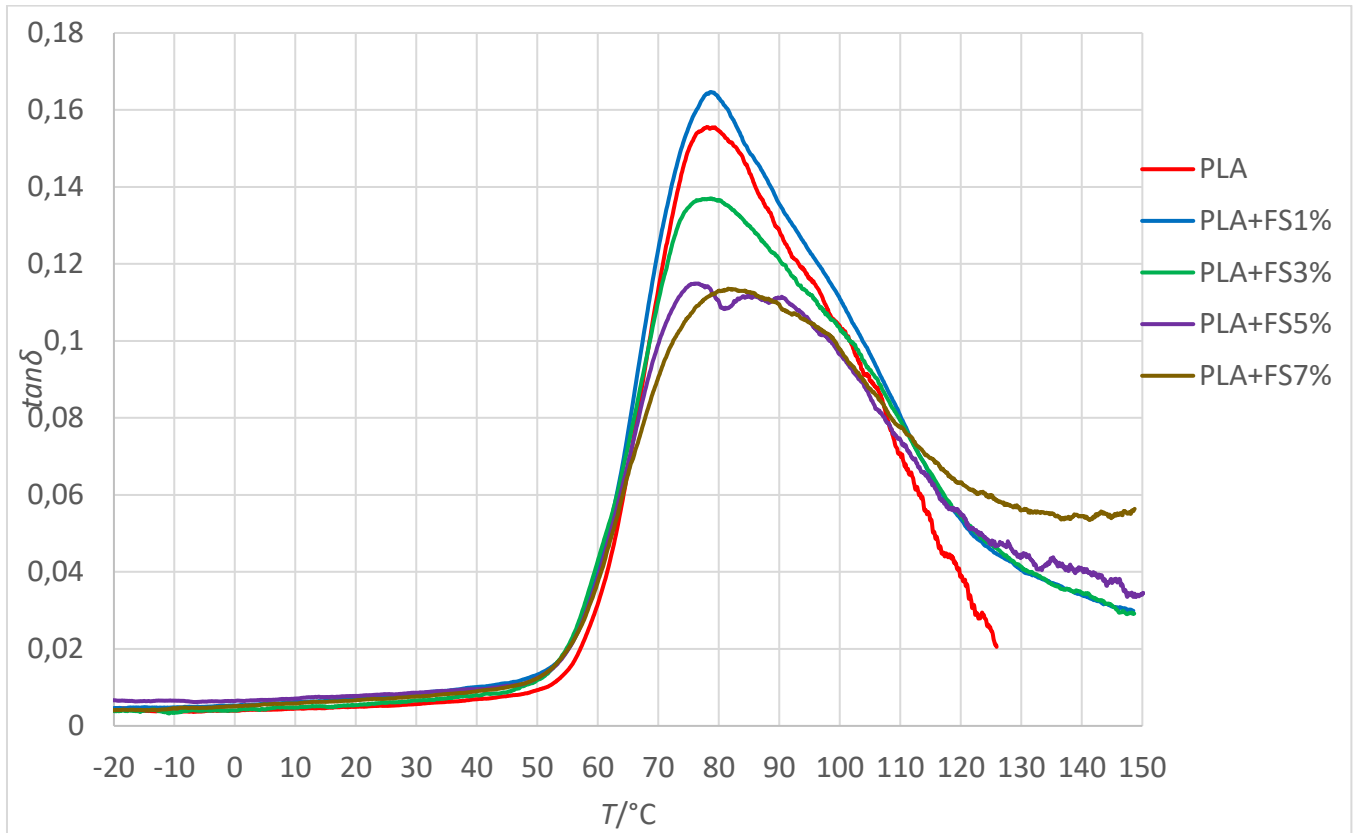
dobru interakciju između PLA i FS, a nakon 60 °C dolazi do velikog pada. Temperaturno područje nakon 60 °C odgovara temperaturnom području u kojem molekule polimera postaju mobilnije te se velik dio energije gubi na svladavanje trenja. Smanjenje modula pohrane s povećanjem temperature povezano je s omekšavanjem matrice. Porast modula pohrane također se može objasniti i porastom kristalnosti dodatkom i povećanjem udjela FS-a koji u svojoj strukturi ima kristalnu fazu, što je potvrđeno i DSC analizom.



**Slika 19.** Modul gubitka  $E''$  u ovisnosti o temperaturi za PLA i PLA/FS kompozite s različitim udjelima FS-a

DMA tehnikom može se preciznije odrediti temperatura staklastog prijelaza (maksimum na krivulji modula gubitka) nego na osnovi DSC mjerenja. Temperatura staklastog prijelaza za čisti PLA, određen je iz ovisnosti modula gubitka o temperaturi (slika 19) i iznosi 73,6 °C (tablica 7). Dodatkom FS-a i povećanjem njegova udjela, temperatura staklastog prijelaza kompozita neznatno se snižava s različitim udjelima FS-a u odnosu na čisti PLA (slika 19, tablica 7). Promjena temperature staklastog prijelaza ovisi o svojstvima povezivanja FS-a na međupovršini. Osim toga, samo amorfnu fazu djelomično kristalnog PLA ima utjecaj na promjenu temperature staklastog prijelaza, a kako se amorfnu fazu FS-a smješta u amorfnu fazu PLA tako se i temperatura staklastog prijelaza smanjuje.[53] Relaksacijski maksimumi se proširuju i smanjuje im se intenzitet povećanjem udjela FS-a, a ovo ponašanje ukazuje na

određene interakcije između PLA i amorfne faze FS-a, odnosno dolazi do porasta pokretljivosti PLA.



**Slika 20.** Kut faznog pomaka,  $\tan\delta$ , u ovisnosti o temperaturi za PLA i PLA/FS kompozite s različitim udjelima FS-a

Temperatura staklastog prijelaza čistog PLA, iz grafa ovisnosti kuta faznog pomaka o temperaturi (slika 18), iznosi 78,0 °C (tablica 7). Sa slike 18 je moguće vidjeti da temperatura staklastog prijelaza odgovara maksimumu krivulje kuta faznog pomaka. Dodatkom FS-a i povećanjem njegova udjela temperature staklastog prijelaza PLA imaju gotovo iste vrijednosti uz različiti udio FS-a u odnosu na čisti PLA (slika 20, tablica 7). Relaksacijski maksimumi se proširuju i smanjuje im se intenzitet povećanjem udjela FS-a.[54]

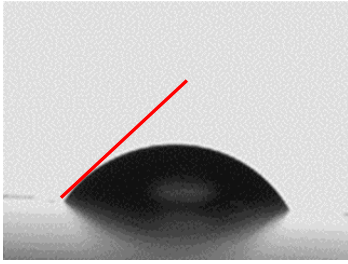
**Tablica 7.** Rezultati DMA analize

UZORAK	$E'_{25^{\circ}\text{C}}/\text{GPa}$	$T_g E''/^{\circ}\text{C}$	$T_g \tan\delta /^{\circ}\text{C}$
PLA	1,941	73,6	78,0
PLA+FS 1%	1,945	72,1	78,7
PLA+FS 3%	2,797	71,0	78,9
PLA+FS 5%	2,513	71,1	76,4
PLA+FS 7%	3,530	71,6	81,7

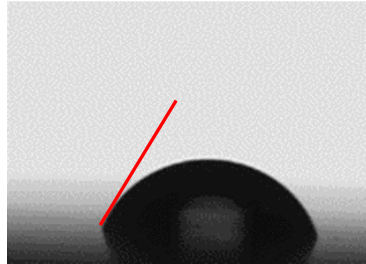
#### 5.4. REZULTATI DOBIVENI MJERENJEM KONTAKTNOG KUTA

Mjerenjem kontaktnog kuta pomoću goniometra određene su: disperzijske komponente, polarne komponente i slobodne energije površine PLA te PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a pomoću metoda Owens, Wendt, Rabel i Kaelble (OWRK) te pomoću Wu-ove metode.

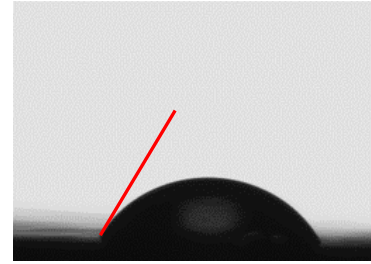
U tablici 8 prikazani su rezultati dobiveni za kontaktne kutove između PLA te PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a i vode. Čisti PLA u kontaktu s vodom ima kontaktni kut  $66,4 \pm 1,2^{\circ}$ . Kod kontaktnih kutova sa vodom vidljivo je da s dodatkom FS-a u slučajevima za kompozit PLA sa 1 mas. % FS i 5 mas. % FS kontaktni kutovi rastu, a u slučajevima za kompozit PLA sa 3 mas. % i 7 mas. % FS kontaktni kutovi padaju. Porast kontaktnog kuta može se objasniti činjenicom da FS nije dobro umiješan u PLA, odnosno da nije jednoliko raspoređen u navedenim kompozitima. Zbog takve nehomogenosti površine, manji sadržaj FS-a nalazi se na samoj površini pa su i kontaktni kutovi veći. Iz literature[15] je poznato da kontaktni kut PLA ima vrijednost od  $65$  do  $80^{\circ}$  pa su dobivene vrijednosti nehomogenih kompozita opravdane. S druge strane, smanjenje kontaktnog kuta može se objasniti time da su kompoziti homogeniji, odnosno da je FS prisutan na površini. Uzrok smanjenja kontaktnog kuta su hidrofilne karboksilne i amino skupine FS-a koje mu poboljšavaju močivost, odnosno povećavaju interakciju s vodom. Slike 21a-21e, prikazuju fotografije kapljica vode na uzorcima PLA i PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a.



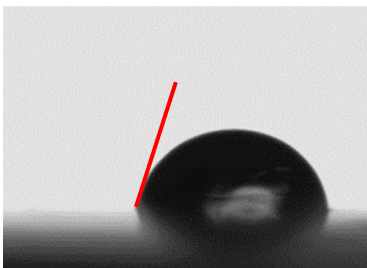
**Slika 21a.** PLA



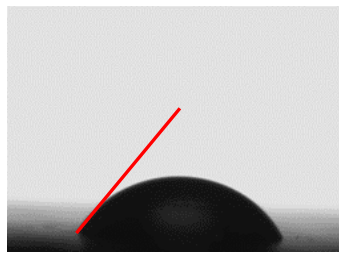
**Slika 21b.** PLA + FS 1%



**Slika 21c.** PLA + FS 3%



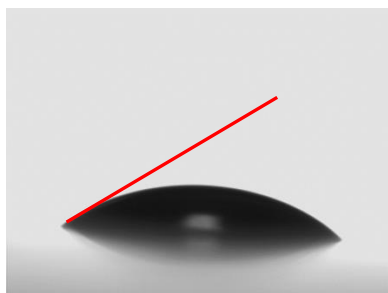
**Slika 21d.** PLA + FS 5%



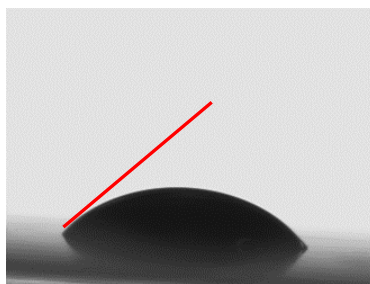
**Slika 21e.** PLA + FS 7%

U tablici 8 su također prikazani rezultati, kontaktni kutovi, između PLA te PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a i dijodometana. Čisti PLA s dijodometanom ima kontaktni kut  $43,3 \pm 2,7^\circ$ . Za očekivat je da će kontaktni kutovi između PLA i dijodometana biti manji nego u slučaju PLA i vode, zbog toga što su i PLA i dijodometan nepolarne tvari. Kod kontaktnih kutova s dijodometanom vidljivo je da se s dodatkom FS-a kontaktni kut za PLA sa 3 mas. % FS pada, dok kod ostalih PLA/FS kompozita kontaktni kut raste. Kontaktni kut raste zbog toga što se povećava udio FS-a koji ima loše interakcije s dijodometanom. S druge strane u slučaju PLA kompozita sa 3 mas. % FS, pretpostavlja se da je kontaktni kut manji zbog nehomogenosti kompozita. Slike 22a-22e prikazuju fotografije kapljica dijodometana na uzorcima PLA i PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a.

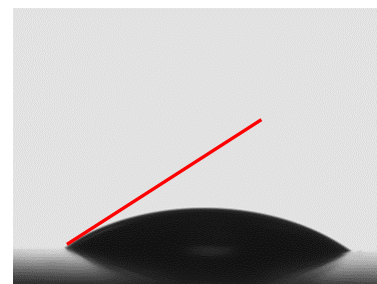




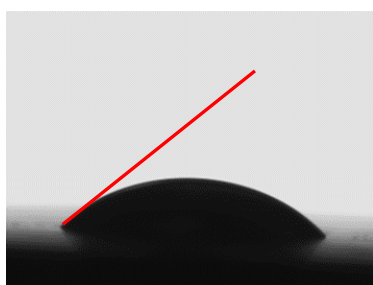
**Slika 22a.** PLA



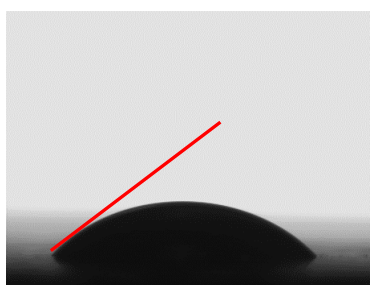
**Slika 22b.** PLA + FS 1%



**Slika 22c.** PLA + FS 3%



**Slika 22d.** PLA + FS 5%

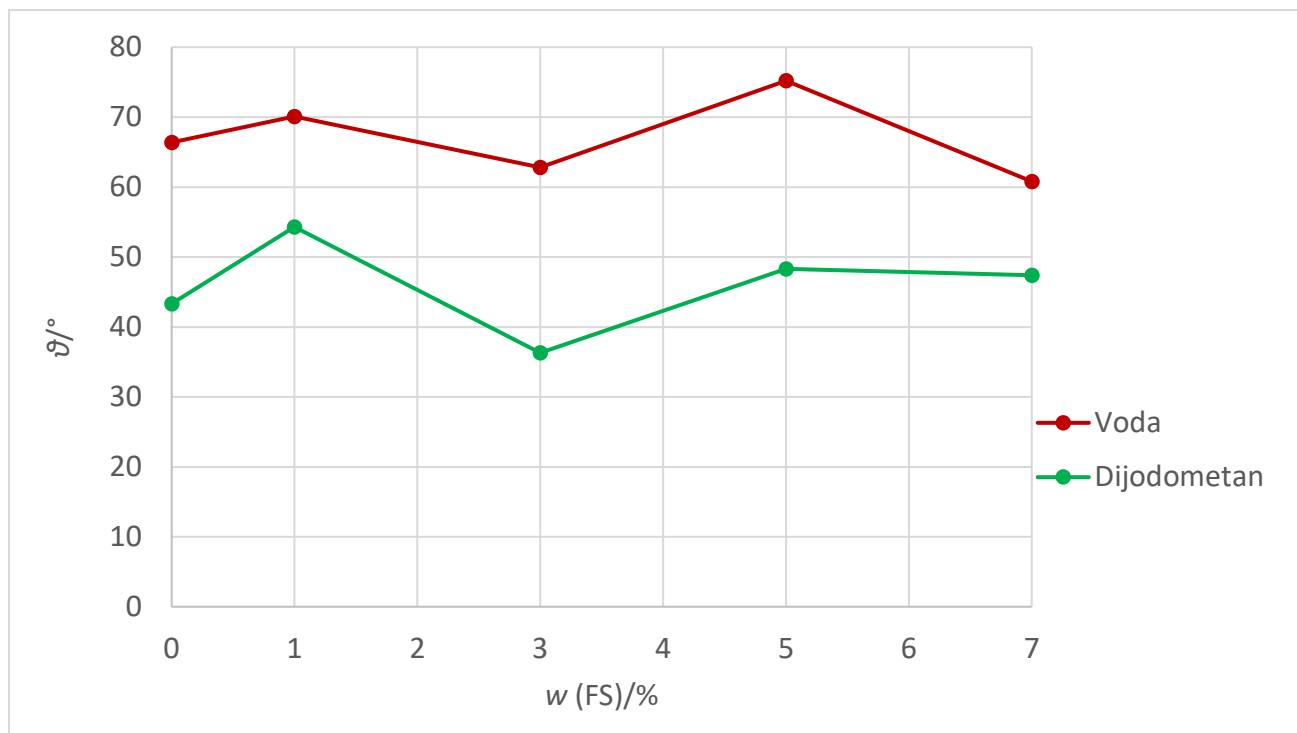


**Slika 22e.** PLA + FS 7%

Na slici 23 je prikazana ovisnost kontaktnog kuta o udjelu FS-a u kompozitu iz koje se vidi pad kontaktnog kuta s povećanjem udjela FS-a, osim za PLA kompozit s 3 mas. % FS.

**Tablica 8.** Kontaktni kutovi za PLA te PLA/FS kompozite s različitim udjelima FS-a u kontaktu s vodom te dijodometanom

UZORAK	Kontaktни kut $\theta/^\circ$	
	Voda	Dijodometan
PLA	66,4 ± 1,2	43,3 ± 2,7
PLA+FS 1%	70,1 ± 2,5	54,3 ± 1,3
PLA+FS 3%	62,8 ± 2,1	36,3 ± 2,5
PLA+FS 5%	75,2 ± 2,4	48,3 ± 1,1
PLA+FS 7%	60,8 ± 1,8	47,4 ± 1,0



**Slika 23.** Ovisnost kontaktnog kuta o udjelu FS-a

U tablici 9 prikazane su disperzijske komponente, polarne komponente i slobodne energije površine PLA te PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a. Poznato je da se u korištenim metodama doprinos disperzijske i polarne komponente kod OWRK metode zasniva na geometrijskoj sredini, a kod WU metode na harmonijskoj sredini. Iz tablice 9 vidljivo je da WU model daje veće vrijednosti, odnosno doprinose, polarne komponente za razliku od OWRK modela. Za čisti PLA dobiva se doprinos disperzijske komponente od  $37,93 \text{ mJ m}^{-2}$  (OWRK-ov model) i  $38,65 \text{ mJ m}^{-2}$  (WU-ov model), a doprinos polarne komponente  $9,68 \text{ mJ m}^{-2}$  (OWRK-ov model) i  $14,93 \text{ mJ m}^{-2}$  (WU-ov model). Sa dodatkom FS-a i povećanjem njegova udjela dolazi do smanjenja disperznih doprinosa, osim u slučaju za PLA sa 3 mas. % FS gdje dolazi do povećanja disperznih doprinosa. S druge strane dodatkom FS-a i povećanjem njegova udjela dolazi do porasta polarnog doprinosa, osim za PLA kompozit sa 5 mas. % FS gdje dolazi do smanjenja polarnih doprinosa. To bi značilo da se s povećanjem udjela FS-a povećava i polarni karakter kompozita. Slobodne energije površine PLA/FS kompozita, u usporedbi s čistim PLA, za kompozite PLA sa 1 mas. % FS i 5 mas. % FS padaju, dok za kompozite PLA sa 3 mas. % FS i 7 mas. % FS rastu.

**Tablica 9.** Disperzijske komponente, polarne komponente i slobodne energije površine za PLA te PLA/FS kompozite s različitim udjelima FS-a

UZORAK	Metoda	Slobodna energija površine, $\gamma/mJ/m^2$		
		$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma$
PLA	OWRK	37,93	9,68	47,62
	WU	38,65	14,93	53,58
PLA+FS 1%	OWRK	31,87	9,86	41,73
	WU	33,31	14,38	47,69
PLA+FS 3%	OWRK	41,40	10,38	51,78
	WU	41,79	16,04	57,83
PLA+FS 5%	OWRK	35,23	6,36	41,59
	WU	36,24	11,29	47,53
PLA+FS 7%	OWRK	35,73	13,51	49,24
	WU	36,68	18,18	54,87

## 5.5. REZULTATI DOBIVENI BUBRENJEM

Kako je već prethodno navedeno PLA je hidrofoban materijal, dok je FS hidrofilan. U ovom radu je ispitano bubrenje, te su određeni stupnjevi bubrenja PLA i PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a u vodi. U tablici 10 prikazane su promjene mase uzoraka tijekom vremena.

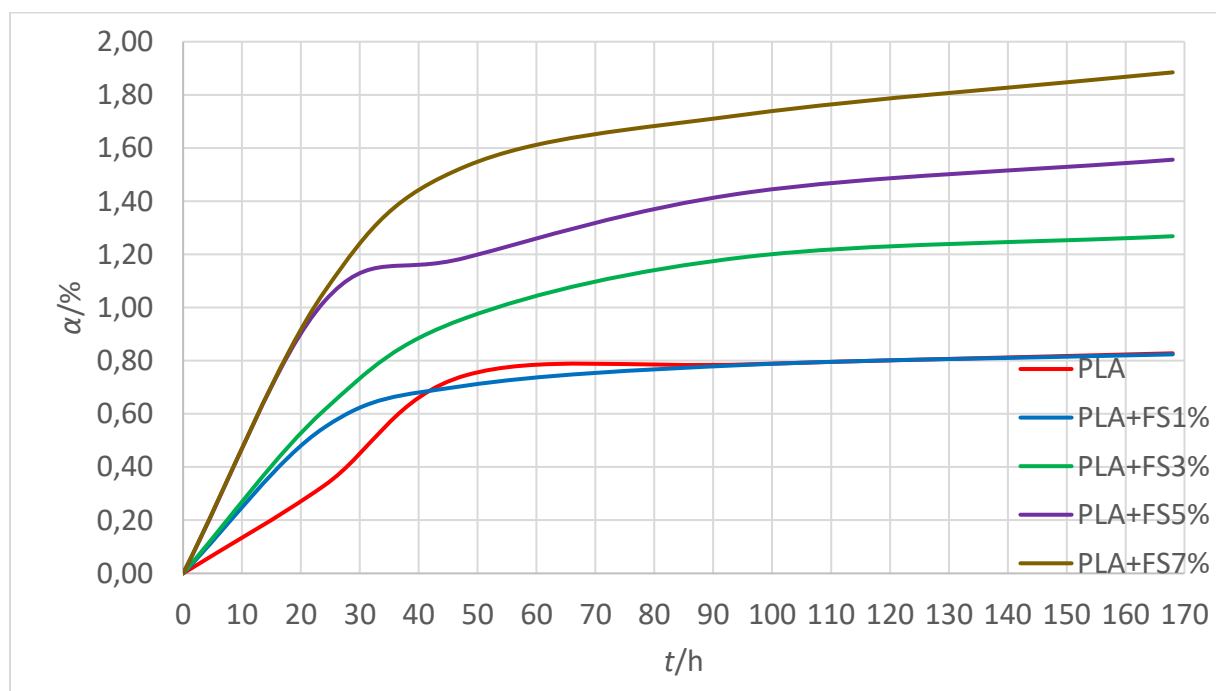
**Tablica 10.** Rezultati bubrenja PLA i PLA/FS kompozita s različitim udjelima FS-a u vodi tijekom vremena

UZORAK	$m_{0h}/mg$	$m_{24h}/mg$	$m_{48h}/mg$	$m_{96h}/mg$	$m_{168h}/mg$
PLA	241,6	242,4	243,4	243,5	243,6
PLA+FS 1%	254,9	256,3	256,7	256,9	257,0
PLA+FS 3%	260,2	261,8	262,7	263,3	263,5
PLA+FS 5%	244,2	246,7	247,1	247,7	248,0
PLA+FS 7%	254,7	257,4	258,6	259,1	259,5

U tablici 11 prikazani su stupnjevi bubrenja za uzorke PLA i PLA/FS kompozite s različitim udjelima FS-a. Iz tablice 11 vidljivo je da PLA slabo bubri, a razlog tome je njegov hidrofoban karakter. Sa dodatkom FS-a i povećanjem njegova udjela dolazi do povećanja stupnja bubrenja za sve PLA/ FS kompozite. Do povećanja stupnja bubrenja dolazi zbog hidrofilnog karaktera FS-a koji na sebe veže vodu. To bi značilo da što je više FS-a, kompozit će više bubriti. Na slici 24 dan je grafički prikaz bubrenje tijekom vremena.

**Tablica 11.** Stupnjevi bubrenja za uzorke PLA i PLA/FS kompozite s različitim udjelima FS-a

UZORAK	$\alpha_{0h}/\%$	$\alpha_{24h}/\%$	$\alpha_{48h}/\%$	$\alpha_{96h}/\%$	$\alpha_{168h}/\%$
PLA	0,00	0,33	0,75	0,79	0,83
PLA+FS 1%	0,00	0,55	0,71	0,78	0,82
PLA+FS 3%	0,00	0,61	0,96	1,19	1,27
PLA+FS 5%	0,00	1,02	1,19	1,43	1,56
PLA+FS 7%	0,00	1,06	1,53	1,73	1,88



**Slika 24.** Stupanj bubrenja za uzorke PLA i PLA/FS kompozite u ovisnosti o vremenu

## 6. ZAKLJUČAK

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom utvrđeno je da se u kompozitima s 3, 5 i 7 mas. % FS, FS ponaša kao nukleacijsko sredstvo pa raste sposobnost kristalizacije PLA. Utvrđeno je da taljenje započinje prije s povećanjem udjela FS-a. Također je utvrđeno da temperatura kristalizacije raste sa povećanjem udjela FS-a.

Termogravimetrijskom analizom u struji dušika utvrđeno je da razgradnja kompozita s većim udjelom FS-a započinje pri nižim temperaturama. Utvrđeno je da kompoziti s većim udjelom FS-a imaju veći temperaturni interval razgradnje. Ostatak na kraju razgradnje pri 600 °C se povećava s povećanjem udjela FS-a.

Termogravimetrijskom analizom u struji zraka utvrđeno je da je PLA sa 1 mas. % FS toplinski stabilniji od čistog PLA i ostalih PLA/FS kompozita. Iako je PLA sa 1 mas. % FS toplinski stabilniji, ovaj kompozit ima uzak interval toplinske razgradnje kao i kompozit PLA sa 3 mas. % FS što znači da se u usporedbi s čistim PLA i PLA sa 5 i 7 mas. % FS, ovi kompoziti brže razgrađuju. Ostatak na kraju razgradnje pri 600 °C se povećava s povećanjem udjela FS-a, osim za PLA s 1 mas. % FS. Ostatak na 600 °C u struji zraka znatno je niži u odnosu na ostatak u struji dušika za sve PLA/FS kompozite.

Dinamičko mehaničkom analizom se dolazi do zaključka da kompoziti s većim udjelom FS-a imaju veći modu pohrane pri 25 °C. Na temelju modula gubitka i kuta faznog pomaka se može zaključiti da se temperatura staklastog prijelaza kompozita neznatno mijenja u odnosu na čisti PLA.

Izmjereni kontaktni kutovi s vodom i dijodometanom ne pokazuju trend promjena kontaktnih kutova kompozita s obzirom na udio FS-a. Također je utvrđeno da kompoziti s većim udjelom FS-a imaju manje disperzne doprinose, osim za PLA sa 3 mas. %, a veće polarne doprinose, osim za PLA sa 5 mas. % FS. Slobodne energije površine PLA/FS kompozita, u usporedbi s čistim PLA, za kompozite PLA sa 1 mas. % FS i 5 mas. % FS padaju, dok za kompozite PLA sa 3 mas. % FS i 7 mas. % FS rastu.

Ispitivanjem bubrenja utvrđeno je da su kompoziti s većim udjelom FS-a hidrofilniji.

## 7. LITERATURA

- [1] Patwary Sayed M. A., Surid S. M., Gafur M. A.; Properties and Applications of Biodegradable Polymers, *Journal of Research Updates in Polymer Science*, vol. 9, 2020, 32–41
- [2] Chen C.-C., Chueh J.-Y., Tseng H., Huang H.-M., Lee S.-Y.; Preparation and Characterization of Biodegradable PLA Polymeric Blends, *Biomaterials*, vol. 24, no. 7, 2003, 1167–1173
- [3] Tsukada M., Gotoh Y., Yasui H., Freddi G., Usuki H.; Comparison of chemical and physical properties of the byssus of *Mytilus edulis* with those of silk fibroin fibers, *The Journal of Sericultural Science of Japan*, 1995, 435-445
- [4] Vukelić T., Pavunc Samaržija M., Vujasinović E.; Normizacija metoda ispitivanja biorazgradivosti polimera i postupak certificiranja, *Tekstil*, vol. 66, 2017, 113-126
- [5] Bahl S., Dolma J., Jyot Singh J., Sehgal S.; Biodegradation of Plastics: A State of the Art Review, *Materials Today: Proceedings*, vol. 39, 2021, 31–34
- [6] Leja K., Grażyna L.; Polymer biodegradation and biodegradable polymers-a review, *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 19, 2010, 255-266
- [7] Bastioli C., Handbook on biodegradable polymers, 2nd Edition, Smithers Rapra Press, Shrewsbury, 2014.
- [8] Bajpai P. K., Singh I., Madaan J.; Development and Characterization of PLA-Based Green Composites: A Review, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 27, no. 1, 2014, 52–81
- [9] Garlotta D.; A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 9, no. 2, 2001, 63–84
- [10] Murariu M., Dubois P.; PLA Composites: From Production to Properties, *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, 2016, 17–46
- [11] Li G., Zhao M., Xu F., Yang B., Li X., Meng X., Li Y.; Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid, *Molecules (Basel, Switzerland)* vol. 25, 2020, 21-23

- [12] Carrasco F., Pagès P., Gámez-Pérez J., Santana O. O., MasPOCH M. L.; Processing of Poly(Lactic Acid): Characterization of Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 2, 2010, 116–125
- [13] Narayanan G., Vernekar V. N., Kuyinu E. L., Laurencin C. T.; Poly (Lactic Acid)-Based Biomaterials for Orthopaedic Regenerative Engineering, *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, 2016, 247–276
- [14] Drumright R. E., Gruber P. R., Henton D. E.; Polylactic Acid Technology, *Advanced Materials*, vol. 12, 2000, 1841-1846
- [15] Farah S., Anderson D. G., Langer R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications — A Comprehensive Review, *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, 2016, 367–392
- [16] Vepari C., David L. K.; Silk as a Biomaterial, *Progress in Polymer Science*, vol. 32, no. 8–9, 2007, 991–1007
- [17] Sun W., Gregory D. A., Tomeh M. A., Zhao X.; Silk Fibroin as a Functional Biomaterial for Tissue Engineering, *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 22, no. 3, 2021, 1499
- [18] Li Z.-H., Ji S.-C., Wang Y.-Z., Shen X.-C., Liang H.; Silk Fibroin-Based Scaffolds for Tissue Engineering, *Frontiers of Materials Science*, vol. 7, no. 3, 2013, 237–247
- [19] Patil P. P., Reagan M. R., Bohara R. A.; Silk Fibroin and Silk-Based Biomaterial Derivatives for Ideal Wound Dressings, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 164, 2020, 4613–4627
- [20] Hu X., Kaplan D., Cebe P.; Effect of Water on the Thermal Properties of Silk Fibroin, *Thermochimica Acta*, vol. 461, no. 1–2, 2007, 137–144
- [21] Agarwal N., Hoagland D. A., Farris R. J.; Effect of Moisture Absorption on the Thermal Properties Of Bombyx Mori Silk Fibroin Films, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 63, no. 3, 1997, 401–410
- [22] Altman G. H., Diaz F., Jakuba C., Calabro T., Horan R. L., Chen J., Kaplan D. L.; Silk-Based Biomaterials, *Biomaterials*, vol. 24, no. 3, 2003, 401–416

- [23] Filetin T., Kovačiček F., Indof J.; Svojstva i Primjena Materijala, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2002.
- [24] Sabu T., Kuruvilla J., Koichi G.; Polymer Composites: Macro- and Microcomposites, Wiley-VCH Verlag, 2012.
- [25] Filetin T.; Materijali i tehnološki razvoj, Zagreb, Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, 2002.
- [26] Akintayo O. S., Olajide J. L., Betiku O. T., Egoh A. J., Adegbesan O. O., Daramola O. O., Desai D. A.; Poly(Lactic Acid)-Silkworm Silk Fibre/Fibroin Bio-Composites: A Review of Their Processing, Properties, and Nascent Applications, *EXPRESS Polymer Letters*, vol. 14, no. 10, 2020, 924–951
- [27] Shah T. V., Dilip V. V.; A Glimpse of Biodegradable Polymers and Their Biomedical Applications, *E-Polymers*, vol. 19, no. 1, 2019, 385–410
- [28] Ikada Y., Hideto T.; Biodegradable polyesters for medical and ecological applications, *Macromolecular rapid communications*, vol.21, no.3, 2000, 117-132
- [29] Skalak R., Fox C.F.; Tissue engineering. Granlibakken, Lake Tahoe, Proc wrkshop, New York, Liss, 1988, 26–29
- [30] Chapekar M. S.; Tissue Engineering: Challenges and Opportunities, *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 53, no. 6, 2000,617–620
- [31] Puppi D., Chiellini F., Piras A. M., Chiellini E.; Polymeric materials for bone and cartilage repair, *Progress in Polymer Science*, vol. 35, 2010, 403 – 440
- [32] Moroni L., Elisseff J. H.; Biomaterials engineered for integration, *Materials Today* , vol. 5, 2008, 44 – 51
- [33] Badylak S. F.; The extracellular matrix as a biologic scaffold material, *Biomaterials*, vol. 28, 2007, 3587 – 3593
- [34] Kimura H., Ogura Y.; Biodegradable Polymers for Ocular Drug Delivery, *International Journal of Ophthalmology*, vol. 215, no. 3, 2001,143–155



- [35] Park J. H., Park J., Ye M., Park K.; Biodegradable Polymers for Microencapsulation of Drugs, *Molecules (Basel, Switzerland)*, vol. 10, no. 1, 2005, 146–161
- [36] Jeong B., Choi Y. K., Bae Y. H., Zentner G., Kim S. W.; New Biodegradable Polymers for Injectable Drug Delivery Systems, *Journal of Controlled Release: Official Journal of the Controlled Release Society*, vol. 62, no. 1–2, 1999, 109–114
- [37] Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Rosa M. D.; Biodegradable Polymers for Food Packaging: A Review, *Trends in Food Science & Technology*, vol. 19, no. 12, 2008, 634–643
- [38] Zhong Y., Godwin P., Jin Y., Xiao H.; Biodegradable Polymers and Green-Based Antimicrobial Packaging Materials: A Mini-Review, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 3, no. 1, 2020, 27–35
- [39] Vroman I., Lan T.; Biodegradable Polymers, *Materials*, vol. 2, no. 2, 2009, 307–344
- [40] Liu E., Zhang L., Dong W., Yan C.; Biodegradable Plastic Mulch Films in Agriculture: Feasibility and Challenges, *Environmental Research Letters*, vol. 16, no. 1, 2021, 16
- [41] Roy A., Singh S., Bajpai J., Bajpai A.; Controlled Pesticide Release from Biodegradable Polymers, *Open Chemistry*, vol. 12, no. 4, 2014, 453–469
- [42] Govorčin Bajsić, E.; Toplinska analiza, predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, Zagreb, 2020.
- [43] Govorčin Bajsić, E. Dinamičko mehanička analiza, predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, Zagreb, 2020.
- [44] Govorčin Bajsić, E. Termogravimetrijska analiza, predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, Zagreb, 2020.
- [45] Leskovic, M., Karakterizacija površine, predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, Zagreb, 2020.
- [46] Govorčin Bajsić, E. Procesi prerade polimernih materijala, predavanja iz kolegija Polimerni inženjerski materijali, FKIT, Zagreb, 2020.

- [47] Lim C. T., Tan E. P. S., Ng S. Y.; Effects of Crystalline Morphology on the Tensile Properties of Electrospun Polymer Nanofibers." *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 14, 2008, 92
- [48] Govorčin Bajsić, E., Holjevac Grgurić, T., Mijović, B., Vrgoč Zimić, I., Dolenc, T., Kuzmić, S., Zdraveva, E.; Preparation and Characterization of Electrospun PCL/Silk Fibroin Scaffolds, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, vol. 35, no. 1, 2021, 31–42
- [49] Wang F., Wu, H. Venkataraman, V., Hu X.; Silk Fibroin-Poly(Lactic Acid) Biocomposites: Effect of Protein-Synthetic Polymer Interactions and Miscibility on Material Properties and Biological Responses, *Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications*, vol. 104, no. 109890, 2019, 157-162
- [50] Zhang H., Magoshi J., Becker M., Chen J. Y., Matsunaga R.; Thermal Properties OfBombyx Mori Silk Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, no. 8, 2002, 1817–1820
- [51] Zini E., Baiardo M., Armelao L., Scandola M.; Biodegradable Polyesters Reinforced with Surface-Modified Vegetable Fibers, *Macromolecular Bioscience*, vol. 4, no. 3, 2004, 286–295
- [52] Hedenberg P., Gatenholm P.; Conversion of Plastic/Cellulose Waste into Composites. I. Model of the Interphase, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 56, no. 6, 1995, 641–651
- [53] Wielage B., Lampke T., Utschick H., Soergel F.; Processing of Natural-Fibre Reinforced Polymers and the Resulting Dynamic–Mechanical Properties, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 139, no. 1–3, 2003, 140–146
- [54] Liu W., Misra M., Askeland P., Drzal L. T., Mohanty A. K.; ‘Green’ Composites from Soy Based Plastic and Pineapple Leaf Fiber: Fabrication and Properties Evaluation, *Polymer*, vol. 46, no. 8, 2005, 2710–2721

