

Priprava i karakterizacija PLA kompozita

Mršić, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:257066>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Mršić

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA PLA KOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Elvira Vidović, izv. prof.

Članovi povjerenstva:

1. Izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović
2. Dr. sc. Fabio Faraguna, poslijedoktorand
3. Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, srpanj 2015.

ZAHVALE

Pri izradi ovog rada stekla sam brojna nova znanja i lijepa iskustva te bih za to zahvalila svim osobama koje su bile dio toga.

Prvenstveno bih zahvalila svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Elviri Vidović, na pomoći sa svojim iskustvom, znanjem i vodstvom.

Veliko hvala ide dr. sc. Fabiu Faraguni na strpljenju i pomoći pri eksperimentalnom radu na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije te savjetima koji su pomogli pri izradi ovog rada.

Osim toga htio bih zahvaliti svima ostalima sa Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije za svu pomoć pri eksperimentalnom radu.

SAŽETAK

U ovom radu istraživali su se kompozitni materijali biorazgradivog polilaktida (PLA) ojačani s mineralnim punilima - Schwerspatom (S) i Glimmerom POS (GL). Umješavanjem u Brabender gnjetalici i prešanjem pripremili su se kompoziti s 0,1; 0,5; 1 i 5 mas. % punila, a iz otopine i prešanjem s 0,1 i 1 mas. % punila. Određivala su se i uspoređivala mehanička i toplinska svojstva dobivenih materijala i čistog polimera. Ispitivanjima univerzalnom kidalicom dobiven je uvid u mehanička svojstva pripremljenih kompozita i PLA. Određivana su vlačna čvrstoća, Young-ov modul i prekidno rastezanje. Dinamičko mehaničkom analizom ispitivana su primarna viskoelastična svojstva materijala kao i utjecaj punila na temperaturu staklastog prijelaza polimerne matrice. Toplinska stabilnost uzoraka određivana je termogravimetrijskom metodom, a uvid u fazne prijelaze i temperature faznih prijelaza polimera (matrice) dobiven je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Također se određivao kontaktni kut uzoraka s vodom, formamidom i dijodometanom kao testnim kapljevina, te je računata površinska energija pripremljenih materijala.

Karakterizacijom kompozitnih materijala ustanovljeno je da se dodatkom punila u polilaktid poboljšavaju njegova svojstva. U prisustvu punila polimernoj matrici potrebno je dulje vrijeme za fazne prijelaze što se očitava u pomaku temperatura staklišta, kristališta i tališta na više vrijednosti. DSC analizom ustanovljeno je i smanjenje udjela kristalinične faze dodatkom punila. Punilo povećava nosivost opterećenja polimerne matrice, vidljivo iz porasta modula pohrane. Kompozitni materijali također imaju bolja mehanička svojstva, tj. veći Young-ov modul, rasteznu i prekidnu čvrstoću kao i prekidno rastezanje. Kompozitni materijali toplinski su stabilniji od čistog polimera. Toplinska degradacija počinje na 50 °C višoj temperaturi od čistog polilaktida.

Ključne riječi: polilaktid, kompozit, punilo, Schwerspat, Glimmer POS, karakterizacija

ABSTRACT

This work investigates composites of biodegradable polylactide (PLA) reinforced with mineral fillers - Schwerspat (S) and Glimmer POS (GL). Composites with 0.1; 0.5; 1 and 5 weight % filler were prepared in a Brabender mixer and molded under pressure. Composites with 0.1 and 1 weight % Schwerspat and Glimmer were prepared by solution mixing and molded under pressure. The mechanical and thermal properties of the composites and pure polymer were investigated and compared to each other. An overview of the mechanical properties of PLA and prepared composites was achieved through experiments with an universal testing machine. The tensile strength, Young's modulus and elongation of the materials were determined. Dynamic mechanical analysis was used to investigate the primary viscoelastic properties of the materials and the effect of fillers on the glass transition temperature of the polymer matrix. The thermal stability of the samples was monitored by thermogravimetric method and insights into phase transition temperature of the phase transition of the polymer (matrix) obtained by differential scanning calorimetry. The contact angles of test liquids (water, formamide and diiodomethane) and free surface energy were also determined.

Characterization of the composite materials revealed that the addition of fillers to polylactide improves its properties. In the presence of fillers the polymer matrix needs more time for phase transitions which can be seen in the shift of glass transition, crystallization and melting temperatures to higher values. DSC analysis also showed that by the addition of fillers the crystallinity of the polymer lowers. The filler increases the load carrying capacity of the polymer matrix, evident from the increase in storage modulus. Composite materials also have better mechanical properties, i.e. higher Young's modulus, tensile and breaking strength as well as elongation. Composite materials are thermally more stable than the pure polymer. Thermal degradation starts at 50 ° C higher temperature than the pure polylactide.

Keywords: polylactide, composite, filler, Schwerspat, Glimmer POS, characterization

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. TEORIJSKI UVOD | 2 |
| 2.1. BIORAZGRADNJA I BIOPOLIMERI | 2 |
| 2.2. POLILAKTID (PLA) | 3 |
| 2.2.1. DOBIVANJE POLILAKTIDA | 6 |
| 2.3. KOMPOZITNI MATERIJALI..... | 8 |
| 3.2.1. PMC - KOMPOZITI S POLIMERNOM MATRICOM..... | 9 |
| 3.2.2. PLA KOMPOZITI..... | 11 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 13 |
| 3.1. MATERIJALI | 13 |
| 3.2. PRIPRAVA KOMPOZITNIH MATERIJALA..... | 14 |
| 3.2.1. UMJEŠAVANJE U BRABENDER GNJETALICI | 14 |
| 3.2.2. PRIPRAVA KOMPOZITA IZ OTOPINE | 16 |
| 3.2.3. PREŠANJE U KALUPU | 17 |
| 3.3. METODE KARAKTERIZACIJE | 18 |
| 3.3.1. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA | 18 |
| 3.3.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA | 19 |
| 3.3.3. DIFERENCIJALNO PRETRAŽNA KALORIMETRIJA | 20 |
| 3.3.4. UNIVERZALNA MEHANIČKA KIDALICA..... | 21 |

| | |
|---|----|
| 3.3.5. KONTAKTNI KUT | 21 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 25 |
| 4.1. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA | 25 |
| 3.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA | 36 |
| 3.3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA KIDALICOM | 41 |
| 3.4. DSC REZULTATI..... | 46 |
| 4.5. KONTAKTNI KUT..... | 57 |
| 5. ZAKLJUČAK | 63 |
| 6. LITERATURA..... | 65 |
| 7. POPIS OZNAKA..... | 67 |
| 8. ŽIVOTOPIS | 69 |

1. UVOD

Tijekom 2010.godine u svijetu je proizvedeno 265 milijuna tona plastike, od toga 57 milijuna samo u Europi. Trenutno oko 80 % svih plastičnih materijala dobiva se iz fosilnih (neobnovljivih) izvora petrokemijskom industrijom. Rastom uporabe plastičnih proizvoda kratkog životnog vijeka raste njihov teret na okoliš tijekom proizvodnje polimera i plastike te njihovog odlaganja. Plastični proizvodi materijali su velikog volumena, tj. male specifične gustoće koji zauzimaju velik prostor na odlagalištima. Nekontroliranim odlaganjem plastičnog otpada može doći do prodiranja štetnih tvari u podzemne vode, stvaranja neugodnih mirisa, uništenja lokalne flore i faune, onečišćenja tla itd.¹

Kako raste ekološka svijest potrošača i industrije radi se na smanjenju plastičnog otpada i njegovog utjecaja na okoliš. Neke od opcija su ponovno korištenje proizvoda i recikliranje, također se intenzivno radi na razvoju biopolimera, tj. polimera iz obnovljivih izvora koji su razgradivi u prirodi. Upotreba polimera iz obnovljivih izvora smanjuje ovisnost o fosilnim izvorima. Veliko ograničenje širenju njihove uporabe predstavlja njihova viša cijena u usporedbi s jeftinim polimerima petrokemijske industrije.¹ Alifatski poliester polilaktid (PLA) postojeća je biopolimerna alternativa za petrokemijske plastike u mnogim primjenama. Dobiveni iz obnovljivih prirodnih izvora, nakon uporabe plastični materijali polilaktida mogu se reciklirati ili hidrolizirati ponovno u mliječnu kiselinu, koja se ponovno uvodi u proces polimerizacije PLA. S obzirom da njegovim spaljivanjem ne nastaju štetni proizvodi može se pored odlagališta otpada zbrinjavati i u spalionicama. Iako polilaktid ima velik komercijalni potencijal, loša toplinska stabilnost i krtoš u usporedbi s drugim plastikama kao i troškovi proizvodnje ograničavaju njegovu primjenu.² S ciljem poboljšanja svojstava polilaktida intenzivno se istražuju moguće kemijske modifikacije PLA, polimerne mješavine s biorazgradivim i sintetskim polimerima, te kompoziti s umjetnim i prirodnim materijalima.

U ovom radu pripremali su se i karakterizirali kompoziti polilaktida s mineralnim punilima Schwerspat i GlimmerPOS. Istraživana su svojstva polimera i kompozita kao i utjecaj udjela punila u kompozitima na primjenska svojstva materijala.

2. TEORIJSKI UVOD

2.1. BIORAZGRADNJA I BIOPOLIMERI

Polimerni materijali su tijekom svog životnog vijeka u stalnoj interakciji s okolišem i njegovim utjecajima te se pri tom postupno razgrađuju ili degradiraju. Razgradnjom ili degradacijom polimera smatra se slabljenje njegovih uporabnih svojstava (otvrdnjavanje, povećanje krhkosti, promjena boje, narušavanje mehaničkih svojstva itd.) kao posljedica promjena u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi izazvane kemijskim i/ili fizičkim utjecajima. Do razgradnje polimernih materijala ne dolazi samo tijekom njihove uporabe i odlaganje već i prilikom same proizvodnje, prerade i uporabe materijala. Sklonost razgradnji, kao i brzina razgradnje, ovisi o specifičnosti svakog polimera i okolini u kojoj se oni rabe. S obzirom na vrstu uzroka razgradnja se može podijeliti na toplinsku, oksidacijsku, fotokemijsku, ionizacijsku, kemijsku, mehaničku, starenje i biorazgradnju. Kako uzroci razgradnje, poput mehaničkog naprezanja, izloženost materijala svjetlosti, kisiku, vlazi, mogu djelovati istodobno ili slijedno ovisno okolini materijala tako se i vrste razgradnje mogu zbivati istovremeno ili uzastopno.³

Biološka razgradnja ili biodegradacija je proces u kojem se degradacija organskih tvari odvija pod enzimskim djelovanjem mikroorganizama poput gljivica, bakterija i algi. Tijekom degradacije polimernih materijala prvo dolazi do procesa fragmentacije, prilikom čega se materijal mehanički raspada pod utjecajem živih i neživih čimbenika. Stupanj fragmentacija odvija se u svim vrstama razgradnje. Biodegradacija je specifična po svom drugom procesu, tj. mineralizaciji materijala. Mineralizacijom biorazgradljivi polimeri se razlažu na konačne produkte. Tijekom aerobne razgradnje pretvaraju se u vodu, ugljični dioksid i biomasu (kompost), a anaerobnom razgradnjom u metan, vodik i biomasu.¹

FRAGMENTACIJA + MINERALIZACIJA = BIORAZGRADNJA

Brzina biorazgradnje ovisi o okolišu, tj. temperaturi, prisutnosti kisika i vlage, vrsti mikroorganizma aktivnih pod tim utjecajima, te o samim svojstvima polimernog materijala - struktura, morfologija, kristalnost, topljivost, molekulska masa. Djelovanje enzima ovisi o mogućnosti prodiranja enzima u strukturu polimera i iniciranja biokemijske reakcije s lako reaktivnim skupinama u molekuli polimera.³ Biorazgradivi polimeri nisu samo prirodni polimeri, tj. polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora, već i neki sintetski polimeri. Sintetski polimeri s funkcionalnim skupinama u osnovnom lancu poput alifatskih poliestera i poliuretana, te polimeri topljivi u vodi poput poli(vinil - alkohola), poli(etilen - oskida), polimeri s poliakrilnom ili poliestersulfonskom kiselinom također su

biorazgradljivi. Biorazgradljivim polimerom smatraju se polimeri koji se pod utjecajem mikroorganizama razgrade za 60 do 90 % tijekom 60 do 180 dana.³

Biopolimerima smatraju se polimeri iz obnovljivih izvora, koji mogu biti biorazgradivi i nebiorazgradivi, biorazgradivi sintetski polimeri iz fosilnih izvora te mješavine polimera iz obnovljivih i neobnovljivih izvora. Polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora kao što su celuloza, polimeri na bazi škroba (kukuruz, pšenica, krumpir, tapioka, riža) i polimeri iz soje primjeri su biopolimera. Također se ističu i polimeri sintetizirani pomoću mikroorganizama – polihidroksialkanoati (PHA). Biopolimeri iz obnovljivih izvora predstavljaju novu generaciju polimera koji smanjuju utjecaj na okoliš, s gledišta potrošnje energije i s količinom proizvedenih stakleničkih plinova. Jedni od najčešćih prirodnih polimera su polisaharidi (celuloza, škrob, glikogen) i bjelančevine (gluten, kolagen, enzimi), u ostale oblike prirodnih polimera spadaju lignin, poliesteri itd.¹

Polimere na osnovi obnovljivih izvora dijelimo na:⁴

1. Prirodne makromolekule ili polimere dobivene izravno iz biomase: polisaharidi (škrob, celuloza), polipeptidi i poliproteini, prirodna guma
2. Polimere sintetizirane iz monomera koji su dobiveni iz obnovljivih izvora (PLA - polilaktid) i polimere dobivene pomoću mikroorganizama (PHA - polihidroksialkanoati).

Upotreba polimera iz obnovljivih izvora smanjuje ovisnost o fosilnim izvorima. Veliko ograničenje širenju njihove upotrebe predstavlja njihova viša cijena u usporedbi s jeftinim polimerima petrokemijske industrije. Razvoj polimera iz obnovljivih izvora trenutno je na vrhuncu, ali prije uspješnog velikog prodora na tržište, potrebno je savladati još neka ograničenja u vezi uporabe i prerade.¹

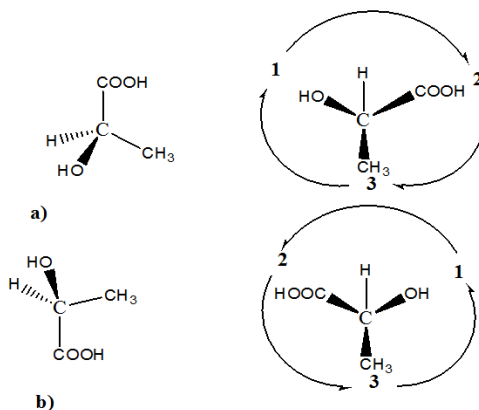
2.2. POLILAKTID (PLA)

Alifatski poliestar polilaktid (PLA) postojeća je biopolimerna alternativa za petrokemijske plastike u mnogim primjenama. Proizvodi se od monomera mliječne kiseline, dobivene fermentacijom šećera kukuruza i šećerne repe ili iz otpadne biomase sirutke i celuloze. Dobiven iz obnovljivih prirodnih izvora, nakon uporabe plastični materijali polilaktida mogu se reciklirati ili hidrolizirati u mliječnu kiselinu, koja se ponovno uvodi u proces polimerizacije PLA. Kako je polilaktid biorazgradljiv također degradira u ugljikov dioksid, vodu i biomasu. S obzirom da njegovim spaljivanjem ne nastaju štetni proizvodi može se pored odlagališta otpada zbrinjavati i u spalionicama.² Na **Slici 1.1.** prikazan je životni ciklus polilaktida.

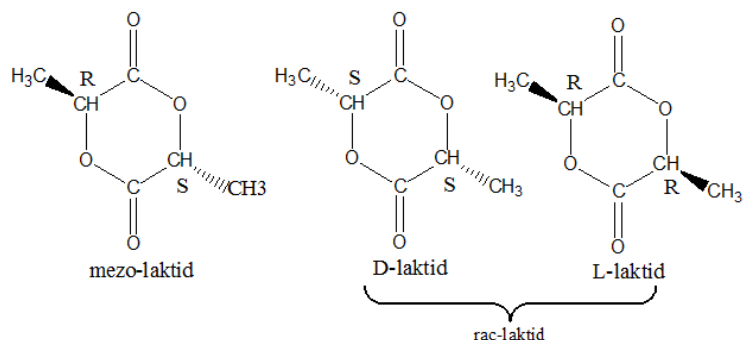


Slika 2.1. Životni ciklus polilaktida (PLA)⁴

Mliječna kiselina pojavljuje se u dva različita optički aktivna stereoisomera (Slika 2.2.). Laktid, ciklički diester mliječne kiseline koji služi za dobivanje PLA polimerizacijom otvaranjem prstena, može postojati kao : L(-)-laktid (*S,S*), D(+)-laktid (*R,R*) i optički neaktivan *mezo*-laktid (*R,S*) (Slika 2.3.).⁵



Slika 2.2. a) R-konfiguracija i b) S-konfiguracija mliječne kiseline⁵



Slika 2.3. Konfiguracije L, D i *mezo*-laktida⁵

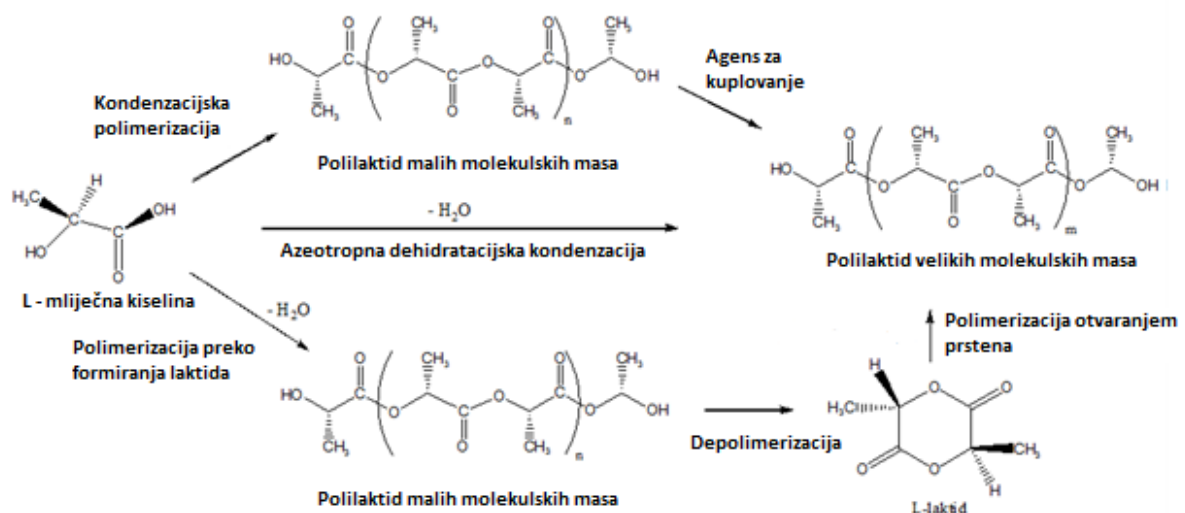
PLA jedan je od rijetkih polimera čija se stereokemijska struktura može modificirati polimerizacijom kontrolirane smjese L- ili D- izomera za dobivanje amornih i kristaliničnih polimera visokih molekulskih masa. Općenito, polimer građen od L-izomera naziva se poli(L-laktid) (PLLA), dok polimer dobiven s oba stereozimera naziva se poli(D,L-laktid) (PDLLA).⁶ Relativni udio i raspored stereoizomera utječu na svojstva dobivenog polimera. Temperatura staklišta PLLA je oko 60 °C, a ravnotežna temperatura tališta na 207 °C.⁷ Ugradnjom D- i *mezo*- laktida smanjuje se temperatura staklišta kao i brzina i stupanj kristalizacije polimera. Nakon dodatka kojih 15 % *mezo*-laktida polimer više ne kristalizira.⁷ Prema drugim literaturnim izvorima, staklište PLA homopolimera je na oko 55 °C, a temperatura taljenja oko 175 °C, s temperaturama prerade od 185 do 190 °C i početkom toplinske degradacije iznad 200 °C.⁶ Polilaktid visokih molekulskih masa bezbojan je, sjajan i tvrd termoplast svojstava sličnih polistirenu. Amorfni PLA otapa se u organskim otapalima poput tetrahidrofurana (THF), u kloriranim otapalima (kloroformu), benzenu, acetonitrilu i dioksanu.⁶

Zbog svoje biorazgradljivosti i biokompatibilnosti polilaktid ima mnoge primjene u medicini kao fiksatori fraktura, kirurški konac za šivanje unutrašnjih rana, razne vrste implantata kao i sustav za ciljanu raspodjelu i kontrolirano oslobađanje lijekova.⁵ Danas se sve više koristi kao materijal tehničke primjene. Prema svojstvima polilaktid se često uspoređuje s polistirenom (PS). Visoke je čvrstoće i modula elastičnosti, ali veoma krta u usporedbi s PS. Može se poput ostalih termoplasta oblikovati standardnim metodama ekstruzije, injekcijskog prešanja, prešanja, injekcijskim i ekstruzijskim puhanjem filmova u razne proizvode.² Transparentnost i neštetnost u kontaktu s hranom čini ga idealnom ambalažom hrane i pića. Poljoprivredne folije i vrećice također se proizvode od PLA. Zbog svoje visoke cijene u usporedbi s petrokemijskim polimerima, polilaktid se najviše upotrebljava u razvijenim državama. Boce za mineralnu vodu su test proizvodi tvrtke NatureWorks. U japanskim restoranima brze hrane, MosBurger hladna se pića služe u čašama od PLA. U Japanu, PLA se uspješno primjenjuje kao dio komponenti za Fujitsu-ovu memoriju računala, za Sony-jeve slušalice kao i kod drugih komponenti mobilnih telefona. Toyota Motor Corp. je prva primijenila PLA u svojim

automobilima kao dijelovi prekrivača za rezervne gume i prekrivača podova za Raum i Prius automobile.⁵ Iako polilaktid ima velik komercijalni potencijal, loša toplinska stabilnost i krtoš u usporedbi s drugim plastikama kao i troškovi proizvodnje ograničuju njegovu primjenu. S ciljem poboljšanja svojstava polilaktida intenzivno se istražuju moguće kemijske modifikacije PLA, polimerne mješavine s biorazgradivim i sintetskim polimerima, te kompoziti (mikro i nanokompoziti) s umjetnim i prirodnim materijalima.

2.2.1. Dobivanje polilaktida

Polilaktid se može pripraviti izravnom kondenzacijom mliječne kiseline ili polimerizacijom otvaranja prstena cikličkog laktida. Budući da je izravna kondenzacija ravnotežna reakcija, otežano uklanjanje vode u kasnijim fazama polimerizacije ograničava konačnu molekulska masu polimera koja se može postići ovim pristupom. Mitsui Toatsu Chemicals patentirao je azeotropni destilacijski postupak pripreme polilaktida u kojem se korištenjem otapala visokog vrelišta olakšava uklanjanje vode i time postižu polimerne makromolekule visokih molekulskih masa (**Slika 2.4.**).⁷



Slika 2.4. Sinteza polilaktida velikih molekulskih masa⁵

Kondenzacijska polimerizacija je najjeftiniji postupak dobivanja polilaktida. Polikondenzacijom mliječne kiseline dobivaju se polimeri malih molekulskih masa s ekvimolarnim udjelom hidroksilnih i karboksilnih skupina. Kako bi se povećala molekulska masa upotrebljavaju se razni dodaci poput agenasa za ubrzanje esterifikacije ili sparivanja (kuplovanja) što poskupljuje proces i mijenja kinetičke parametre reakcije.⁶ Kao promotori esterifikacije najčešće se koriste trifosgen, dicikloheksilkarbodiimid i karbonildiimidazol. Korištenjem promotora esterifikacije dobiva se produkt visoke čistoće bez ostataka katalizatora i metala te oligomera. Povećanje broja koraka reakcije poskupljuje proces, kao i dodatni procesi uklanjanja ili neutralizacije nastalih nusprodukata.

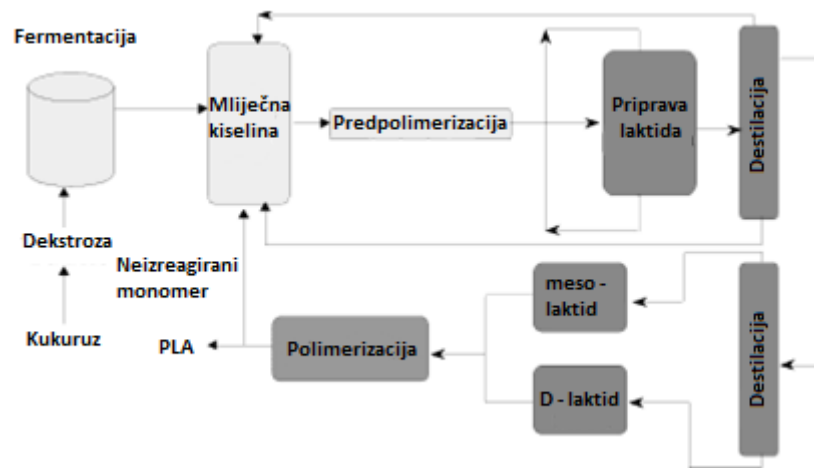
Izocijanati, anhidridi i epoksidi mogu poslužiti kao agensi sa kuplovanje. Njihovim korištenjem nema dodatnih reakcijskih koraka i dodavaju se u manjim količinama nego promotori esterifikacije što rezultira jeftinijim procesom. Krajnji produkt može sadržavati neizreagirane agense, ostatne metale i polimerne nečistoće.⁶

Kod PLA, azeotropna polikondenzacija je postupak dobivanja polimera velikih molekulskih masa bez dodataka pomoćnih sredstava poput produživača lanca. Glavni nedostaci metode su korištenje otapala i ostatni katalizator u reakcijskoj smjesi i proizvodu. Opći postupak pripreve polilaktida sastoji se od uklanjanja kondenzirane vode destilacijom mliječne kiseline pri sniženom tlaku na temperaturi od 130 °C u trajanju 2 do 3 sata. Zatim se u reakcijsku smjesu dodaju katalizator i difenil eter, a na reakcijsku posudu pričvršćuje cijev pakirana molekularnim sitima. Refluks otapala vraća se u posudu kroz molekularna sita 30 do 40 sati na 130 °C, a polimer se zatim izolira ili otopi i istaloži za dodatno pročišćavanje. Dobiveni polimer velikih je molekulskih masa, ali sa značajnim nečistoćama ostatnog katalizatora. Preostali katalizator može uzrokovati poteškoće tijekom daljnje prerade polilaktida poput neželjene degradacije, nekontrolirane hidrolize. Problematična može biti i toksičnost katalizatora kod medicinske uporabe. Preostali katalizator može se deaktivirati dodatkom fosforne kiseline, a dodatkom jake kiseline poput sumporne kiseline katalizator se može istaložiti.⁶

Kod dobivanja polilaktida preko laktida u prvom koraku se polikondenzacijom mliječne kiseline dobiva polilaktid niskih molekulskih masa. Zagrijavanjem i vakuumom iz reakcijske se smjese uklanja voda. Molekulske mase dobivenih oligomera kreću se od 500 do 2000 g mol⁻¹. U sljedećem koraku se u vakuumu uz prisutnost katalizatora iz oligomera dobiva laktid. Polimerizaciju otvaranjem prstena laktida prvi je demonstrirao Carothers 1932. godine, ali polilaktid velike molekulske mase nije dobijen sve dok DuPont nije unapredio proces prečišćavanja laktida 1954. godine.⁵ PLA može se prirediti kationskom i anionskom polimerizacijom otvaranja prstena koristeći razne inicijatore i katalizatore (kositar, cink, alumunij, katalizatori teških metala).⁶ Novija istraživanja usmjerena su na smanjenje vremena trajanje polimerizacije. Mikrovalovi su primijenjeni za sintezu polilaktida uz kositrov (II) dietilheksanoat katalizator. Ovim postupkom polimerizacija se pojednostavljuje i ubrzava na trajanje 20 do 30 minuta. Reakcija se može odvijati u masi ili otopini, suspenziji ili emulziji. Reakcija otvaranja prstena odvija se na temperaturi oko 200 do 300 °C u visokom vakuumu.⁵

Cargill Dow LLC razvio je patentirani, jeftin kontinuiran postupak proizvodnje polilaktida iz mliječne kiseline sinteziranjem laktida i PLA u masi. Sintezom u masi u potpunosti se eliminira upotreba skupih i ekološki štetnih otapala, te se dobiva komercijalno održiv proizvod. Postupak počinje kontinuiranom polikondenzacijom mliječne kiseline u polilaktid malih molekulskih masa. Dobiveni oligomeri se zatim uz kositrov katalizator, koji poboljšava selektivnost i brzinu reakcije,

konvertiraju u smjesu stereoisomera cikličkog laktida. Slijedi pročišćavanje rastaljene smjese laktida vakuum destilacijom. Na kraju slijedi polimerizacija otvaranjem prstena uz kositreni katalizator, kojom se dobiva PLA velikih molekulskih masa. Neizreagirani monomer uklanja se pod vakuumom i vraća na početak procesa (Slika 2.5.).⁷



Slika 2.5. Proizvodnja polilaktida polimerizacijom u masi⁷

2.3. KOMPOZITNI MATERIJALI

Kompozitni materijali ili kompoziti su heterogeni, višefazni sustavi dobiveni kombinacijom dvije ili više komponenata s ciljem dobivanja novih materijala željenih svojstava i strukture. Kompoziti pokazuju razne prednosti u usporedbi s konvencionalnim materijalima. Poželjni su radi boljih mehaničkih svojstava, otpornosti na koroziju, održavanja, vijeka trajanja, te su jači, lakši i jeftiniji od tradicionalnih materijala. "Dizajniranjem svojstava" mogu se postići poboljšanje kombinacije svojstava, kao što su krutost, čvrstoća, tvrdoća, težina, ponašanje pri visokim temperaturama, kemijska postojanost, električna ili toplinska vodljivost.⁸

Svojstva kompozita ovise o svojstvima sastavnica tj. matrice i ojačala (punila), veličini i raspodijeli, volumnom udjelu, obliku sastavnica te prirodi i jakosti veza između matrice i punila. Matrica je kontinuirana faza sustava, a punilo diskontinuirana faza. Matrica okružuje punilo, drži ga zajedno i štiti od vanjskih utjecaja, prenosi opterećenja na punilo, daje vanjski oblik kompozitu, određuje njegovo ponašanje pod djelovanjem vanjskih utjecaja, npr. utjecaj atmosfere.⁸ Ona posjeduje većinu željenih fizičkih, kemijskih i procesnih svojstava, a ojačalo poboljšava neka važnija svojstva poput vlačne čvrstoće, otpornosti prema puzanju ili otpor prema pucanju. Zadaća punila je da budu nosivi element kompozita, osiguraju visoku čvrstoću, krutost i otpornost na trošenje, te

ostala zahtijevana svojstva kompozita (toplinska i električna vodljivost). Mogu se koristiti i u svrhu povećanja ekonomičnosti matrice (miješanjem s materijalom koji će poboljšati izgled ili smanjiti cijenu, održavajući ostala dobra svojstva matrice).⁹

Podjela kompozitnih materijala vrši se prema vrsti materijala koji čine matricu i obliku punila. Matrica može biti metalna (MMC), keramička (CMC), polimerna (PMC). Punilo može biti u obliku čestica, vlakana, te strukturni kompoziti - sendvič konstrukcije i slojeviti kompoziti (laminati). Kao metalne matrice služe aluminij, nikal, bakar, srebro, super legure, legure aluminija, magnezija, titana i bakra. Punila u metalnim kompozitima su najčešće čestice, kontinuirana vlakna (ugljik, silicijev karbid, bor, aluminij i tvrdi metali), diskontinuirana vlakna i viskeri (silicijev karbid, sjeckana vlakna od ugljika i aluminija i čestice aluminija i karbida, dijamanti).¹⁰ Keramičke matrice su zapravo anorganske matrice. Osim keramike (Al_2O_3 , SiC, ZrO_2), često korišteni anorganski materijali su staklo, gips i portland cement.⁹ Polimerne matrice čine plastomeri i duromeri. Od plastomera su najzastupljeniji polietilen, polipropilen, akrilonitril butadien stiren (ABS), polieter eter keton (PEEK), polifenilen sulfid (PPS) i polietilenimin (PEI). Duromerne matrice su poliesterske, epoksi smole, vinil esterske, fenolne smole itd. Polimerna matrica mora biti dovoljno kruta, otporna na propagaciju pukotina i utjecaj agresivnih medija. Ojačane termoplastične smole pripadaju grupi kompozita koji se najbrže razvijaju zbog dobre toplinske i kemijske otpornosti.¹⁰

Zbog ekonomskih i ekoloških čimbenika u novije se doba intenzivno radi na razvoju ekokompozita iz recikliranih termoplasta i biokompozita, materijali koji pokazuju znatne prednosti sa gledišta zaštite okoliša nad konvencionalnim kompozitima. Biokompoziti se dobivaju kombinacijom prirodnih vlakana i sintetskih nerazgradivih polimera, umjetnih vlakana i biopolimera (biorazgradivi i nerazgradivi), te kombinacijom prirodnih vlakana i biopolimera. U svrhu rješavanja problema zbrinjavanja otpada u sve većem obujmu koriste se i razvijaju biorazgradivi polimerni materijali i biorazgradivi polimeri.¹¹

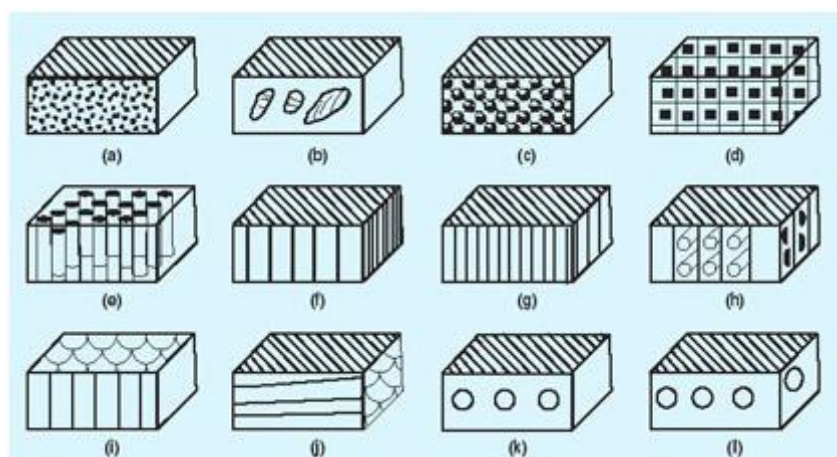
3.2.1. PMC - Kompoziti s polimernom matricom

Polimerni kompoziti sastoje se od plastike (smole) u kojoj je dispergirano punilo. Kao punila (ojačala) najčešće se koriste vlakna i mineralna punila. PMC kompoziti vrlo su popularni zbog niske cijene i jednostavne metode pripreme. Osnovni razlog zašto su se polimerni materijali počeli koristiti kao matrice kompozita je njihova niska gustoća i relativno dobra čvrstoća i tvrdoća. Na primjer, kompozit ojačan ugljičnim vlaknima 5 puta je jači od nekih vrsta čelika, a da pritom ima samo 1/5 njegove mase.¹² Ojačavanje polimerne matrice s jakom mrežom vlakana omogućuje izradu kompozita s visokom specifičnom čvrstoćom i krutosti, visokog otpora na lom, habanje i udarce, koroziju i zamor. Glavni nedostaci PMC-a su niska toplinska otpornost i visoki koeficijent toplinske

ekspanzije.¹³ Kao i kod ostalih kompozitnih materijala svojstva polimernih kompozita ovise o svojstvima matrice i punila, njihovoj vrsti, dispergiranosti, udjelu i obliku punila te interakcijama između polimerne matrice i punila.

Interakcije (disperzne i polarne, adhezija) između polimerne matrice i punila uspostavljaju se na međupovršini faza. Kontakt između faza u kompozitnom sustavu nije dvodimenzionalan, već se promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose na slijedeći sloj polimernih molekula itd. dublje u masu polimera dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube. Stoga je kontakt između faza sustava trodimenzionalan odnosno definira se kao međufazni sloj ili međufaza. Udio polimera u međufaznom sloju ovisi o specifičnoj površini punila, fleksibilnosti polimernih lanaca, slobodne energije površine punila, kohezijskom radu polimerne matrice i interakcijama na međupovršini.¹⁴

Oblik i orijentacija punila u kompozitima također uvjetuje njegovo ponašanje. Punila u obliku čestica, vlakana, pločica i laminata različito se raspoređuju unutar matrice. Čestična punila nemaju preferiranu orijentaciju i uglavnom se koriste za poboljšanje svojstava i snižavanje cijene izotropnih materijala. Čestice mogu biti sferične, kubične pravilne i nepravilne geometrije.¹³ Na **Slici 2.6.** prikazane su sheme kompozita različitih konstrukcija ovisno o raspodjeli i obliku punila - a) polimer punjen česticama, b) kompozit s punilom u obliku diskova, c) sferične čestice, d) kockasti kompozit, e) šipke/štapići u matrici, f) sendvič konstrukcija, g) staklo-keramički kompozit, h) poprečno ojačani kompozit, i) vertikalna saća, j) horizontalna saća, k) kompozit perforiran s jedne strane, l) kompozit perforiran s dvije strane.¹²



Slika 2.6. Raspodjela punila različitih oblika i veličina unutar matrice¹²

Svojstva polimerne matrice ovise o vrsti polimernog materijala koji se koristi. Općenito prednosti polimernih matrica su njihova niska cijena, jednostavna prerada, dobra kemijska otpornost te niska specifična gustoća, tj. lagani su materijali. Loša mehanička svojstva i temperaturna

osjetljivost limitiraju njihovu uporabu. Kao polimerne matrice mogu poslužiti razni termoplasti, termoseti, elastomeri i njihove mješavine. Termoplastične polimere karakteriziraju dobre intramolekularne veze ali slabe intermolekularne veze. Mogu se preoblikovati pod tlakom i temperaturom, po strukturi su semikristalinični i amorfni. Polietilen, polikarbonat, polistiren, polipropilen, polieter eter keton, polisulfon su primjeri češće korištenih termoplasta u polimernim kompozitima. Termoseti ili duromeri umrežene su strukture, te se ne mogu preoblikovati nakon umreženja. Duromerne matrice su poliesterske, epoksi smole, vinil esterske, fenolne smole itd.¹³

Polimerni kompoziti imaju široku primjenu u zrakoplovnoj, brodskoj, automobilskoj industriji, u medicini (medicinski implantati, ortopedski uređaji), sportskoj opremi (teniski reketi, golf palice) itd. Satelitski sustavi koriste epoksidne kompozite s grafitom za mnoge konstrukcijske dijelove. Karoserije automobila, pogonske osovine, odbojnici, vrata također mogu biti izrađeni od polimernih kompozita. PMC koriste se i za izradu kemijskih spremnika, posuda pod tlakom, cjevovoda, tijelo pumpe, ventile, za izolatore i konektore u električnim uređajima. Budući da se PMC materijali relativno male težine, dobre otpornosti na koroziju, dugog životnog vijeka i slabijeg oštećenja tijekom potresa od konvencionalnih materijala sve se više koriste i kao konstrukcijski materijali kod izgradnje mostova.¹³

3.2.2. PLA kompoziti

S ciljem poboljšanja svojstava polilaktida intenzivno se istražuju moguće kemijske modifikacije PLA, polimerne mješavine s biorazgradivim i sintetskim polimerima, te kompoziti (mikro i nanokompoziti) s umjetnim i prirodnim materijalima. S obzirom da je polilaktid biorazgradivi polimer često se kombinira sa biorazgradivim punilima, najčešće prirodnim vlaknima s ciljem dobivanja takozvanih "zelenih" kompozita. Kompoziti polilaktida i talka pokazuju poboljšanja toplinskih i mehaničkih svojstava u usporedbi s čistim polimerom. Dodatkom čestica talka ubrzava se i kristalizacija matrice polilaktida. Istraživanja su pokazala da dodatkom samo 1 mas. % talka kristalizacija se znatno ubrzava. Maksimalna brzina kristalizacije polimera postiže se na temperaturi od 100 °C, a za kompozit na temperaturama nižim od 95 °C kod većih udjela punila.¹⁵ S ciljem unaprjeđenja istraživanja zelenih kompozita pripremljeni su i pokusi s vlaknima kokošnjih pera. Kompoziti s udjelom vlakana od 2, 5, 8 i 10 mas. % pripremljeni ekstruderom i injekcijskim prešanjem pokazali su poboljšana mehanička svojstva materijala. Zabilježen je porast Youngovog modula za 16 % pri 5 mas. % punila. DMA rezultati istraživanja pokazuju porast modula elastičnosti i smanjenje tangensa kuta gubitka. Kompoziti su također toplinski stabilniji od čistog polimera.¹⁶ Inkorporacijom 40 mas. % nasjeckanih vlakana bazalta modificiranih silanom dobiva se kompozit s vlačnom i savojnom čvrstoćom od 124 MPa i 185 MPa, i modula 8 i 12 GPa. Modul elastičnosti na

temperaturama 40 i 120 °C raste 10 puta u usporedbi s amorfnim polilaktidom.¹⁷ Kompoziti polilaktida s prirodnim vlaknima i mineralnim punilima općenito imaju poboljšana toplinska i mehanička svojstva što uvelike proširuje moguće tehničke primjene materijala.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

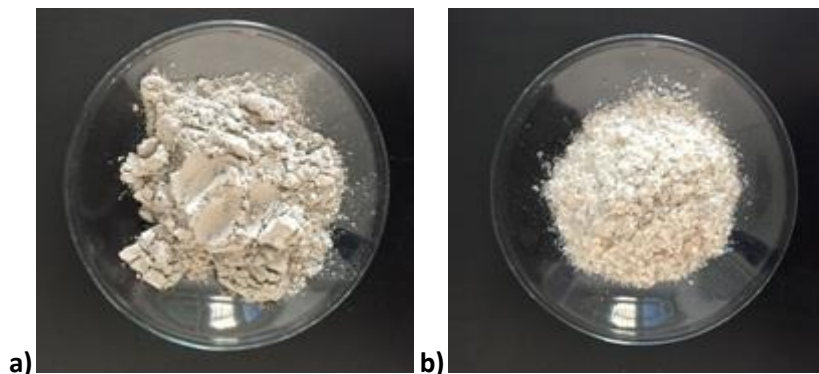
POLIMERNA MATRICA

Alifatski poliester polilaktid (PLA) koristio se kao polimerna matrica u ovom radu. Polilaktid visokih molekulskih masa bezbojan je, sjajan i tvrd termoplast visoke čvrstoće i modula elastičnosti. U ovom radu koristio se polimer Ingeo™ Biopolymer 3251D tvrtke NaturWorks LLC specifične gustoće 1,24, relativne viskoznosti 2,5, staklišta na 55 °C i tališta kristalinične faze na 155 °C.¹⁸

PUNILA

a) Schwerspat

Schwerspat ili barit (**Slika 3.1.a**) je mineral sastavljen od barijevog sulfata, BaSO₄. Krhak je materijal, slabo topljiv u vodi, visoke je specifične gustoće od 4,3-4,6 i tvrdoće po Mohsovoj skali od 3 do 3,5.¹⁹ Schwerspat se kao Mahlspat koristi kao pigment u bojama i punilo za papir, tkaninu i gumu. Papir za izradu igračih karata punjen je sa Schwerspatom radi povećanja gustoće karata i njihovog lakšeg dijeljenja igračima.²⁰ Koristi se kao punilo za povećanje težine materijala i smanjenje koštanja jer donosi dobit kad se materijal prodaje po kilogramu.



Slika 3.1.a) Schwerspat i **b)** GlimmerPOS punila

b) GlimmerPOS

Glimmer (**Slika 3.1.b**), prirodni je aluminijev hidrosilikat opće kemijske formule (K,Na,Ca)(Al,Mg,Fe,Li)₂₋₃(OH)₂(Si,Al)₄₋₅O₁₀. Pločice glimmera melju se na veličine od 20 do 800 mesh. Mineral je netopiv u vodi, kiselinama i uljima, inertan je i neotrovan materijal s odličnim električnim i toplinskim izolacijskim svojstvima. Gustoća iznosi 2,7 - 3,3 g cm⁻³, tvrdoća po Mohsu 2-4, a temperatura taljenja se kreće od 1250 do 1340 °C. Glimmer se koristi kao punilo u građevini, bojama i premazima, ljepilima i plastikama, elektronicima itd. Plastičnim materijalima dodatkom Glimmera kao

punila poboljšavaju se kemijska stabilnost, modul elastičnosti, savojna čvrstoća, otpor na abraziju, permeabilnost i mnoga druga svojstva.²¹ Punilo korišteno u ovom istraživanju proizvod je tvrtke Possehl Erzkontor GmbH.

OTAPALO

Kloroform (tvrtke Carlo Erba Reagenti SpA) koristio se kao otapalo tijekom pripreve kompozita iz otopine. Gustoća korištenog kloroforma na temperaturi 20 °C kreće se od 1,479 do 1,483 g cm⁻³. Temperatura vrelišta iznosi 61,0 do 61,5 °C. Bezbojna je nezapaljiva tekućina intenzivnog i nadražujućeg mirisa.

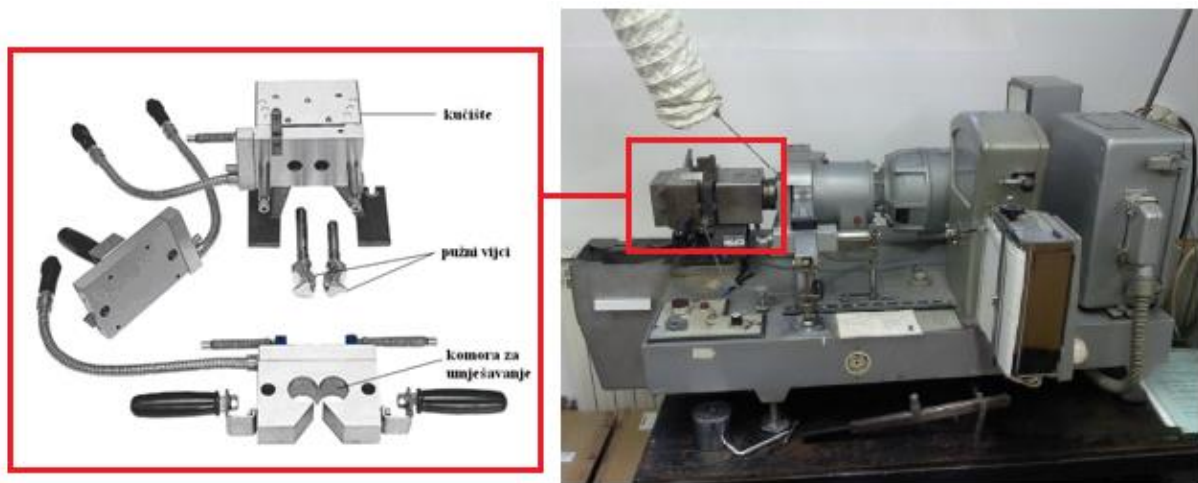
3.2. PRIPRAVA KOMPOZITNIH MATERIJALA

Za pripravu polimernih kompozita polilaktida odabrana su dvije vrste punila: Schwerspat i GlimmerPOS u različitim masenim udjelima. Kompoziti su priređeni umješavanjem u Brabender gnjetalici te miješanjem u otopini. Maseni udjeli pojedinog punila za pripravu gnjetalicom iznose 0,1; 0,5; 1 i 5 mas. % kompozita, a iz otopine 0,1 i 1 mas. %.

3.2.1. Umješavanje u Brabender gnjetalici

Brabender gnjetalica (**Slika 3.2**) sastoji se od dvije povezane komore u kojima se nalaze pužni vijci s uskim međuprostorom. Grijačem se zagrijavaju stijenke komora i vijci. Homogenizacija polimernih materijala vrši se rotacijom pužnih vijaka u suprotnom smjeru. Nakon umješavanja smjesa se uklanja iz komore i reže na manje dijelove koji idu na daljnje postupke prerade ili skladištenje.

Važni procesni parametri su temperatura, brzina i vrijeme umješavanja, koji se mijenjaju ovisno o sastavu materijala koji se umješava. Temperature ne smiju biti puno više od temperature taljenja materijala, jer može doći do toplinske razgradnje.²²



Slika 3.2. Brabender gnjetalica, SVECIPOl, FKIT²²

Izrada kompozita u Brabender gnjetalici provedena su u laboratoriju Sveučilišnog centra za istraživanje polimera (SVECIPOl) na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Postupak pripreme kompozita započinje vaganjem masa polimera i punila, koji se u obrocima dodaju u zagrijanu ($T = 190^{\circ}\text{C}$) komoru za umješavanje Brabender gnjetalice. Brzina umješavanja, tj. broj okretaja pužnih vijaka prilikom dodavanja komponenata iznosi 10 okr min^{-1} . Nakon zatvaranja komore počinje se mjeriti vrijeme miješanja od 5 min. Minutu poslije zatvaranja postupno se povećava rotacija pužnih vijaka na 60 okr min^{-1} . Na kraju pripreme kompozita broj okretaja vijaka se smanji na nulu, a Brabender gnjetalica isključuje. Smjesa se uklanja iz gnjetalice i razvlači na tanje komade. U **Tablici 3.1.** prikazani su sastavi kompozita pripremljenih u Brabender gnjetalici.

Tablica 3.1. Sastavi kompozita za umješavanje u gnjetalici

| Ime | Udio polimera (%) | Masa polimera (g) | Udio punila (%) | Masa punila (g) |
|----------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| PLA | 100,00 | 40,00 | 0,00 | 0,000 |
| PLAS0,1 | 99,90 | 40,00 | 0,10 | 0,040 |
| PLAS0,5 | 99,50 | 40,00 | 0,50 | 0,201 |
| PLAS1 | 99,00 | 40,00 | 1,00 | 0,404 |
| PLAS5 | 95,00 | 40,00 | 5,00 | 2,105 |
| PLAGL0,1 | 99,90 | 40,00 | 0,10 | 0,040 |
| PLAGL0,5 | 99,50 | 40,00 | 0,50 | 0,201 |
| PLAGL1 | 99,00 | 40,00 | 1,00 | 0,404 |
| PLAGL5 | 95,00 | 40,00 | 5,00 | 2,105 |

Polimerna matrica pripravljenih kompozita je polilaktid (PLA), a punila su Schwerspat (S) i Glimmer POS (GL). Temperatura umješavanja iznosi 190 °C, vrijeme umješavanja 5 min te broj okretaja pužnih vijaka 60 okr min⁻¹.

3.2.2. Priprava kompozita iz otopine

Priprava kompozitnih materijala iz otopine provedena je u laboratoriju Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Otopina polilaktida dobiva se otapanjem granula polilaktida u 75 mL kloroforma. Otopina se miješala magnetnom miješalicom jedan dan, nakon čega slijedi umješavanje punila pomoću ULTRA TURRAX miješala, prikazanog na **Slici 3.3**.



Slika 3.3. ULTRA TURRAX miješalica

Miješanje se vršilo na sobnoj temperaturi, pri broju okretaja miješala 9000 okr min⁻¹ u trajanju od jedne minute. Dobivena smjesa izlivala se u kalupe te sušila 45 minuta u vakuum sušioniku na temperaturi od 80-90 °C. Kompoziti su se dodatno sušili u sušioniku preko noći na temperaturi od 60-65°C kako bi se uklonio ostatak otapala. Sastavi pripravljenih kompozita prikazani su u **Tablici 3.2**.

Tablica 3.2. Sastavi kompozita za dobivanje iz otopine

| Ime | Udio polimera (%) | Masa polimera (g) | Udio punila (%) | Masa punila (g) |
|----------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| PLAS0,1 | 99,90 | 10,00 | 0,10 | 0,010 |
| PLAS1 | 99,00 | 10,00 | 1,00 | 0,101 |
| PLAGLO,1 | 99,90 | 10,00 | 0,10 | 0,010 |
| PLAGL1 | 99,00 | 10,00 | 1,00 | 0,101 |

3.2.3. Prešanje u kalupu

Epruvete pripravljenih kompozita za daljnju analizu izradile su se prešom Dake Model 44-226 (Slika 3.4.) u laboratoriju Sveučilišnog centra za istraživanje polimera (SVECIPO) na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.



Slika 3.4. Preša Dake Model 44-226, SVECIPO, FKIT²³

Kalup za pripravu epruveta, namijenjenih mjerenju kontaktnog kuta i DMA analize, postavlja se na lim obložen teflonom. U otvore slaže se po 2 g isječenih komadića kompozita. Za svaki uzorak pripremaju se po dvije epruvete. Kalup se prekriva teflonom i poklapa limom, te pažljivo prebacuje na zagrijanu donju ploču preše. Temperatura donje ploče preše iznosi 230°C, a gornje ploče 180°C. Udaljenost između gornjeg lima i gornjeg grijača je tolika da ne dođe do dodira između njih. U takvom položaju kalup se drži 5 minuta, kako bi se komadići kompozita omekšali i počeli taliti. Nakon 5 minuta, kalup se zatvara između ploča preše, a pritisak povećava na 20000 do 25000 lb ft⁻² (oko 960

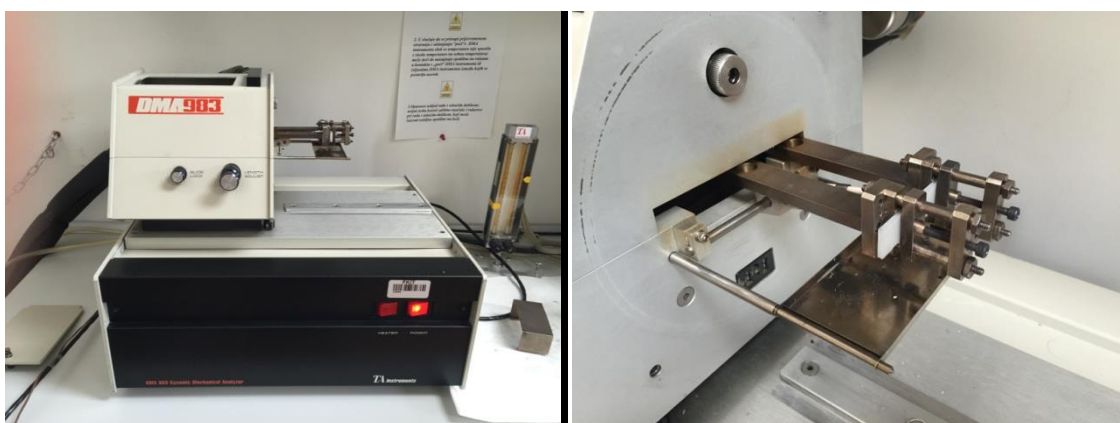
do 1200 kPa). Nakon 5 minuta grijanje se gasi i uključuje hlađenje preše. Kod temperature gornje ploče od 90 °C kalup s epruvetama se vadi iz preše. Mase dobivenih epruveta u rasponu su od 1,4 do 1,6 g.

Isti postupak se primjenjuje za pripremu epruveta namijenjenih istraživanjima kidalicom. Masa kompozita iznosi 10,5 g, a mase pripremljenih pločica 10 do 10,1 g. Dobivene pločice režu se u epruvete širine oko 10 mm.

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. Dinamičko mehanička analiza

Dinamičko mehanička analiza je metoda kojom se dobiva uvid u reološko ponašanje polimernih materijala pri cikličkom naprezanju u kontroliranoj atmosferi i temperaturnom programu. Materijal se pod utjecajem cikličkog sinusoidnog naprezanja deformira. Deformacija se sinusoidno mijenja s vremenom pri istoj frekvenciji kao i naprezanje. S obzirom da su polimeri viskoelastični materijali deformacija zaostaje za naprezanjem za kut δ od 0 do 90° kao posljedica relaksacijskih procesa u polimerima. DMA analizom određuju se primarne viskoelastične funkcije: modul pohrane, E' , modul gubitka E'' te tangens kuta faznog pomaka, $\tan \delta$. Također se može odrediti temperatura staklastog prijelaza viskoelastičnih materijala, te dobiti uvid u relaksacijske prijelaze kinetičkih jedinica, te mehanička svojstva poput krutosti, žilavosti i fleksibilnosti.²³ Na **Slici 3.5.** prikazan je DMA uređaj na kojem su provedena ispitivanja.



Slika 3.5. Dinamičko-mehanički analizator (DMA) TA Instruments DMA 983, ZPIOKT

Mjerenja dinamičko-mehaničkim analizatorom provedena su na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Mjerenja su provedena pri fiksnoj frekvenciji od 1Hz, amplitude 0,50 mm, brzinom zagrijavanja 3°C min⁻¹ u temperaturnom rasponu od oko 30 do 150 °C u atmosferi zraka.

3.3.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza tehnika je kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu u kontroliranoj atmosferi. TGA se primjenjuje za karakterizaciju i identifikaciju materijala, određivanje toplinske i oksidativne stabilnosti materijala, analizu mehanizma i kinetike razgradnje, određivanje organskog i anorganskog udjela u uzorku, sastava uzorka itd.²⁵

Termogravimetrijski analizator sastoji se od pećnice, unutar koje je smještena mikrovaga (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. Zagrijavanjem uzorka dolazi do reakcije dekompozicije uzorka pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Isparavanjem plinovitih produkata dolazi do gubitka jednog dijela mase uzorka što rezultira padom mase na termogravimetrijskoj krivulji.²⁵



Slika 3.6. TGA Q 500 2910 (TA Instruments), ZPIOKT, FKIT

Termogravimetrijska analiza provedena je uređajem na **Slici 3.6.** na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju. Mjerenja su provedena u struji dušika brzinom zagrijavanja $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ od sobne temperature do 450°C , na kojoj se uzorak zadržavao 2 minute, te u struji zraka istom brzinom zagrijavanj do 700°C . Masa uzoraka iznosi od 14 do 16 mg.

3.3.3. Diferencijalno pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC je toplinska metoda koja se koristi za određivanje temperatura i toplinskih tokova u vezi s faznim i ostalim prijelazima u materijalima, u ovisnosti o vremenu i temperaturi. Mjerenja daju kvalitativnu i kvantitativnu informaciju o fizikalnim i kemijskim procesima koji uključuju endotermne ili egzotermne efekte ili promjene toplinskog kapaciteta. DSC analizom se može dobiti uvid u temperaturu staklastog prijelaza materijala, temperature taljenja i kristalizacije, te odrediti stupanj kristalnosti materijala. Metoda se zasniva na mjerenju razlike toplinskog toka između mjerenog uzorka i reference.²³ Mjerenja su provedena na uređaju Mettler Toledo DSC823^e (Slika 3.7.) na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala, FKIT u Zagrebu. Uvjeti mjerenja prikazani su u Tablici 3.3. Mase uzoraka su u rasponu od 10 do 12 mg.



Slika 3.7. Mettler Toledo DSC823^e, ZIPPM, FKIT²³

Tablica 3.3. Uvjeti mjerenja diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

| Uvjeti | Hlađenje | Zagrijavanje | Hlađenje | Zagrijavanje |
|--|----------|--------------|----------|--------------|
| Početna temperatura, °C | 25 | 0 | 200 | 0 |
| Konačna temperatura, °C | 0 | 200 | 0 | 200 |
| Brzina zagrijavanja, °C min ⁻¹ | - | 10 | - | 10 |
| Brzina hlađenja, °C min ⁻¹ | 10 | | 10 | |
| Vrijeme zadržavanja na konačnoj temperaturi, min | 2 | 2 | 2 | 2 |

3.3.4. Univerzalna mehanička kidalica

Mehanička svojstva materijala ukazuju na ponašanje materijala pod utjecajem nekog oblika naprezanja, a ovise o strukturi materijala (molekulske i nadmolekulske), temperaturi, načinu i vrsti opterećenja te utjecaju vlažnosti i okoline. Kako se materijal u upotrebi izlaže naprezanjima bitno je karakterizirati njegova mehanička svojstva. Univerzalna mehanička kidalica služi mehaničkom ispitivanju rastezne čvrstoće, cijepanja, odvajanja, smika, relaksacije i histereze. Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima. Osnovne komponente sustava su: kidalica s rasponom brzine mjerenja od 1-400 mm min⁻¹, područjem rastezanja od 40-1500 mm, tri mjerne glave maksimalno opteretive do 200 N, 1 kN i 10 kN, termokomora temperaturnog raspona od -60 do +150 °C.²³



Slika 3.9. Univerzalna mehanička kidalica ZWICK/RÖEL UTM 1445, SVECIPO, FKIT²³

PLA i kompozitni uzorci prešanjem i rezanjem pripremali su se za mjerenja kidalicom. Od svakog uzorka priredile su se po pet epruveta. Mjerenja su se vršila na sobnoj temperaturi, brzinom 1 mm min⁻¹, na mjernom području od 50 mm.

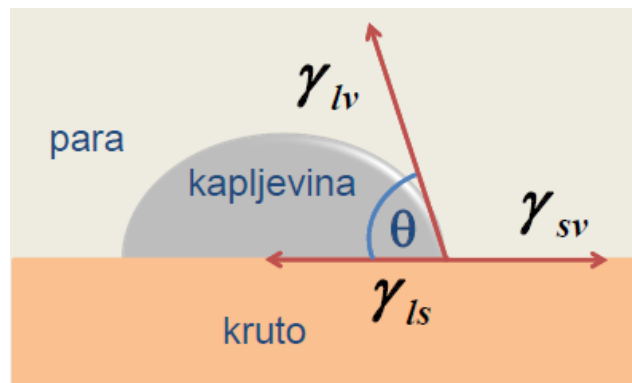
3.3.5. Kontaktni kut

Kontaktni kut testnih kapljica određivan je goniometrom. Goniometar je uređaj za mjerenje kontaktnog kuta opremljen softverom za izračunavanje slobodne energije površine krutine kao i komponenta slobodne energije površine (disperzna, polarna, vodikovih veza, udio kiselih i baznih komponenti) prema teorijama Wu, Zisman, Owens - Wendt i drugih.²³ Mjerenja su obavljena na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala, FKIT u Zagrebu.



Slika 3.10. Goniometar DataPhysics OCA 20, ZIPPM, FKIT²³

Pripremljeni uzorci lagano se prebrišu etanolom radi uklanjanja površinskih nečistoća koje bi mogle utjecati na mjerenje, te postavne na radni stol uređaja. Goniometar video sustavom projicira sliku uzorka na zaslon računala. Kontaktni kut vode, diiodometana i formamida određivan je metodom viseće kapi, tj. Sessile drop metodom. Volumen kapljica testnih kapljevin iznosi 2 μL . Nakon što se kapljica spusti na površinu uzorka pričekava se 15 s te određuje kontaktni kut, softverom na računalu, između osnovne ravnine, tj. dodirne površine tekućine i uzorka, te tangente kapljice na granicu faza čvrsto/tekuće/plinovito. Mjerenja se vrše na temperaturi od 21 do 23 °C.



Slika 3.6. Određivanje kontaktnog kuta²⁴

Veza između slobodnih energija međupovršina faza i kontaktnog kuta dana je Youngovom jednačinom, koja glasi:²⁴

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

gdje je:

θ - kontaktni kut,

γ_{sl} - slobodna energija međupovršine kruto/kapljevina,

γ_{sv} - slobodna energija međupovršine kruto/para,

γ_{lv} - slobodna energija međupovršine kapljevina/para.

Iz kontaktnih kutova slobodne energije površine uzoraka računati su korištenjem tri različita modela. Owens i Wendt metoda geometrijske sredine pretpostavlja da se slobodna energija površine sastoji od disperzijske i polarne komponente, a slobodna energija međupovršine jednaka je geometrijskoj sredini slobodnih energija površine pojedinih faza. Kombiniranjem Owens-Wendt metode s Youngovom jednadžbom dobije se OWRK metoda (Owens, Wendt, Rabel i Kaelble) koja glasi:²⁴

$$0,5\gamma_{lv}(1 + \cos\theta_Y) = \sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} \quad (2)$$

gdje je:

γ_{sv}^d - disperzijska komponenta slobodne energije međupovršine kruto/para

γ_{lv}^d - disperzijska komponenta slobodne energije međupovršine kapljevina/para

γ_{sv}^p - polarna komponenta slobodne energije međupovršine kruto/para

γ_{lv}^p - polarna komponenta slobodne energije međupovršine kapljevina/para

Wu model pretpostavlja da je slobodna energija međupovršine jednaka harmonijskoj sredini slobodnih energija površine pojedinih faza, a u kombinaciji s Youngovom jednadžbom glasi:²⁴

$$0,25\gamma_{lv}(1 + \cos\theta_Y) = \frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p} \quad (3)$$

Za proračun je korišten i kiselo-bazni model u kojem je ukupna energija međupovršine jednaka sumi Lifshitz-van der Waals-ovih sila (uključuju Keesom i Debay sile) i doprinosu kiselo-baznih sila AB. doprinos kiselo-baznih interakcija (AB) može se prikazati kao produkt elektron akceptorske (B) elektron donorske (A) komponente.²⁴

$$0,5\gamma_{lv}(1 + \cos\theta_Y) = (\sqrt{\gamma_{sv}^{LW} \gamma_{lv}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{sv}^A \gamma_{lv}^B} + \sqrt{\gamma_{sv}^B \gamma_{lv}^A}) \quad (4)$$

Gdje je:

γ_{sv}^{LW} - Lifshitz-van der Waals-ova komponenta slobodne energije međupovršine kruto/para

γ_{lv}^{LW} - Lifshitz-van der Waals-ova komponenta slobodne energije međupovršine kapljevina/para

γ_{sv}^A - elektron donorska komponenta slobodne energije međupovršine kruto/para

γ_{lv}^A - elektron donorska komponenta slobodne energije međupovršine kapljevina/para

γ_{sv}^B - elektron akceptorska komponenta slobodne energije međupovršine kruto/para

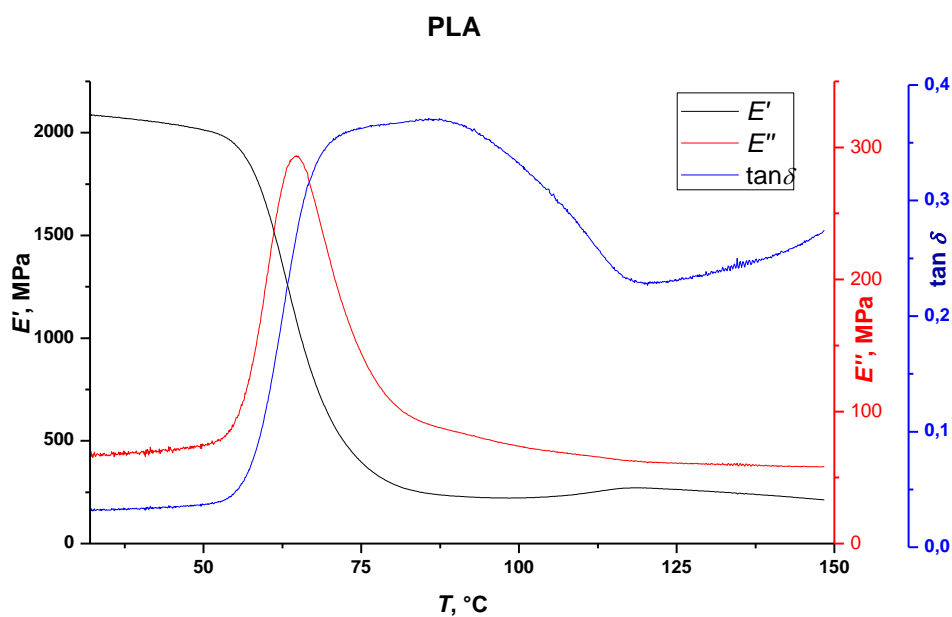
γ_{lv}^B - elektron akceptorska komponenta slobodne energije međupovršine kapljevina/para

4. REZULTATI I RASPRAVA

Umješavanjem u Brabender gnjetalici i iz otopine dobiveni su polimerni kompoziti polilaktida s dvije vrste punila. Kako bi se dobio uvid u svojstva čistog polilaktida kao i kompozita s Glimmerom i Schwerspatom proveden je niz analiza. Za određivanje toplinskih svojstava polimera i kompozita koristila se termogravimetrijska analiza, diferencijalno pretražna kalorimetrija i dinamičko mehanička analiza, a mehanička svojstva određivala su se DMA analizom i univerzalnom kidalicom. Određivanjem kontaktnih kuteva materijala s testnim kapljevinama goniometrom dobivene su i slobodne energije površine materijala. Također se dobio uvid u utjecaj masenih udjela punila u kompozitima na njihova svojstva.

4.1. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA

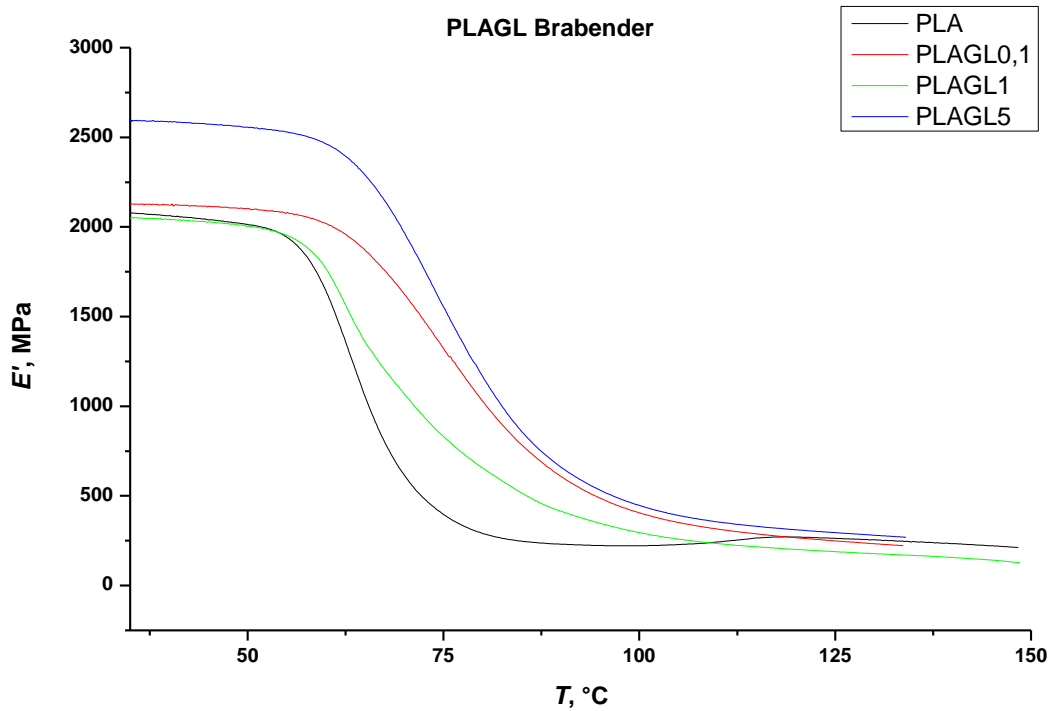
Dinamičko mehaničkom analizom dobiva se uvid u reološko ponašanje polimernih materijala pri njihovom cikličkom naprezanju. Uzorci su podvrgnuti naprezanju fiksne frekvencije u atmosferi zraka u definiranom temperaturnom režimu, a kao odzivni signal mjeri se sila po površini materijala. Mjerenjima na dinamičko mehaničkom analizatoru određivane su primarne viskoelastične funkcije kompozita i čistog polilaktida, te temperatura staklastog prijelaza, tj. staklište. Pod primarne viskoelastične funkcije spadaju modul pohrane, E' , modul gubitka, E'' te tangens kuta faznog pomaka, $\tan\delta$, koji je zapravo omjer E'' i E' . Relaksacijski, odnosno DMA spektar prikazuje ovisnost primarnih viskoelastičnih funkcija o temperaturi. Modul pohrane je komponenta naprezanja koja je u fazi s deformacijom i vezana je za elastičnu komponentu materijala. Usko je povezan sa svojstvom nosivosti opterećenja materijala. Modul gubitka vezan je za viskoznu komponentu materijala, a proporcionalan je izgubljenoj mehaničkoj energiji, tj. energiji koja se pri deformaciji zbog unutarnjeg trenja pretvara u toplinu. Tangens kuta faznog pomaka predstavlja energiju utrošenu na svladavanje trenja unutar kinetičkih jedinica molekula.²⁵ Na **Slici 4.1.** prikazan je relaksacijski spektar čistog polilaktida pripremljen Brabender gnjetalicom.



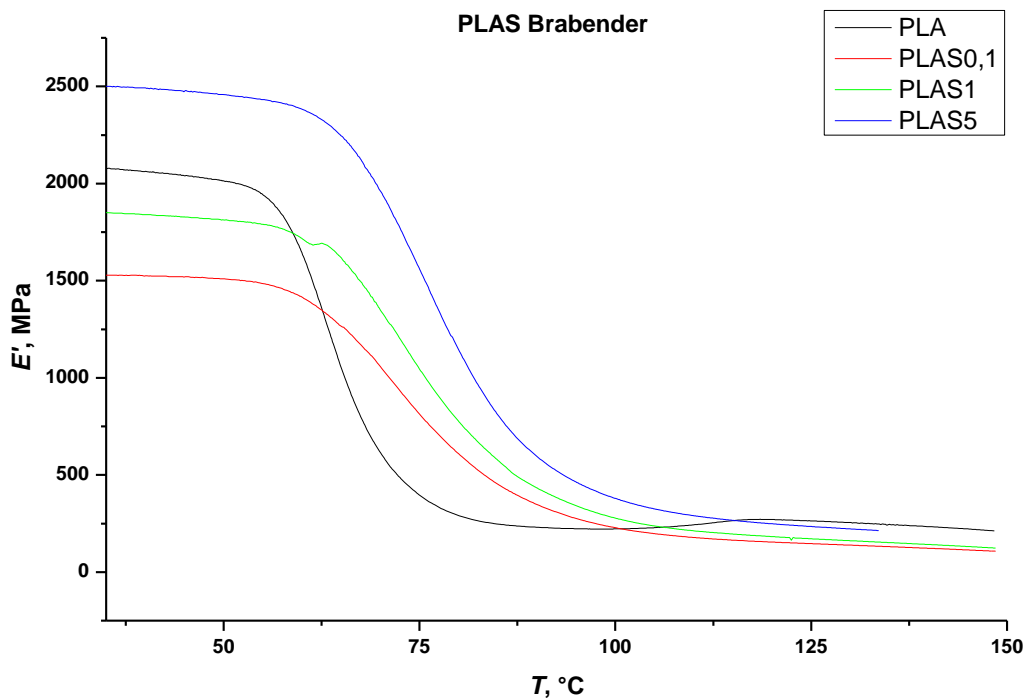
Slika 4.1. Relaksacijski spektar polilaktida

U staklastom stanju, odnosno u temperaturnom području od 32 °C do temperatura staklastog prijelaza, promjena iznosa modula E' , E'' i $\tan \delta$ je mala. Gibljivost makromolekula je vrlo mala, a do deformacije dolazi uslijed lokalnih gibanja pojedinih dijelova polimernih molekula. U području prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje djelovanjem cikličkog naprezanje makromolekule postaju pokretljivije, velik dio energije se gubi u obliku topline na svladavanje trenja, što se u spektru očitava kao nagli rast modula gubitka i pad modula pohrane. Na temperaturi staklišta modul gubitka poprima maksimalnu vrijednost. Daljnim povećanjem temperature, modul pohrane se nastavlja smanjivati, kao i modul gubitka uslijed smanjenja trenja, sve dok se ne postigne viskoelastično, gumasto stanje.

DMA analizom, osim čistog polimera, dobiveni su relaksacijski spektri kompozita PLA s Glimmerom i Schwerspatom s masenim udjelima punila od 0,1, 1 i 5 mas. % umiješanih u Brabender gnjetalici, te 0,1 i 1 mas. % dobivenih iz otopine. Ovisnost modula pohrane Brabender kompozita o temperaturi prikazana je na **Slikama 4.2. i 4.3.** i u **Tablici 4.1.**



Slika 4.2. Ovisnost modula pohrane o temperaturi kompozita PLA s Glimmerom(GL) dobivenih u Brabender gnjetalici



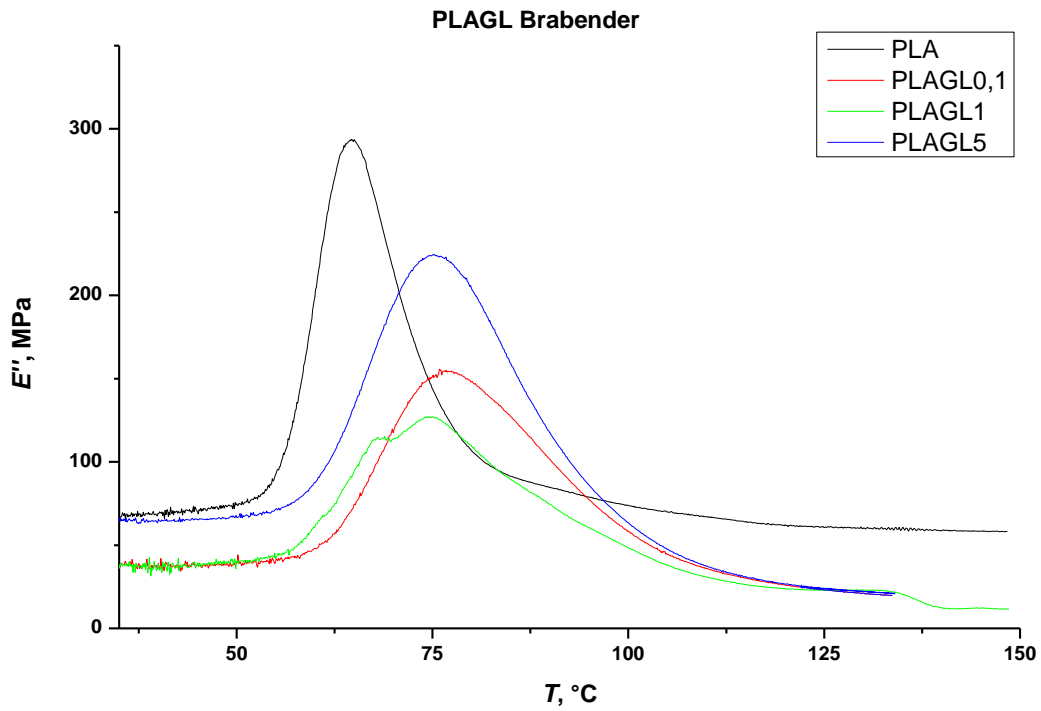
Slika 4.3. Ovisnost modula pohrane o temperaturi kompozita PLA sa Schwerspatom (S) dobivenih u Brabender gnjetalici

Tablica 4.1. Moduli pohrane Brabender serije pri različitim temperaturama

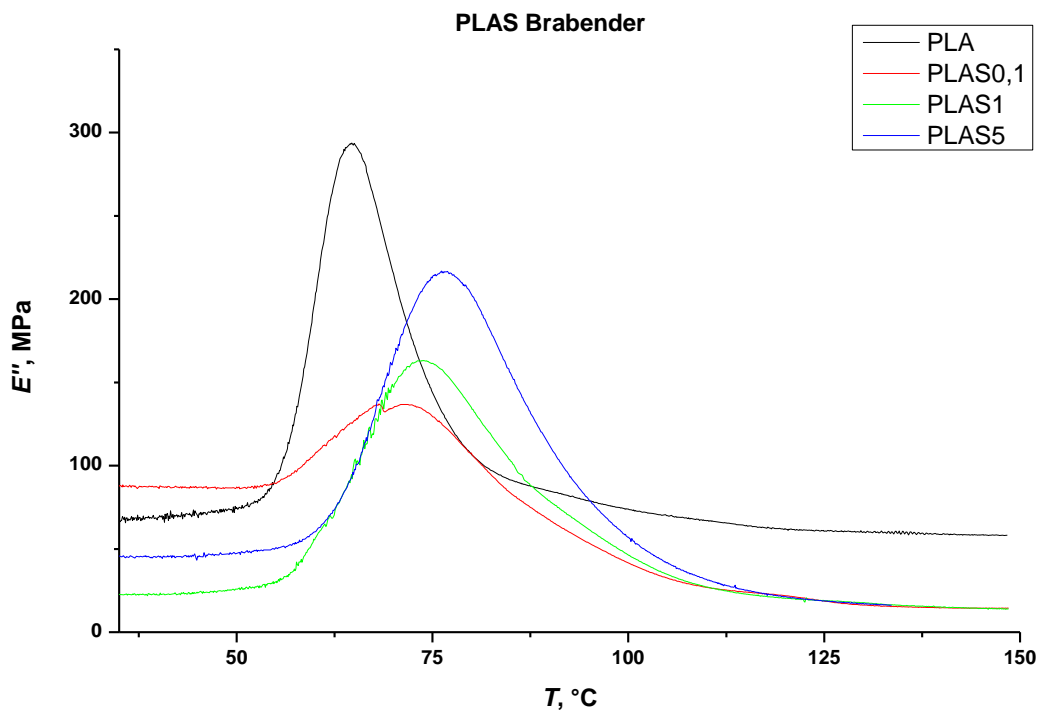
| Uzorak | E' , MPa | | |
|----------|------------------|-------------------|-------------------|
| | $T=40\text{ °C}$ | $T=T_g$ | $T=120\text{ °C}$ |
| PLA | 2063 | 1089,0 (64,69 °C) | 271,1 |
| PLAS0,1 | 1525 | 1142,0 (68,15 °C) | 164,4 |
| PLAS1 | 1840 | 1116,0 (73,86 °C) | 182,6 |
| PLAS5 | 2492 | 1464,0 (76,13 °C) | 248,6 |
| PLAGL0,1 | 2124 | 1276,0 (75,88 °C) | 226,4 |
| PLAGL1 | 2042 | 831,7 (74,98 °C) | 201,3 |
| PLAGL5 | 2589 | 1543,0 (75,15 °C) | 310,4 |

Iz **Slike 4.2.** uočljivo je da dodatak manje količine punila Glimmera nema značajan utjecaj na maksimalnu vrijednost modula pohrane. Modul pohrane na 40 °C veći je za kompozit s 0,1 mas. % Glimmera nego za 1 mas. % punila. E' značajnije raste tek za 5 mas. % Glimmera u kompozitu. Na temperaturi od 40 °C modul pohrane PLAGL5 je za 429 MPa veći od E' čistog polilaktida. Dodatkom Glimmera kao punila u polimernu matricu smanjuje se pokretljivost polimernih molekula. Punilom se ojačavaju veze među makromolekulama, modul pohrane se povećava uslijed porasta nosivosti kompozita jer se dio opterećenja s matrice prenosi na punila. Maksimalni iznos modula pohrane kompozita sa Schwerspatom (**Slika 4.3.**) opada dodatkom 0,1 i 1 mas. % punila, s tim da je većeg iznosa za kompozit PLAS1 nego PLAS0,1. Punilo ispunjava prostor između polimernih lanaca i time oslabljuje njihovu povezanost (interakcije). Povećanjem udjela punila na 5 mas. % polimernim molekulama okružene većom količinom Schwerspata se smanjuje mobilnost, te raste modul pohrane. S obzirom na ograničenu pokretljivost polimernih lanaca u kompozitima zbog prisustva punila, smanjenje modula pohrane s porastom temperature manje je izraženo nego kod čistog polimera, što se očitava u blažem nagibu krivulja na grafu. Na temperaturama staklastog prijelaza moduli pohrane kompozitnih materijala većeg su iznosa od polilaktida.

Sljedeći niz podataka (**Slike 4.4 i 4.5 i Tablice 4.2. i 4.3.**) prikazuje ovisnost modula gubitka kao i temperature staklastog prijelaza kompozita i polilaktida dobivenih Brabender gnjetalicom.



Slika 4.4. Ovisnost modula gubitka o temperaturi PLA i kompozita s Glimmerom (GL) dobivenih u Brabender gnjetalici



Slika 4.5. Ovisnost modula gubitka o temperaturi PLA i kompozita sa Schwerspatom (S) dobivenih u Brabender gnjetalici

Tablica 4.2. Moduli gubitka Brabender serije pri različitim temperaturama

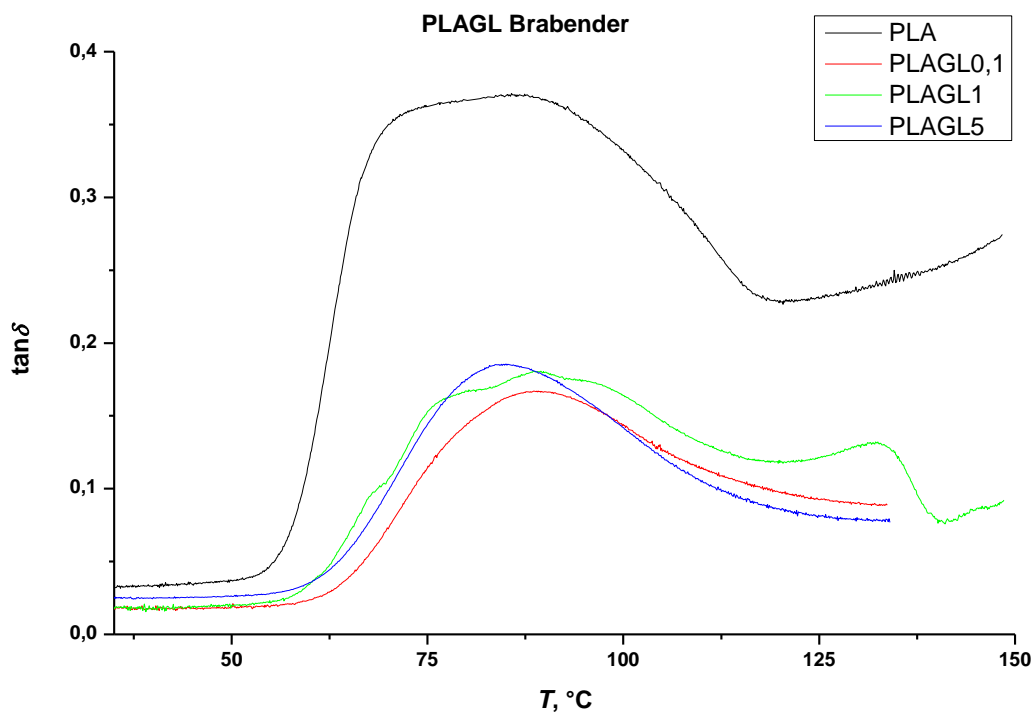
| Uzorak | E'' , MPa | | |
|----------|------------------|------------------|-------------------|
| | $T=40\text{ °C}$ | $T=T_g$ | $T=120\text{ °C}$ |
| PLA | 68,83 | 293,7 (64,69 °C) | 61,81 |
| PLAS0,1 | 87,02 | 137,1 (68,15 °C) | 21,90 |
| PLAS1 | 22,20 | 163,1 (73,86 °C) | 20,33 |
| PLAS5 | 45,75 | 216,8 (76,13 °C) | 21,30 |
| PLAGL0,1 | 39,07 | 155,7 (75,88 °C) | 26,03 |
| PLAGL1 | 35,46 | 127,2 (74,98 °C) | 23,95 |
| PLAGL5 | 65,73 | 224,6 (75,15 °C) | 26,43 |

Tablica 4.3. Temperature staklišta kompozita pripremljenih u Brabender gnetalici

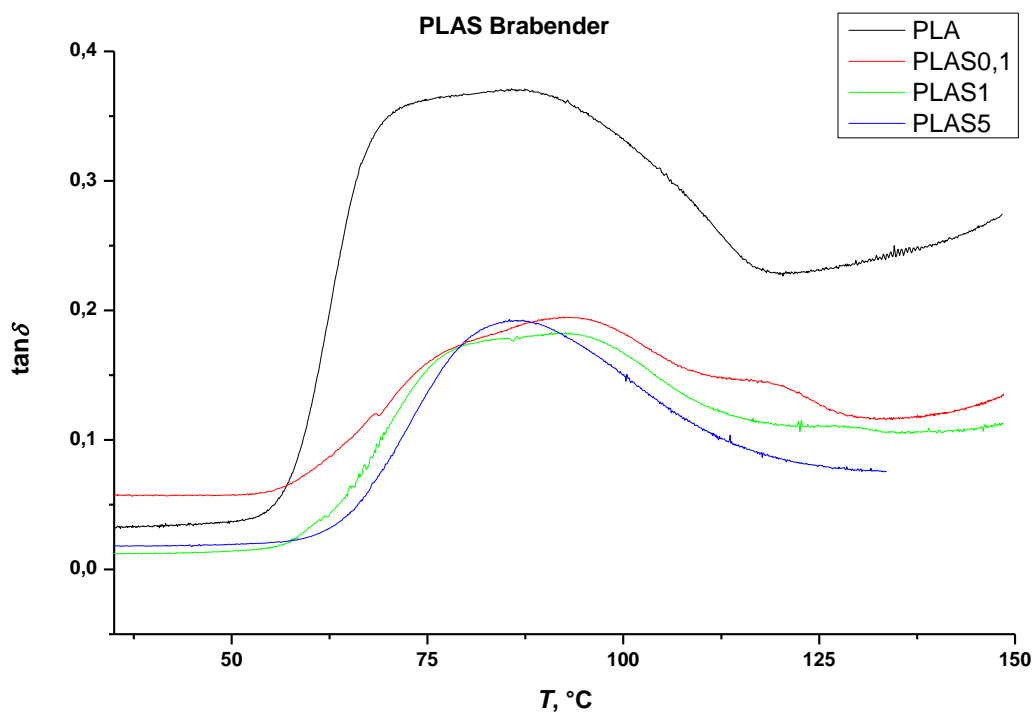
| Uzorak | T_g , °C |
|----------|------------|
| PLA | 64,69 |
| PLAS0,1 | 68,15 |
| PLAS1 | 73,86 |
| PLAS5 | 76,13 |
| PLAGL0,1 | 75,88 |
| PLAGL1 | 74,98 |
| PLAGL5 | 75,15 |

Kako je modul gubitka, E'' proporcionalan energiji koja se zbog unutarnjeg trenja pretvara u toplinu, povećanjem trenja, tj. energije koja se gubi u obliku topline na svladavanje trenja raste i iznos modula gubitka. Na temperaturi staklastog prijelaza modul gubitka poprima maksimalnu vrijednost, te se daljnjim povećanjem temperature smanjuje. Maksimumi krivulja kompozita su širi i pomaknuti udesno, prema višim temperaturama u usporedbi s maksimumom krivulje čistog polilaktida, tj. polimernoj matrici potrebno je duže vrijeme da ostvari staklasti prijelaz. Staklasti prijelaz se pomiče prema višim temperaturama uslijed smanjene pokretljivosti makromolekula u prisustvu punila. U kompozitima sa Schwerspatom uočljiv je porast temperatura staklišta s porastom udjela punila, a kod PLAGL kompozita vrijednosti staklišta su bliskog iznosa. PLAGL0,1 kompozit ima najvišu temperaturu staklišta Glimmer kompozita s 75,88 °C.

Na **Slikama 4.6. i 4.7.** te u **Tablici 4.3.** prikazana je ovisnost tangensa kuta faznog pomaka o temperaturi za kompozite i PLA Brabender serije.



Slika 4.6. Tangens kuta faznog pomaka u ovisnosti o temperaturi za PLA i PLAGL kompozite Brabender serije



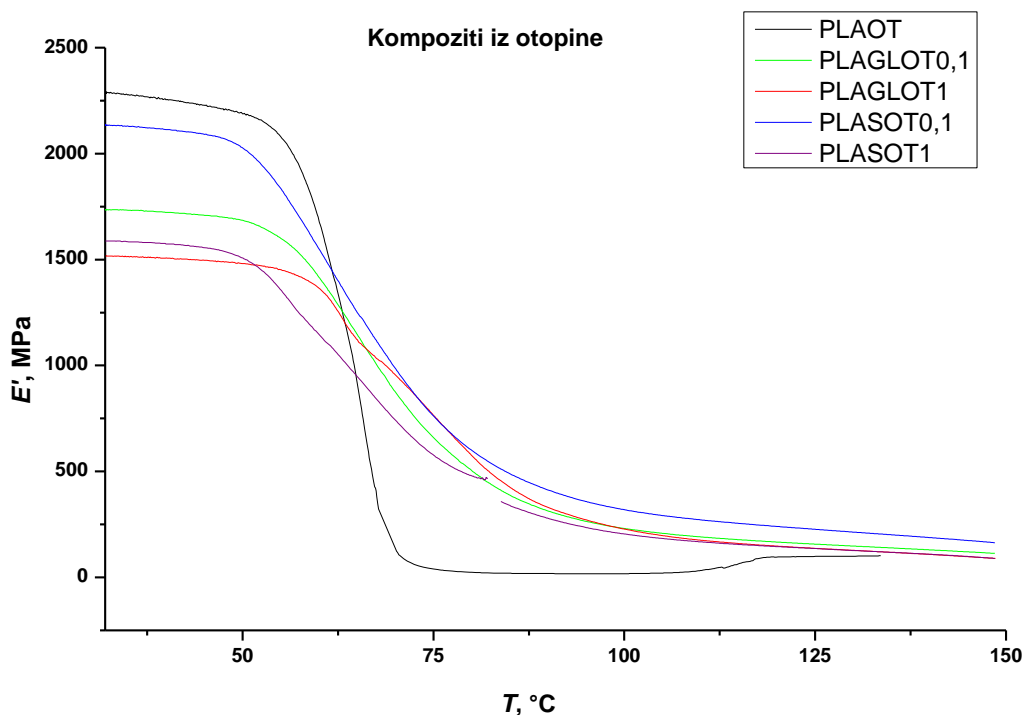
Slika 4.7. Tangens kuta faznog pomaka u ovisnosti o temperaturi za PLA i PLAGL kompozite Brabender serije

Tablica 4.4. Tan δ Brabender serije pri različitim temperaturama

| Uzorak | Tan δ | | | |
|----------|--------------|-------------------|--------------------|----------|
| | T=40 °C | T=T _g | Tan δ (max) | T= 120°C |
| PLA | 0,0334 | 0,2696 (64,69 °C) | 0,3712 (85,71 °C) | 0,2280 |
| PLAS0,1 | 0,0571 | 0,1200 (68,15 °C) | 0,1949 (91,77 °C) | 0,1418 |
| PLAS1 | 0,0121 | 0,1461 (73,86 °C) | 0,1831 (90,86 °C) | 0,1114 |
| PLAS5 | 0,0184 | 0,1481 (76,13 °C) | 0,1913 (85,44 °C) | 0,0857 |
| PLAGL0,1 | 0,0184 | 0,1220 (75,88 °C) | 0,1670 (88,56 °C) | 0,0977 |
| PLAGL1 | 0,0174 | 0,1529 (74,98 °C) | 0,1807 (88,49 °C) | 0,1190 |
| PLAGL5 | 0,0254 | 0,1455 (75,15 °C) | 0,1856 (85,03 °C) | 0,0851 |

Iz prikazanih podataka uočljivo je da se maksimumi tangensa kuta gubitka kompozita pomiču prema višim temperaturama u usporedbi s čistim polimerom. Iznosi tan δ najviši su za čisti polimer, dok u kompozitima opadaju. Udio punila u kompozitima nema značajan utjecaj na iznose tan δ . Kako je tangens kuta faznog pomaka omjer modula gubitka i modula pohrane (E''/E') njegov iznos ovisi o iznosima modula, koji se mijenjaju s temperaturom ovisno o pokretljivosti polimernih molekula. Tan δ (engl. *damping*) vezan je uz sposobnost materijala da apsorbira energiju, a ovisi o stanju materijala, temperaturi i frekvenciji.

Dinamičko mehaničke analize su se provele i na kompozitima pripremljenih iz otopine. Maseni udjeli punila iznose 0,1 i 1 mas. %. Ovisnost modula pohrane kompozita iz otopine o temperaturi prikazana je na **Sluci 4.8.** i u **Tablici 4.5.**



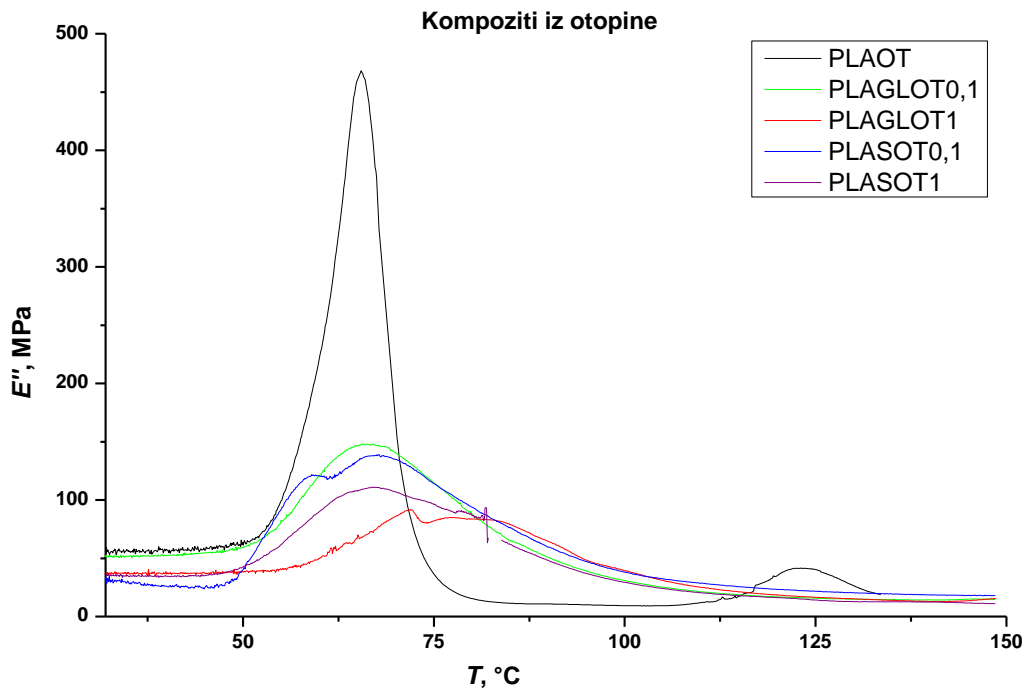
Slika 4.8. Ovisnost modula pohrane o temperaturi za kompozite i PLA iz otopine

Tablica 4.5. Moduli pohrane pri različitim temperaturama za kompozite i čisti polilaktid iz otopine

| Uzorak | E' , MPa | | |
|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | $T=40\text{ °C}$ | $T=T_g$ | $T=120\text{ °C}$ |
| PLAOT | 2254 | 816,0 (65,49 °C) | 96,9 |
| PLASOT0,1 | 2113 | 1101,0 (67,82 °C) | 240,4 |
| PLASOT1 | 1574 | 855,7 (67,21 °C) | 145,3 |
| PLAGLOT0,1 | 1723 | 1038,0 (66,95 °C) | 166,3 |
| PLAGLOT1 | 1508 | 881,9 (66,95 °C) | 147,6 |

Kompoziti dobiveni iz otopine imaju niži iznos modula pohrane na 40 °C od čistog PLAOT. Modul pohrane uobičajeno raste s povećanjem udjela punila kao i s povećanjem kristalnosti polimera. E' povezan je s nosivosti opterećenja. Kod homogene raspodjele punila u polimernoj matrici nosivost materijala raste s ravnomjernim prenošenjem opterećenja s polimera na punilo. Jedan od mogućih razloga smanjenja modula pohrane je neravnomjerna dispergiranoost punila u polimernoj matrici, tj. dio punila se istaložio tijekom sušenja kompozita, što dovodi do pojave područja sa slabijim svojstvima. Drugi mogući uzrok je nedostatak kristalne faze u kompozitima iz otopine, što je također vidljivo iz **Tablice 4.23.** s izračunatim udjelima kristalinične faze određenih iz entalpija taljenja drugog ciklusa grijanja DSC analize. Iako su maksimalni iznosi E' manji u odnosu na čisti PLA, dodatkom punila smanjuje se pokretljivost polimernih molekula te nagib krivulje E' kao i u kompozitima Brabender serije.

Na Slici 4.9. i u Tablicama 4.6. i 4.7. prikaza je ovisnost modula gubitka kompozita iz otopine te temperature staklastog prijelaza.



Slika 4.9. Ovisnost modula gubitka o temperaturi za kompozite i PLA iz otopine

Tablica 4.6. Moduli gubitka kompozita iz otopine i PLA (Brabender) pri različitim temperaturama

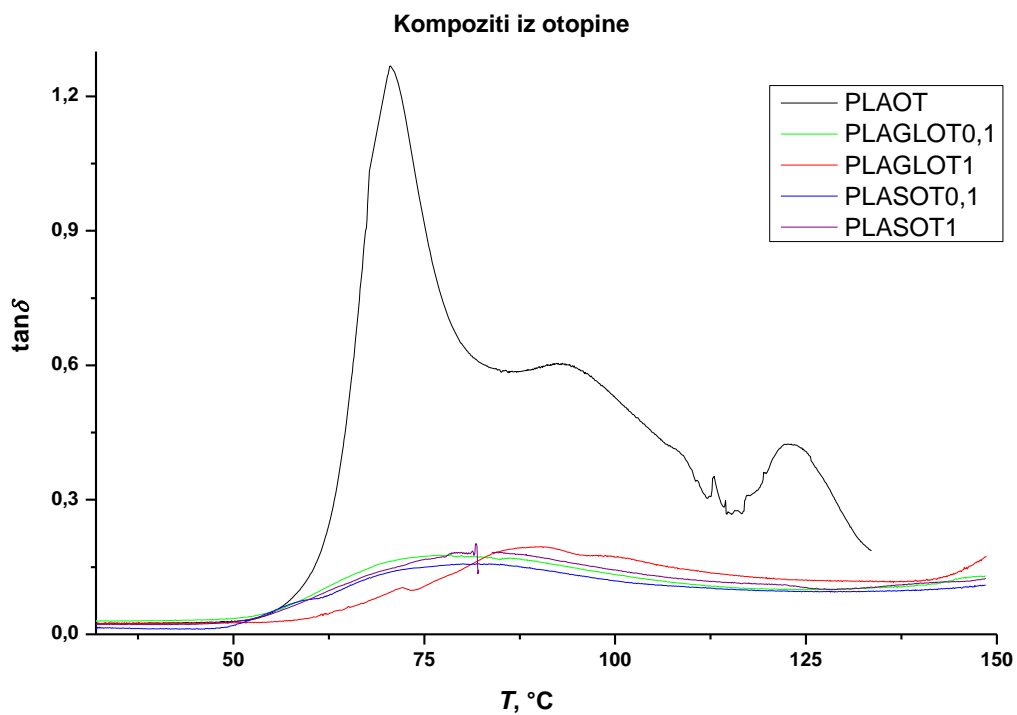
| Uzorak | E'' , MPa | | |
|------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | $T=40\text{ °C}$ | $T=T_g$ | $T=120\text{ °C}$ |
| PLAOT | 57,5 | 468,3 (65,49 °C) | 35,92 |
| PLASOT0,1 | 26,23 | 138,90 (67,82 °C) | 23,33 |
| PLASOT1 | 34,63 | 111,10 (67,21 °C) | 16,25 |
| PLAGLOT0,1 | 52,07 | 148,10 (66,95 °C) | 16,76 |
| PLAGLOT1 | 36,35 | 91,73 (72,05 °C) | 19,54 |

Tablica 4.7. Temperature staklišta kompozita iz otopine i PLA (Brabender)

| Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ |
|------------|-----------------------|
| PLAOT | 65,49 |
| PLASOT0,1 | 67,82 |
| PLASOT1 | 67,21 |
| PLAGLOT0,1 | 66,95 |
| PLAGLOT1 | 72,05 |

Zbog smanjene pokretljivosti polimernih molekula u prisustvu punila maksimumi krivulja kompozita iz otopine također su širi i pomaknuti udesno, prema višim temperaturama u usporedbi s maksimumom krivulje čistog polilaktida iz otopine. Staklasti prijelaz se pomiče prema višim temperaturama.

Na **Slici 4.10.** i u **Tablici 4.8.** prikazana je ovisnost tangenska kuta faznog pomaka kompozita i polilaktida iz otopine.



Slika 4.10. Tangens kuta gubitka u ovisnosti o temperaturi kompozita i PLA iz otopine

Tablica 4.8. Tangens kuta gubitka kompozita i polilaktida iz otopine i pri različitim temperaturama

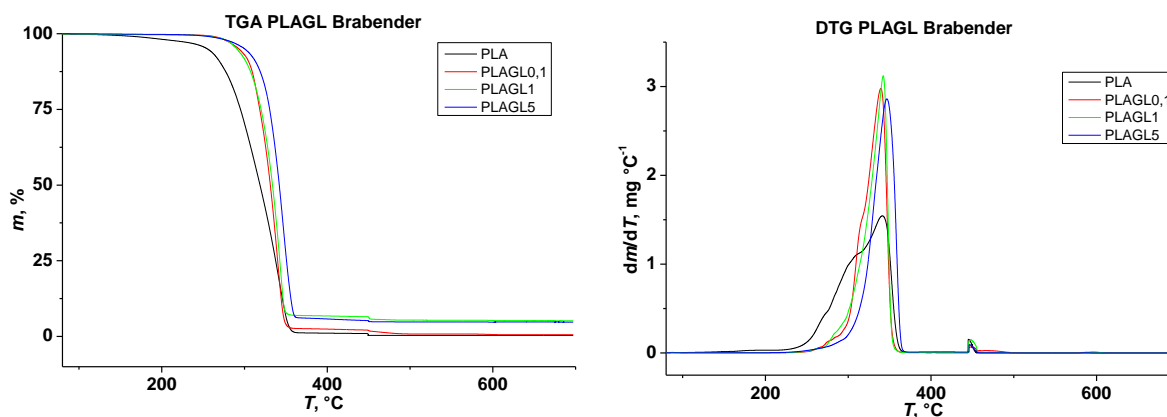
| Uzorak | <i>tanδ</i> | | | |
|------------|------------------|---------------------------------|-------------------|------------------|
| | <i>T</i> = 40 °C | <i>T</i> = <i>T_g</i> | <i>tanδ</i> (max) | <i>T</i> = 120°C |
| PLAOT | 0,0256 | 0,5734 (65,49 °C) | 1,2680 (70,58°C) | 0,3708 |
| PLASOT0,1 | 0,0119 | 0,1262 (67,82 °C) | 0,1578(81,92°C) | 0,0970 |
| PLASOT1 | 0,0220 | 0,1298 (67,21 °C) | 0,2021(81,81°C) | 0,1119 |
| PLAGLOT0,1 | 0,0302 | 0,1426 (66,95 °C) | 0,1786(78,44°C) | 0,1008 |
| PLAGLOT1 | 0,0241 | 0,1040 (72,05 °C) | 0,1955(90,45°C) | 0,1256 |

Iz prikazanih podataka uočljivo je da se maksimumi tangensa kuta gubitka kompozita pomiču prema višim temperaturama u usporedbi s čistim polimerom. Iznosi $\tan\delta$ najviši su za čisti polimer, dok je u kompozitima opadaju. U kompozitima s povećanjem udjela punila rastu maksimalni iznosi i vrijednosti $\tan\delta$ na temperaturi 120 °C.

Dinamičko mehaničkom analizom utvrdilo se ponašanje primarnih viskoelastičnih funkcija materijala s promjenom temperature i udjelom punila u kompozitima. Kod manjih udjela punila od 0,1 i 0,5 mas. % u PLAGL kompozitima nema značajnih promjena maksimalnog iznosa modula pohrane, dok se kod PLAS kompozita smanjuju. Značajan porast modula pohrane naspram čistog polilaktida bilježi se tek kod 5 mas. % punila u kompozitima Brabender serije. Kompoziti pripremljeni iz otopine imaju manje module pohrane na temperaturi 40 °C od polilaktida iz otopine. Modul gubitka i tangens kuta gubitka smanjuju se dodatkom punila u polimernu matricu i kod Brabender serije i kompozita iz otopine. Punilo otežava gibanje polimernih lanaca unutar matrice te time utječu na staklasti prijelaz. Temperature staklišta pomiču se prema višim vrijednostima u svim kompozitnim materijalima.

3.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Budući da je toplinska stabilnost polimernih materijala vrlo bitno primjensko svojstvo, ona se određivala termogravimetrijskom analizom praćenjem promjene mase uzoraka s temperaturom. TGA mjerenja su se provela za čisti polimer i kompozite s 0,1, 1 i 5 mas. % punila pripremljenih u Brabenderu, te kompozite s 0,1 i 1 mas. % dobivenih iz otopine. Kao početak toplinske razgradnje uzeta je temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5 % svoje početne mase. Očitavala se i temperatura na kojoj uzorak izgubi 50 % mase, te masa uzorka prije promjene iz dušikove atmosfere u atmosferu zraka. Određivao se i maseni ostatak na kraju mjerenja. Rezultati mjerenja za PLA i kompozite s Glimmerom iz Brabendera prikazani su na **Slici 4.11.** i u **Tablici 4.9.**



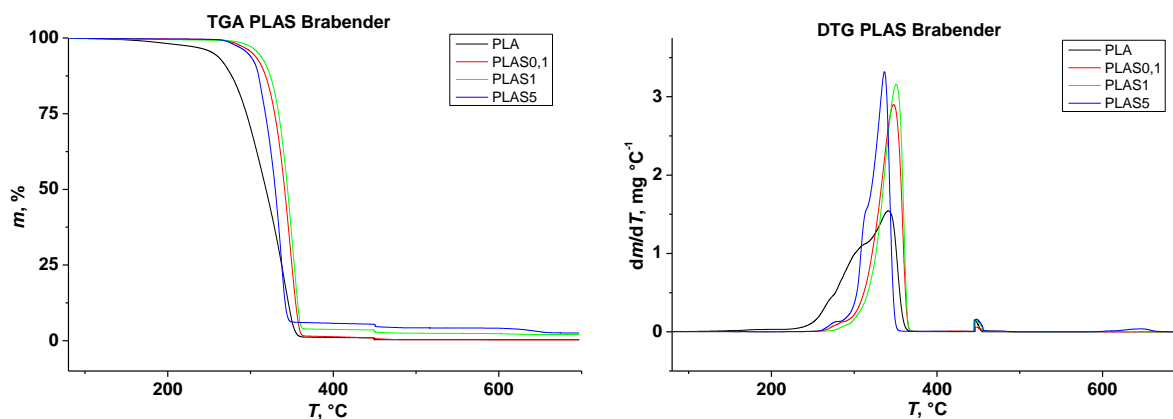
Slika 4.11. TGA i DTG krivulje Brabender kompozita s Glimmerom i čistog polilaktida

Tablica 4.9. Rezultati TGA analize Brabender kompozita s Glimmerom

| UZORAK | $T, ^\circ\text{C} (m = 5 \%)$ | $T, ^\circ\text{C} (m = 50 \%)$ | $m, \% (T = 449 ^\circ\text{C})$ | $m, \% (\text{kraj})$ |
|----------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| PLA | 254,99 | 318,65 | 0,8318 | 0,3308 (697,18 °C) |
| PLAGL0,1 | 293,04 | 331,10 | 0,8232 | 0,5811 (697,11 °C) |
| PLAGL1 | 290,69 | 333,69 | 2,768 | 0,8262 (696,84 °C) |
| PLAGL5 | 300,09 | 341,91 | 5,2190 | 4,7500 (697,15 °C) |

U struji dušika toplinska razgradnja čistog polilaktida i kompozita odvija se u jednom stupnju, što se očitava u neprekinutom padu TGA krivulje i jednom maksimumu DTG krivulje. Dodatni uočljivi gubitak mase odvija se na početku mjerenja u struji zraka. Čisti polilaktid toplinski se počinje razgrađivati na temperaturi od 254,99 °C, a kompoziti na 293 do 300 °C. Dodatkom 0,1 mas. % Glimmera temperatura početka termičke razgradnje pomakla se za 40 °C prema višim temperaturama. Daljnji dodatak punila manje utječe na termičku stabilnost. Kompozit s 5 mas. % Glimmera je toplinski najstabilniji s temperaturom početka toplinske degradacije 300,09 °C. Temperature na kojima se razgradila polovica početne mase uzorka kompozita također se pomakla prema višim temperaturama u usporedbi s čistim polimerom. Na kraju mjerenja ostatne mase upućuju na nehomogenost pripremljenih kompozita. Ostatni postotak mase uzorka polilaktida iznosi 0,3308 %, a kompozita PLAGL5 4,75 %. Kada se oduzme ostatka masa polimera dobije se 4,4192 % što je manje nego 5 mas. % Glimmera koji je umiješan u kompozit.

Na sljedećem setu podataka prikazane su TGA (termogravimetrijske) i DTG (diferencijne termogravimetrijske) krivulje Brabender polilaktida i kompozita sa 0,1; 1 i 5 mas. % Schwerspata (Slika 4.12.) i brožani rezultati (Tablica 4.10.).



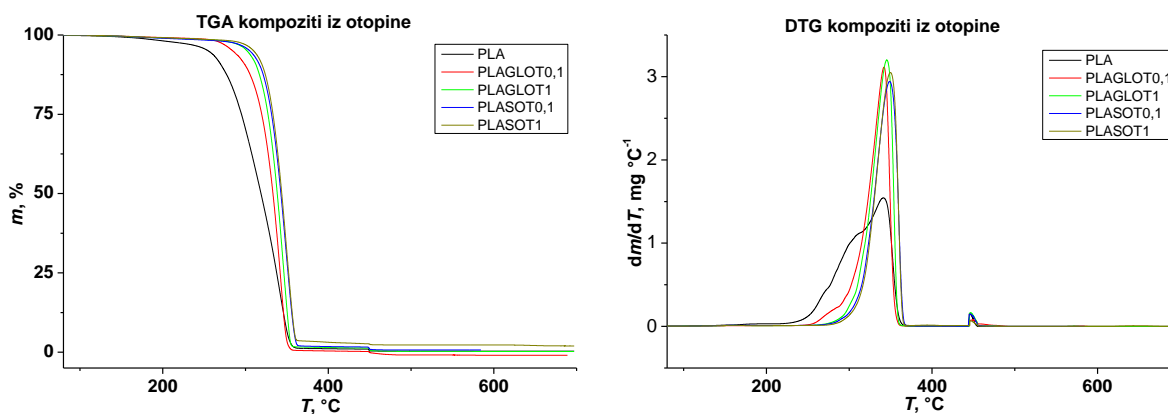
Slika 4.12. TGA i DTG krivulje Brabender kompozita PLAS i čistog polilaktida

Tablica 4.10. Rezultati TGA analize Brabender kompozita PLAS

| UZORAK | $T, ^\circ\text{C}$ ($m = 5\%$) | $T, ^\circ\text{C}$ ($m = 50\%$) | $m, \%$ ($T = 449\ ^\circ\text{C}$) | $m, \%$ (kraj) |
|---------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| PLA | 254,99 | 318,65 | 0,8318 | 0,3308 (697,18 °C) |
| PLAS0,1 | 302,16 | 341,21 | 0,9382 | 0,2792 (697,27 °C) |
| PLAS1 | 309,55 | 344,77 | 3,5130 | 2,0490 (697,16 °C) |
| PLAS5 | 296,52 | 329,85 | 5,4510 | 2,5680 (697,01 °C) |

U struji dušika toplinska razgradnja PLA i kompozita odvija se također u jednom stupnju. Kompoziti PLAS toplinski se razgrađuju na temperaturama oko 300 °C. Dodatkom 0,1 mas. % Schwerspata temperatura početka termičke razgradnje pomakla se za otprilike 50 °C prema višim temperaturama. Veći dodatak punila manje utječe na toplinsku stabilnost. Kompozit s 1 mas. % Schwerspata je toplinski najstabilniji s početkom razgradnje na 309,55 °C, dok PLAS5 kompozit počinje degradirati na 396,52 °C. Početne temperature razgradnje PLAS kompozita više su nego za PLAGL kompozite. Kompoziti sa Schwerspatom toplinski su stabilniji od kompozita s Glimmerom. Temperature na kojima se razgradila polovica početne mase uzorka kompozita takođe su se pomakle prema višim temperaturama u usporedbi s čistim polimerom za kojih 25 °C. Iako se početna temperatura razgradnje pomakla prema višim vrijednostima, nagibi TGA krivulja kompozita strmiji su od krivulje čistog polimera. Na kraju mjerenja ostatne mase ponovno upućuju na nehomogenost pripremljenih kompozita.

Osim kompozita umiješanih Brabenderom, termogravimetrijski su se analizirali i uzorci kompozita iz otopine. **Slika 4.13.** prikazuje TGA i DTG krivulje PLA, PLASOT (kompoziti sa Schwerspatom iz otopine) i PLAGLOT (kompoziti s Glimmerom iz otopine). U **Tablici 4.11.** dani su brojčani rezultati.



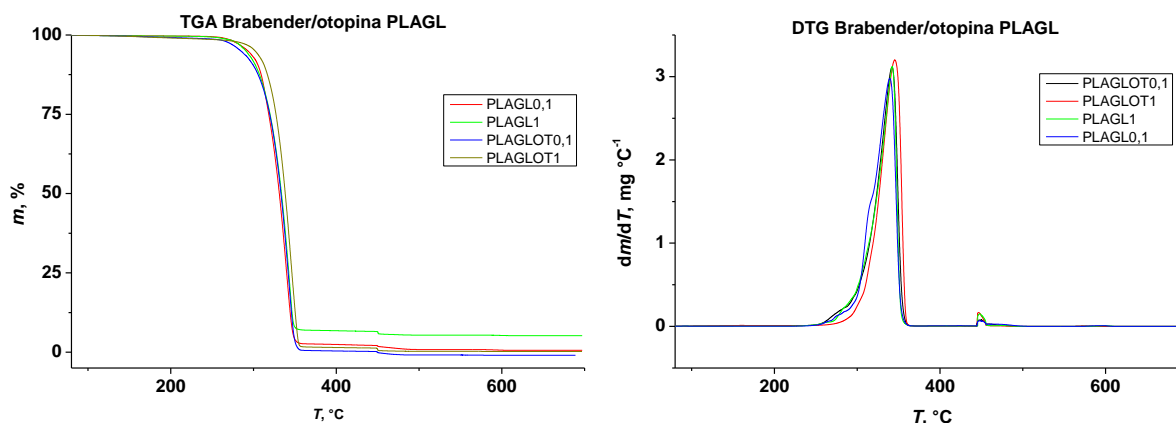
Slika 4.13. TGA i DTG krivulje kompozita PLASOT, PLAGLOT i čistog polilaktida

Tablica 4.11. Rezultati TGA analize kompozita PLASOT, PLAGLOT i čistog PLA

| UZORAK | $T, ^\circ\text{C}$ ($m = 5\%$) | $T, ^\circ\text{C}$ ($m = 50\%$) | $m, \%$ ($T = 449\ ^\circ\text{C}$) | $m, \%$ (kraj) |
|------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| PLA | 254,99 | 318,65 | 0,8318 | 0,3308 (697,18 °C) |
| PLASOT0,1 | 305,13 | 342,73 | 1,4070 | 0,6770 (584,34 °C) |
| PLASOT1 | 309,87 | 343,79 | 2,6060 | 1,9690 (697,01 °C) |
| PLAGLOT0,1 | 284,50 | 333,09 | 4,5980 | 1,1980 (696,78 °C) |
| PLAGLOT1 | 301,83 | 338,33 | 1,2190 | 0,2285 (696,85 °C) |

Kompoziti PLASOT toplinski se razgrađuju na temperaturama na 305 - 310 °C, dok PLAGLOT kompoziti počinju se toplinski razgrađivati na nižim temperaturama. Kompoziti sa Schwerspatom pripremljeni iz otopine termički su stabilniji od kompozita s Glimmerom. Dodatkom 0,1 mas. % Schwerspata temperatura početka termičke razgradnje pomaknula se za otprilike 50 °C prema višim temperaturama u usporedbi sa čistim PLA. Daljni dodatak punila neznatno utječe na termičku stabilnost. Kod kompozita s Glimmerom uočljiv je značajniji rast u termičkoj stabilnosti između 0,1 i 1 mas. % punila. Temperature na kojima se razgradila polovica početne mase uzorka kompozita također se pomaknula prema višim temperaturama u usporedbi s čistim polimerom za kojih 15 - 25 °C. Nagibi TGA krivulja kompozita strmiji su od krivulje čistog polimera. Na kraju mjerenja ostatne mase ponovno mogu upućivati na nehomogenost pripremljenih kompozita, posebice u PLAGLOT kompozitima.

Na Slici 4.14. i u Tablici 4.12. napravljena je usporedba rezultata analize kompozita s Glimmerom različite metode pripreve.



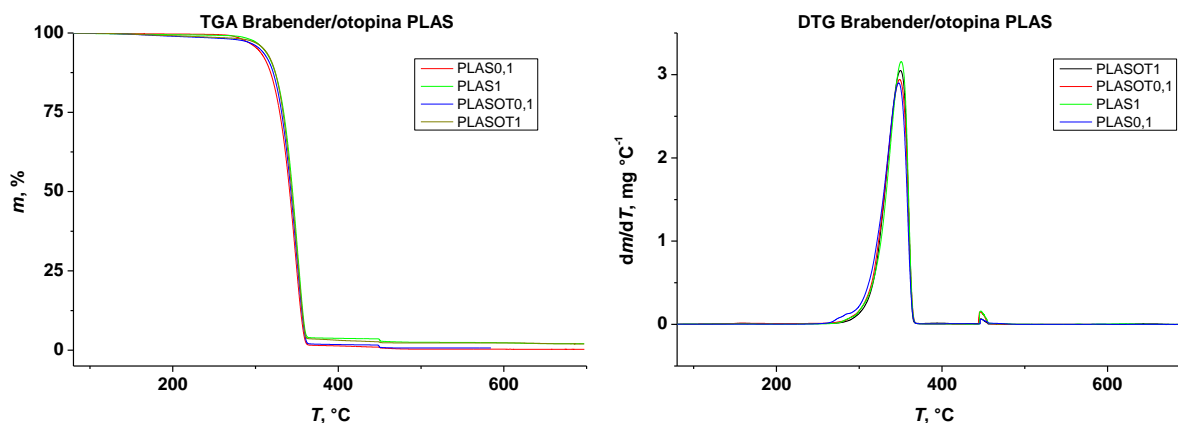
Slika 4.14. Usporedba TGA i DTG krivulje Glimmer kompozita iz otopine i Brabendera

Tablica 4.12. Usporedba rezultata Glimmer kompozita iz otopine i Brabendera

| UZORAK | $T, ^\circ\text{C}$ ($m = 5 \%$) | $T, ^\circ\text{C}$ ($m = 50 \%$) | $m, \%$ ($T = 449 ^\circ\text{C}$) | $m, \%$ (kraj) |
|------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| PLA | 254,99 | 318,65 | 0,8318 | 0,3308 (697,18 °C) |
| PLAGL0,1 | 293,04 | 331,10 | 0,8232 | 0,5811 (697,11 °C) |
| PLAGL1 | 290,69 | 333,69 | 6,4970 | 0,8262 (696,84 °C) |
| PLAGLOT0,1 | 284,50 | 333,09 | 4,5980 | 1,1980 (696,78 °C) |
| PLAGLOT1 | 301,83 | 338,33 | 1,2190 | 0,2285 (696,85 °C) |

Iz usporedbe rezultata analize kompozita pripremljenih Brabenderom i iz otopine vidi se PLAGLOT0,1 kompozit počinje se toplinski razgrađivati na 9 °C nižoj temperaturi od kompozita istog masenog udjela punila pripremljenog Brabenderom. Za maseni udio punila od 1 mas. % kompozit iz otopine toplinski je stabilniji od kompozita iz Brabendera. Kompoziti pripremljeni iz otopine pokazuju veća odstupanja u ostatnoj masi, tj. nehomogenost.

Također napravljena je usporedba rezultata analize kompozita sa Schwerspatom različite metode pripreme prikazana na Slici 4.15. i u Tablici 4.13..



Slika 4.15. Usporedba TGA i DTG krivulje Schwerspat kompozita iz otopine i Brabendera

Tablica 4.13. Usporedba rezultata Schwerspat kompozita iz otopine i Brabendera

| UZORAK | $T, ^\circ\text{C}$ ($m = 5\%$) | $T, ^\circ\text{C}$ ($m = 50\%$) | $m, \%$ ($T = 449\ ^\circ\text{C}$) | $m, \%$ (kraj) |
|-----------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| PLA | 254,99 | 318,65 | 0,8318 | 0,3308 (697,18 °C) |
| PLASOT0,1 | 305,13 | 342,73 | 1,4070 | 0,6770 (584,34 °C) |
| PLASOT1 | 309,87 | 343,79 | 2,6060 | 1,9690 (697,01 °C) |
| PLAS0,1 | 302,16 | 341,21 | 0,9382 | 0,2792 (697,27 °C) |
| PLAS1 | 309,55 | 344,77 | 3,5130 | 2,0490 (697,16 °C) |

Usporedbom rezultata analize kompozita pripremljenih Brabenderom i iz otopine vidi se da nema značajne razlike u toplinskoj stabilnosti. Kompozit PLASOT1 toplinski je najstabilniji s početkom toplinske razgradnje na 309,87 °C.

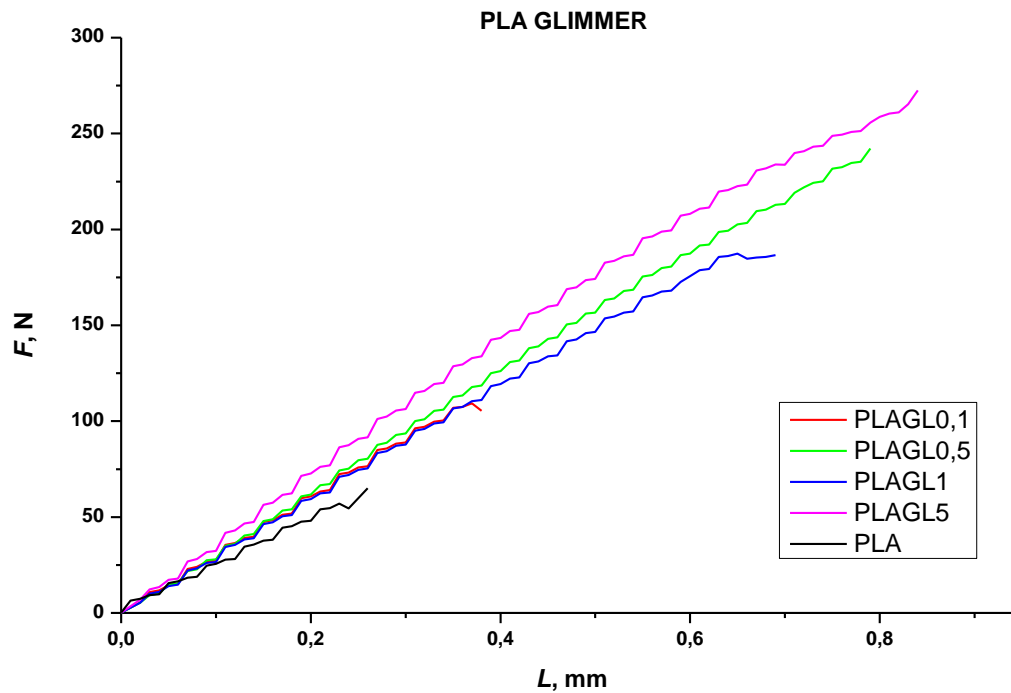
Iz termogravimetrijske analize vidljivo je da je u svim pripremljenim kompozitima povećana toplinska stabilnost, tj. toplinska degradacija kompozita počinje na višim temperaturama nego za čisti polilaktid. Razlika ostalih masa od umiješanog udjela punila upućuju na nehomogenost uzoraka, tj. nejednoliku dispergiranoost punila unutar polimerne matrice.

3.3. REZULTATI ISTRAŽIVANJA KIDALICOM

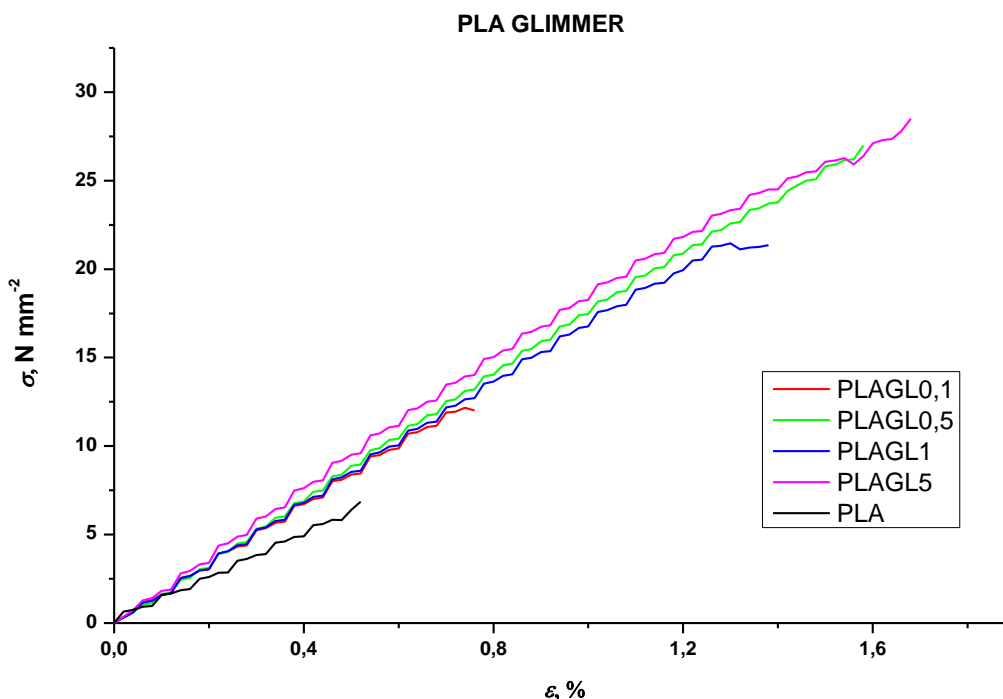
Mehanička svojstva materijala ukazuju na ponašanje materijala pod utjecajem nekog oblika naprezanja, a ovisi o strukturi materijala (molekulske i nadmolekulske), temperaturi, načinu i vrsti opterećenja te utjecaju vlažnosti i okoline. Kako se materijal u upotrebi izlaže naprezanjima bitno je karakterizirati njegova mehanička svojstva. Mehaničkom kidalicom vrše se rastezna ispitivanja, tj. određuje se rastezna deformacija materijala pod utjecajem naprezanja. Mjerenjima kidalicom određivane su granice razvlačenja i istezanja, σ_B i ϵ_B , rastezni ili Youngov modul, E , prekidna čvrstoća i istezanje, σ_R i ϵ_R , te rad potreban za kidanje materijala, W . Mehanička svojstva kidalicom su se

određivala za polilaktid i kompozite polilaktida s Glimmerom i Schwerspatom pripremljenih Brabenderom.

Na **Slikama 4.16.** i **4.17.** prikazane su krivulje ovisnosti sile o produljenju i napreznja o istezanju za polilaktid i kompozite s Glimmerom. Za svaki uzorak provedena su mjerenja s 5 epruveta, a u rezultatima su prikazane srednje vrijednosti. U **Tablici 4.13.** dane su karakteristične značajke materijala.



Slika 4.16. Krivulje sila - produljenje PLAGL kompozita i PLA



Slika 4.17. Krivulje naprezanje - istežanje PLAGL kompozita i PLA

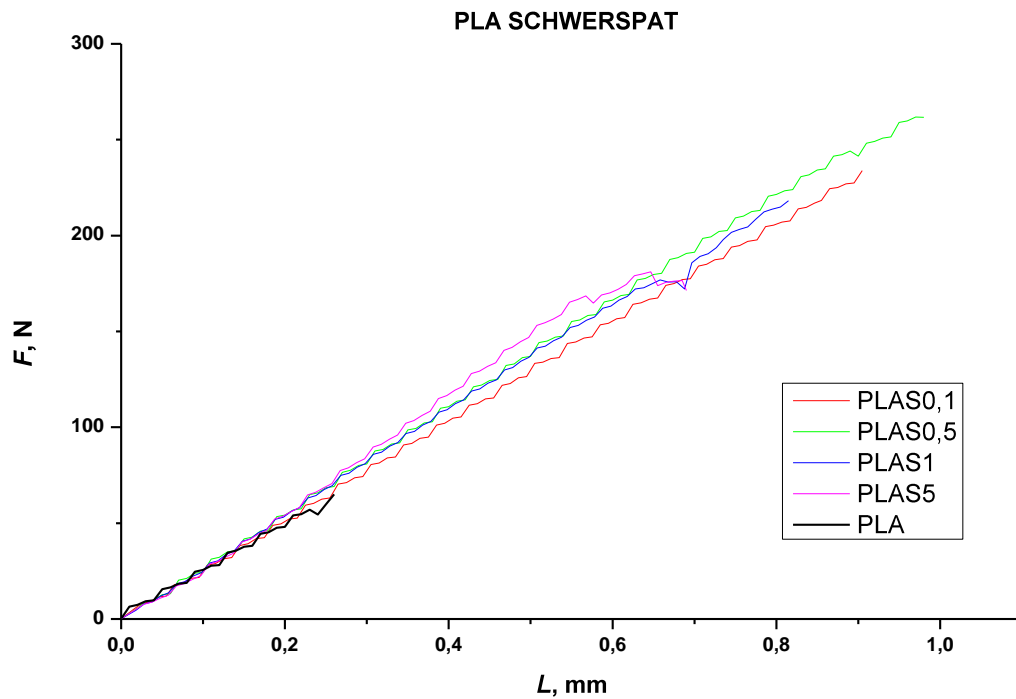
Tablica 4.13. Karakteristične značajke očitane iz krivulja naprezanje-istežanje PLA i PLAGL kompozita

| Uzorak | $\sigma_B, \text{N mm}^{-2}$ | $\epsilon_B, \%$ | $E, \text{N mm}^{-2}$ | $\sigma_R, \text{N mm}^{-2}$ | $\epsilon_R, \%$ | W, Nm |
|----------|------------------------------|------------------|-----------------------|------------------------------|------------------|-------------------|
| PLA | $6,84 \pm 1,35$ | $0,54 \pm 0,08$ | $1360,73 \pm 65,31$ | $6,78 \pm 1,33$ | $0,54 \pm 0,09$ | $0,010 \pm 0,003$ |
| PLAGL0,1 | $12,36 \pm 2,50$ | $0,73 \pm 0,16$ | $1666,63 \pm 95,58$ | $12,10 \pm 2,63$ | $0,74 \pm 0,16$ | $0,022 \pm 0,008$ |
| PLAGL0,5 | $26,68 \pm 2,11$ | $1,59 \pm 0,13$ | $1728,14 \pm 76,33$ | $26,53 \pm 1,95$ | $1,60 \pm 0,12$ | $0,102 \pm 0,013$ |
| PLAGL1 | $21,70 \pm 3,87$ | $1,30 \pm 0,19$ | $1668,48 \pm 84,37$ | $21,33 \pm 3,86$ | $1,34 \pm 0,18$ | $0,069 \pm 0,020$ |
| PLAGL5 | $27,85 \pm 2,20$ | $1,60 \pm 0,14$ | $1875,00 \pm 55,37$ | $27,66 \pm 2,27$ | $1,70 \pm 0,15$ | $0,128 \pm 0,019$ |

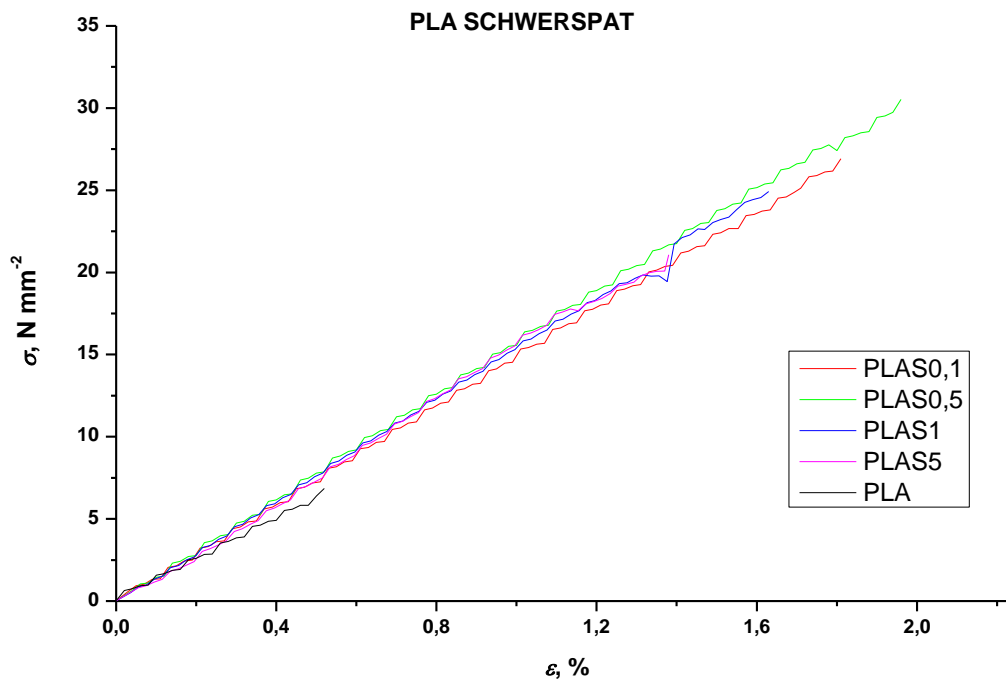
Iz samog oblika krivulja može se zaključiti da su se svi uzorci pri ispitivanju nalazili u linearnom području, tj. deformacije su elastične. Materijali su kruti, krti i niskog istežanja. Dodatkom 0,1 mas. % punila u kompozite, prekidna čvrstoća je približno dvostruko veća nego za čisti polimer. U kompozitu prekidno istežanje također se povećava, kao i krutost i žilavost materijala. Svi kompoziti pokazuju povećanje čvrstoće i istežanja u usporedbi s čistim PLA, što je uzrokovano prijenosom opterećenja s polimerne matrice na punila, te smanjenom mobilnosti polimerne matrice u prisustvu punila. Najbolja svojstva pokazuje kompozit s 5 mas. % Glimmera. Slabija svojstva PLAGL1 kompozita

u usporedbi s PLAGL0,5 i PLAGL5 kompozitima može bit uzrokovana nehomogenošću materijala, tj. pojavom slabijih područja u materijalu uslijed neravnomjerne disperzije punila u matrici.

Na **Slikama 4.18.** i **4.19.** prikazane su krivulje sila - produljenje i naprezanje - istežanje za polilaktid i kompozite sa Schwerspatom. U **Tablici 4.14.** dane su karakteristične značajke materijala.



Slika 4.18. Krivulje sila - produljenje PLAGL kompozita i PLA



Slika 4.19. Krivulje naprezanje - istezanje PLAS kompozita i PLA

Tablica 4.14. Karakteristične značajke očitane iz krivulja naprezanje-istezanje PLA i PLAS kompozita

| Uzorak | $\sigma_B, \text{N mm}^{-2}$ | $\epsilon_B, \%$ | $E, \text{N mm}^{-2}$ | $\sigma_R, \text{N mm}^{-2}$ | $\epsilon_R, \%$ | W, Nm |
|---------|------------------------------|------------------|-----------------------|------------------------------|------------------|-------------------|
| PLA | $6,84 \pm 1,35$ | $0,54 \pm 0,08$ | $1360,73 \pm 65,31$ | $6,78 \pm 1,33$ | $0,54 \pm 0,09$ | $0,010 \pm 0,003$ |
| PLAS0,1 | $26,26 \pm 2,66$ | $1,77 \pm 0,20$ | $1455,45 \pm 64,00$ | $25,93 \pm 2,70$ | $1,77 \pm 0,20$ | $0,104 \pm 0,023$ |
| PLAS0,5 | $30,25 \pm 2,77$ | $1,93 \pm 0,16$ | $1528,51 \pm 54,51$ | $30,04 \pm 2,77$ | $1,93 \pm 0,16$ | $0,132 \pm 0,021$ |
| PLAS1 | $24,07 \pm 5,62$ | $1,58 \pm 0,34$ | $1491,16 \pm 83,02$ | $22,78 \pm 6,89$ | $1,61 \pm 0,31$ | $0,093 \pm 0,036$ |
| PLAS5 | $20,09 \pm 0,94$ | $1,31 \pm 0,12$ | $1329,69 \pm 93,59$ | $19,92 \pm 1,04$ | $1,31 \pm 0,12$ | $0,063 \pm 0,007$ |

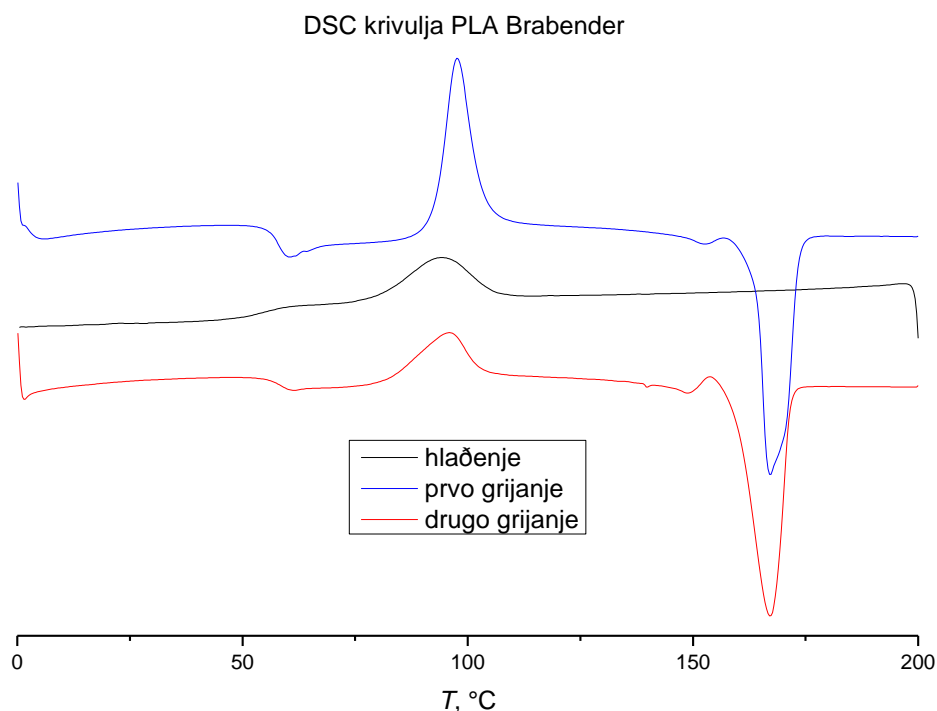
Kompoziti polilaktida i Schwerspata pokazuju poboljšanje mehaničkih svojstava u usporedbi sa čistim PLA. Dodatkom punila povećava se čvrstoća, krutost, a smanjuje krtost materijala. Poboljšanje svojstva kompozita u usporedbi s PLA ukazuje na dobre međupovršinske interakcije između punila i polimerne matrice. Najveće vrijednosti prekidne čvrstoće i istezanja ima kompozit s 0,5 mas. % Schwerspata. Daljnjim povećanjem udjela punila svojstva slabe. Slabija svojstva mogu biti uzrokovana nehomogenošću materijala ili je za mehanička svojstva 0,5 mas. % optimalna količina punila za kompozite PLAS.

Općenito, mehanička svojstva materijala - vlačna čvrstoća, Youngov modul i prekidno istezanje povećavaju se dodatkom punila u polimernu matricu. Kompoziti sa Schwerspatom najveće

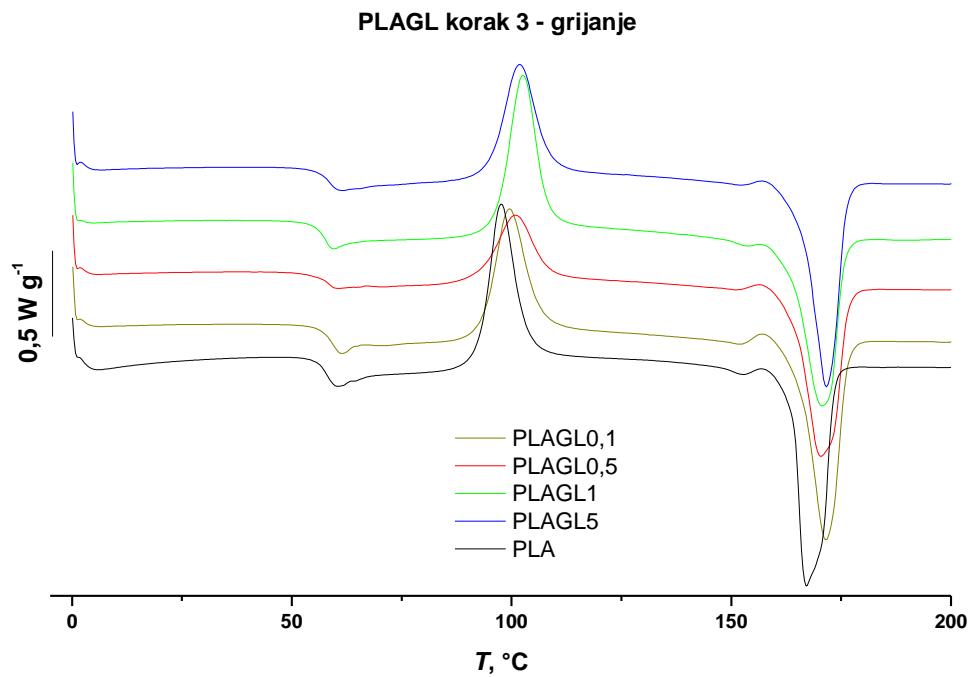
poboljšanje mehaničkih svojstava pokazuju za 0,5 mas. % punila, a PLAGL kompoziti za udio punila od 5 mas. %. S obzirom da je razlika u vrijednostima vlačne čvrstoće i prekidnog rastezanja između PLAGL0,5 i PLAGL5 kompozita vrlo malena, poboljšana mehanička svojstva mogu se postići s manjim udjelom punila, tj. 0,5 mas. % Glimmera.

3.4. DSC REZULTATI

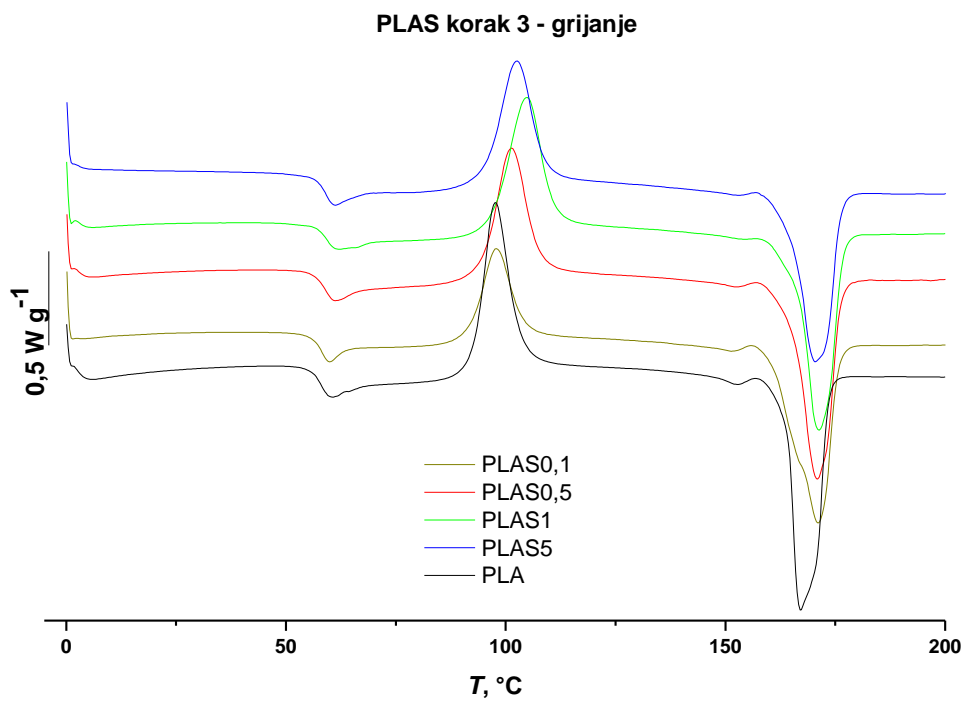
Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom dobiva se uvid u temperaturu staklastog prijelaza materijala, temperature i entalpije taljenja i kristalizacije kristalnih domena te stupanj kristalnosti uzorka. DSC analiza provedena na polilaktidu i kompozitima sastoji se od 2 ciklusa u 8 koraka. Hlađenje uzorka sa sobne temperature na 0 °C (1. korak), zadržavanje uzorka 2 minute na toj temperaturi (2. korak), grijanje do 200 °C (3. korak), ponovno zadržavanje uzorka 2 minute na konačnoj temperaturi (4. korak), hlađenje od 200 do 0°C (5. korak), zadržavanje na konačnoj temperaturi (6. korak), ponovni ciklus grijanja (7. i 8. korak). DSC analiza čistog PLA s dva ciklusa grijanja i jednim hlađenjem prikazana je na **Slici 4.20**. Na **Slikama 4.21**. i **4.22**. prikazani su treći korak, tj. prvo grijanje od 0 do 200 °C PLA te PLAS i PLAGL kompozita Brabender serije.



Slika 4.20. DSC krivulja PLA iz Brabendera

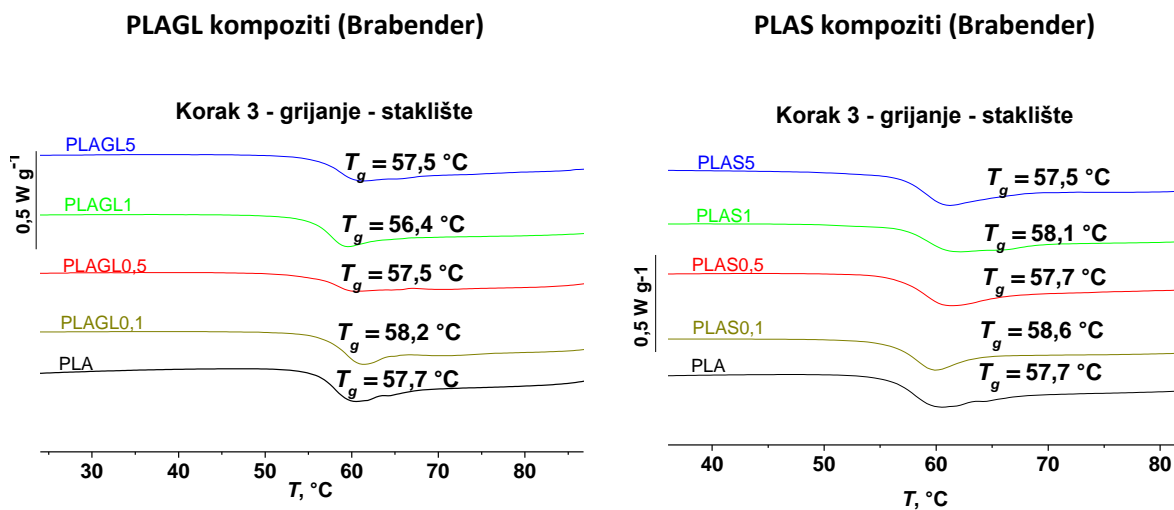


Slika 4.21. Korak 3 DSC analize PLA i PLAGL kompozita



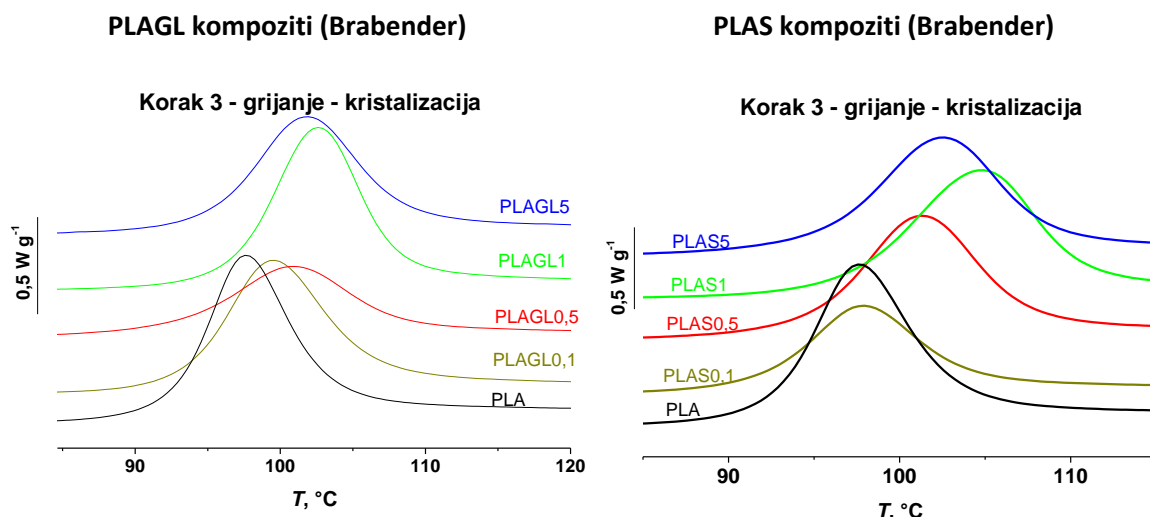
Slika 4.22. Korak 3 DSC analize PLA i PLAS kompozita

U prvom ciklusu grijanja na DSC krivuljama su jasno izraženi staklasti prijelazi za sve uzorke, kristalizacija i taljenje. Na **Slikama 4.23.-4.25.** prikazani su pojedini fazni prijelazi. Temperature maksimuma vrhova kristalizacije i taljenja, te njihove entalpije dane su u **Tablicama 4.15. i 4.16.**



Slika 4.23. Staklasti prijelazi prvog grijanja DSC analize PLA i kompozita

Temperature staklastih prijelaza određene DSC analizom tijekom prvog grijanja polilaktida i kompozita nalaze se oko 57 °C. Staklišta kompozita i polilaktida ne razlikuju se značajno što može ukazivati na neometanu pokretljivost polimera u prisustvu punila ili utjecaj toplinske povijesti uzoraka tijekom njihove obrade.

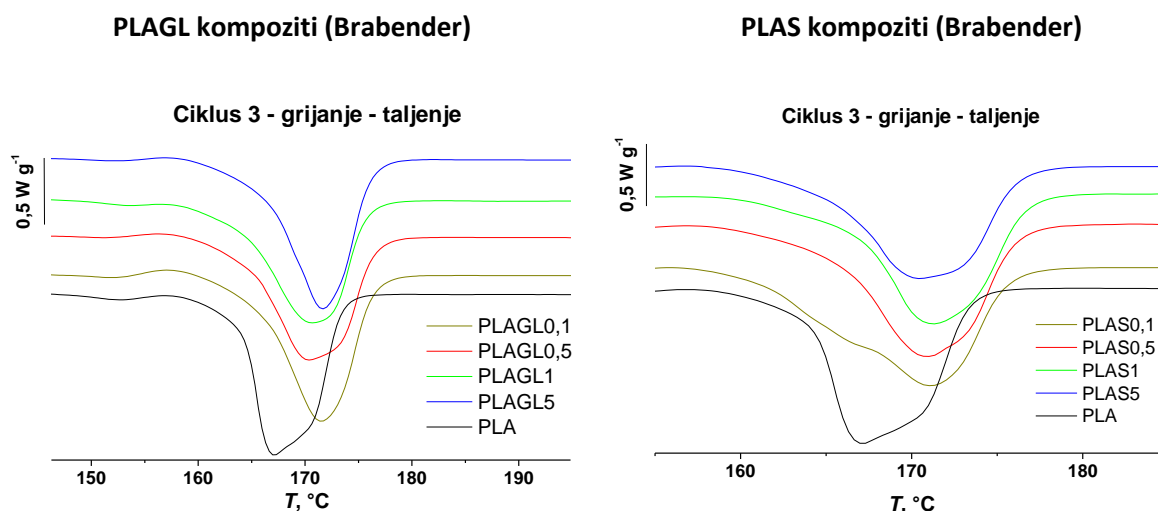


Slika 4.24. Kristalizacija tijekom prvog grijanja DSC analize PLA i kompozita

Tablica 4.15. Temperature vrhova i entalpije kristalizacije 3. koraka

| Uzorak | $H_c, J g^{-1}$ | $T (max), ^\circ C$ | Uzorak | $H_c, J g^{-1}$ | $T (max), ^\circ C$ |
|----------|-----------------|---------------------|---------|-----------------|---------------------|
| PLA | 62,9 | 97,7 | PLA | 62,9 | 97,7 |
| PLAGL0,1 | 57,0 | 99,5 | PLAS0,1 | 37,4 | 97,9 |
| PLAGL0,5 | 37,0 | 100,9 | PLAS0,5 | 52,7 | 101,3 |
| PLAGL1 | 52,9 | 102,6 | PLAS1 | 56,8 | 104,8 |
| PLAGL5 | 54,3 | 101,8 | PLAS5 | 53,3 | 102,5 |

Temperatura kristalizacije čistog polimera je na 97,7 °C, dok se dodatkom punila temperatura kristalizacije značajnije pomiče prema višim temperaturama. Vrhovi kristalizacije manjeg su intenziteta i širi za kompozite nego za polimer. Pomak temperature kristalizacije kompozita prema višim temperaturama ukazuje na umanjenu sposobnost kristalizacije polimernog materijala. Prisustvo punila u polimernoj matrici smanjuje njezinu pokretljivost i sposobnost stvaranja kristalnih lamela. Polimernim molekulama potrebno je duže vrijeme da se orijentiraju.



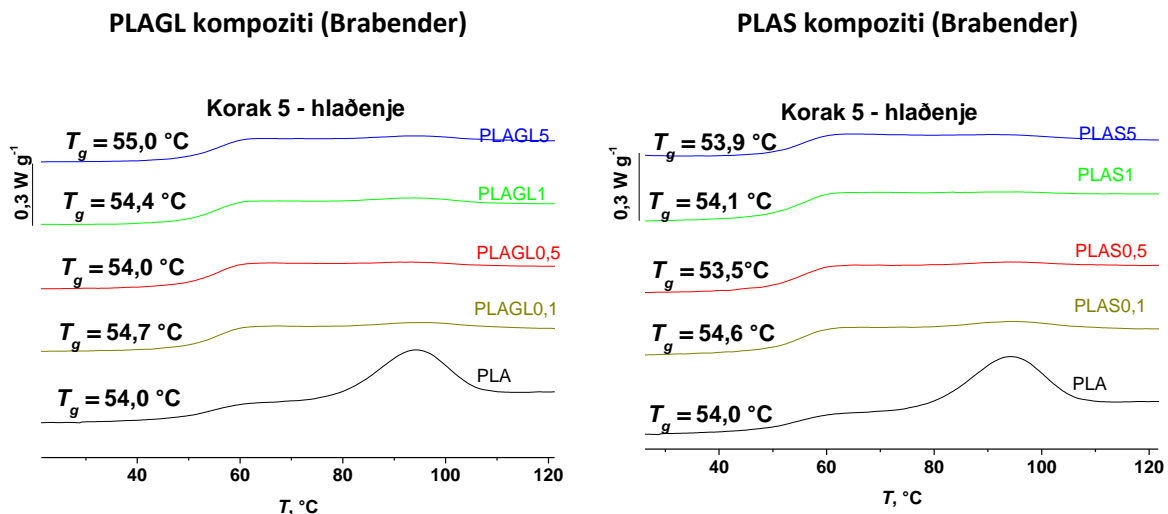
Slika 4.25. Taljenje tijekom prvog grijanja DSC analize PLA i kompozita

Tablica 4.16. Temperature na maksimumi vrha i entalpije taljenja prvog grijanja

| Uzorak | $H_m, J g^{-1}$ | $T (max), ^\circ C$ | Uzorak | $H_m, J g^{-1}$ | $T (max), ^\circ C$ |
|----------|-----------------|---------------------|---------|-----------------|---------------------|
| PLA | -54,1 | 167,1 | PLA | -54,1 | 167,1 |
| PLAGL0,1 | -51,8 | 171,6 | PLAS0,1 | -53,0 | 171,0 |
| PLAGL0,5 | -51,5 | 170,4 | PLAS0,5 | -51,6 | 170,9 |
| PLAGL1 | -52,7 | 170,5 | PLAS1 | -51,0 | 171,1 |
| PLAGL5 | -50,5 | 171,7 | PLAS5 | -47,1 | 170,4 |

Kao i kristalizacija, vrhovi taljenja također su manjeg intenziteta i širi kod kompozita u usporedbi s čistim polilaktidom. Temperature taljenja pomakle su se prema višim temperaturama jer umanjena mobilnost polimerne matrice u prisutnosti punila otežava taljenje kristala polilaktida.

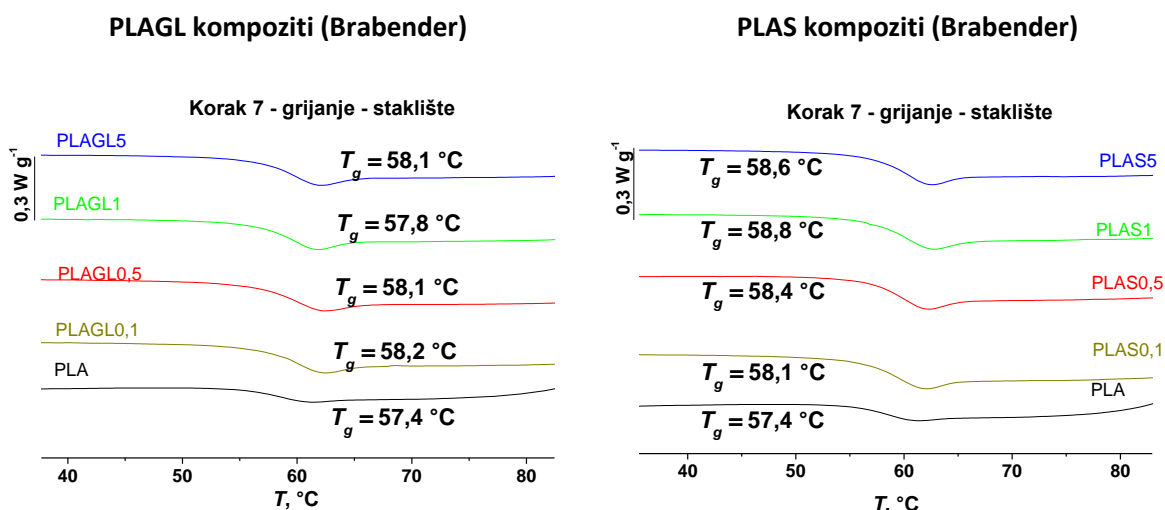
Nakon što se prvim grijanjem u trećem ciklusu anulirala povijest i zaostala naprežanja materijala uzorci su se hladili u koraku 5 s 200 na 0 °C. Na **Slici 4.26.** prikazani su dijelovi koraka 5 sa faznim prijelazima.



Slika 4.26. Korak 5 DSC analize PLA i kompozita

Tijekom hlađenja uzoraka samo je kod čistog polilaktida primjetan kristalizacijski vrh na temperaturi od 94,2 °C i entalpijom kristalizacije 18,59 J g⁻¹. Polilaktid u usporedbi s drugim termoplastičnim polimerima ima sporu brzinu kristalizacije. U prisustvu punila, s otežanom mobilnosti makromolekula, polimerna matrica nije stigla kristalizirati. Temperature staklastog prijelaza nalaze se oko 54 °C. Kompoziti ne pokazuju značajnu razliku staklišta od PLA.

Korak 7 DSC analize predstavlja drugo grijanje uzoraka s 0 na 200 °C. Polimer i kompoziti pokazuju staklasti prijelaz, kristalizaciju i taljenje. Na **Slici 4.27.** prikazani su staklasti prijelazi tijekom drugog grijanja, a u **Tablici 4.17.** dana je usporedba temperatura staklišta dobivenih DSC i DMA analizama.



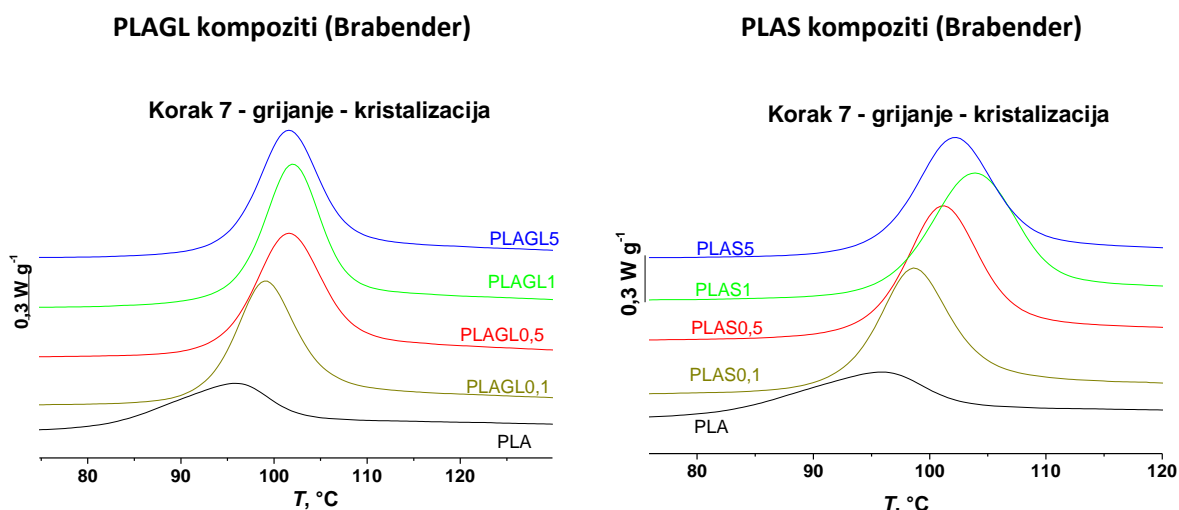
Slika 4.27. Staklasti prijelazi drugog grijanja DSC analize PLA i kompozita

Temperatura staklastog prijelaza polilaktida zabilježena u drugom grijanju DSC analize iznosi 57,4 °C što se jako dobro slaže s vrijednošću staklišta očitanom u prvom ciklusu zagrijavanja: 57,7 °C. S druge strane, staklište PLA izmjereno ovom metodom je za ca. 7 °C manje od temperature staklišta dobivene DMA analizom. Temperature staklišta dobivene DSC i DMA analizom razlikuju se zbog razlike u metodama (Tablica 4.17). DMA analizom mjeri se sila po površini dok se diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom prati razlika toplinskog toka između uzorka i reference. U sedmom koraku analize bilježi se zanemarivi pomak staklišta prema višim temperaturama dodatkom punila. Najviše staklište ima PLAS1 kompozit s 58,8 °C.

Tablica 4.17. Usporedba staklišta određenih DMA i DSC metodom

| Uzorak | T_g , °C (DMA) | T_g , °C (DSC) |
|----------|------------------|------------------|
| PLA | 64,7 | 57,4 |
| PLAS0,1 | 68,2 | 58,1 |
| PLAS0,5 | - | 58,4 |
| PLAS1 | 73,9 | 58,8 |
| PLAS5 | 76,1 | 58,6 |
| PLAGL0,1 | 75,9 | 58,2 |
| PLAGL0,5 | - | 58,1 |
| PLAGL1 | 75,0 | 57,8 |
| PLAGL5 | 75,2 | 58,1 |

Na Slikama 4.28. i 4.29. prikazani su kristalizacija i taljenje kompozita i PLA priređenih u Brabenderu. U Tablicama 4.18. i 4.19. prikazane su temperature vrhova kristalizacije i taljenja kao i odgovarajuće entalpije.

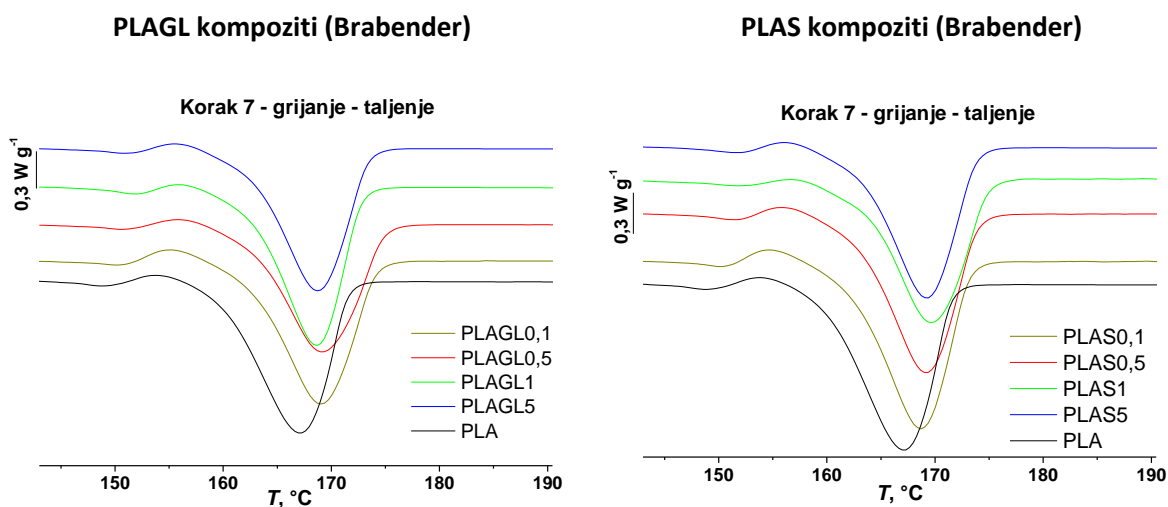


Slika 4.27. Kristalizacija tijekom drugog grijanja DSC analize PLA i kompozita

Tablica 4.18. Temperature vrhova i entalpije kristalizacije koraka 7

| Uzorak | $H_C, J g^{-1}$ | $T (max), °C$ | Uzorak | $H_C, J g^{-1}$ | $T (max), °C$ |
|----------|-----------------|---------------|---------|-----------------|---------------|
| PLA | 26,6 | 95,9 | PLA | 26,6 | 95,9 |
| PLAGL0,1 | 52,4 | 99,1 | PLAS0,1 | 53,6 | 98,0 |
| PLAGL0,5 | 53,9 | 101,6 | PLAS0,5 | 56,1 | 101,3 |
| PLAGL1 | 56,6 | 101,9 | PLAS1 | 57,0 | 103,9 |
| PLAGL5 | 52,7 | 101,6 | PLAS5 | 51,6 | 102,1 |

Temperatura kristalizacije čistog polimera je na 95,9 °C, dok se dodatkom punila temperatura kristalizacije pomiče prema višim temperaturama jer punilo smanjuje sposobnost polilaktida da kristalizira. S obzirom da je dio polimera iskristalizirao tijekom hlađenja u koraku 5, intenzitet kristalizacije u drugom grijanju je manji nego tijekom prvog grijanja.



Slika 4.28. Taljenje tijekom drugog grijanja DSC analize PLA i kompozita

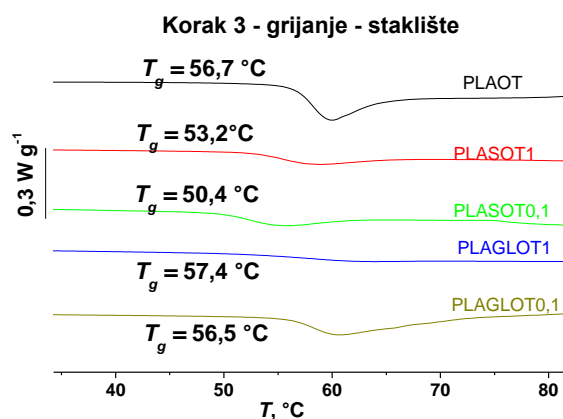
Tablica 4.19. Temperature vrhova i entalpije taljenja drugog grijanja

| Uzorak | $H_m, J g^{-1}$ | $T (max), ^\circ C$ | Uzorak | $H_m, J g^{-1}$ | $T (max), ^\circ C$ |
|----------|-----------------|---------------------|---------|-----------------|---------------------|
| PLA | -54,5 | 167,1 | PLA | -53,3 | 168,7 |
| PLAGL0,1 | -52,5 | 169,0 | PLAS0,1 | -51,0 | 169,2 |
| PLAGL0,5 | -50,0 | 169,2 | PLAS0,5 | -51,0 | 169,2 |
| PLAGL1 | -51,7 | 168,7 | PLAS1 | -49,5 | 169,7 |
| PLAGL5 | -49,4 | 168,7 | PLAS5 | -47,5 | 169,2 |

Vrhovi taljenja su manjeg intenziteta kod kompozita u usporedbi s čistim polilaktidom. Dodatkom punila entalpije taljenja su nešto manje. Pomak prema višim temperaturama neznatan je u usporedbi s pomakom temperature kristalizacije.

KOMPOZITI IZ OTOPINE

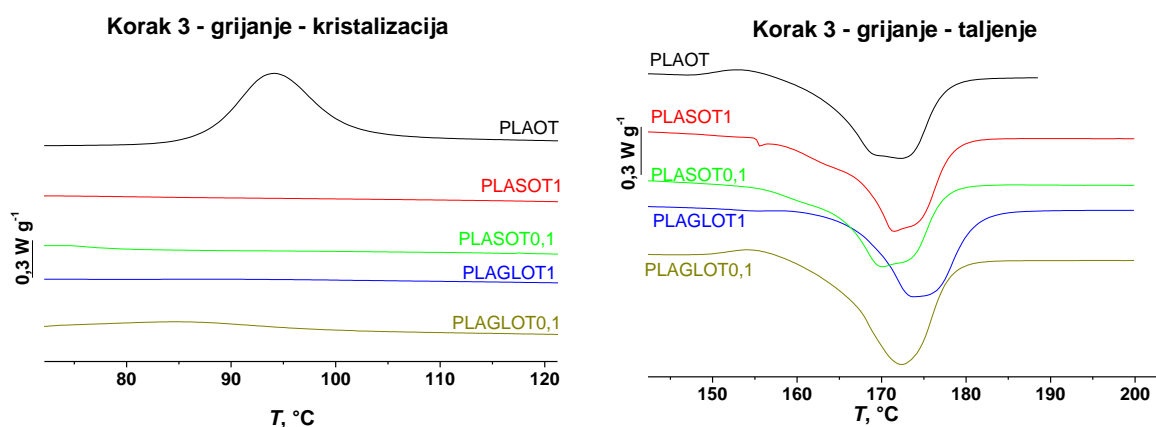
Također su se određivala toplinska svojstva kompozita iz otopine. Na **Slikama 4.29. i 4.30.** prikazani su fazni prijelazi polimera tijekom prvog grijanja u koraku 3.



Slika 4.29. Staklasti prijelazi prvog grijanja DSC analize PLA i kompozita iz otopine

Iz **Slike 4.29.** vidljivo je rasipanje vrijednosti staklišta. Polilaktid iz otopine (PLAOT) ima temperaturu staklastog prijelaza na 56,7 °C, dok kopolimeri s Glimmerom i Schwerspatom imaju niže i više (PLAGLOT1) vrijednosti staklišta. Fazni prijelaz kopolimera PLAGLOT1 skoro je neprimijetan na krivulji. Tijekom prvog grijanja u uzorcima su prisutna zaostala naprezanja iz procesa priprave što može uzrokovati ovakvo ponašanje prilikom mjerenja.

Na **Slici 4.30** prikazani su taljenje i kristalizacija polimera i kompozita u prvom grijanju, a temperature i entalpije faznih prijelaza dane su u **Tablici 4.20.**

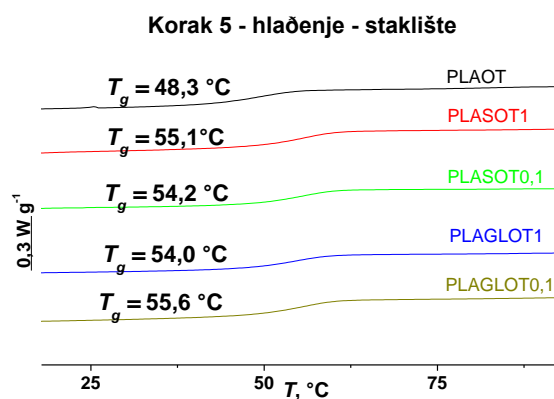


Slika 4.30. Kristalizacija i taljenjetijekom koraka 3 DSC analize PLA i kompozita iz otopine

Tablica 4.20. Temperature vrhova i entalpije kristalizacije i taljenja koraka 3

| Uzorak | $H_c, J g^{-1}$ | $T (max), °C$ | Uzorak | $H_m, J g^{-1}$ | $T (max), °C$ |
|------------|-----------------|---------------|------------|-----------------|---------------|
| PLAOT | 36,7 | 94,1 | PLAOT | -38,4 | 172,3 |
| PLAGLOT0,1 | - | - | PLAGLOT0,1 | -45,1 | 172,4 |
| PLAGLOT1 | - | - | PLAGLOT1 | -43,4 | 173,7 |
| PLASOT0,1 | - | - | PLASOT0,1 | -45,4 | 170,1 |
| PLASOT1 | - | - | PLASOT1 | -47,4 | 171,4 |

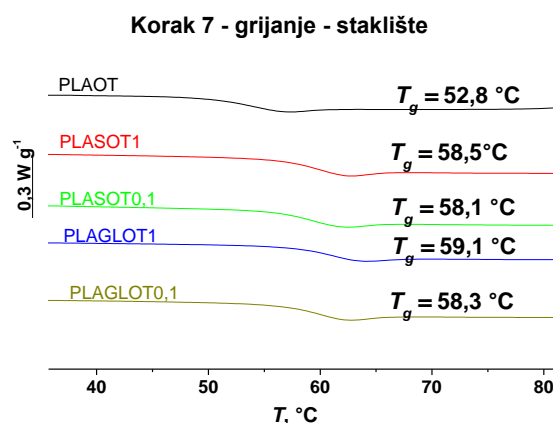
Kompoziti iz otopine u prvom grijanju DSC analize nemaju kristalizaciju, tj. polimerna matrica nije uspjela kristalizirati. Povijest priprave, tj. zaostala naprezanja iz umješavanja i sušenja kopolimera otežavaju polimernoj matrici da kristalizira. Vrhovi taljenja su sličnog intenzita kod kompozita i čistog polilaktida. Dodatkom punila entalpije taljenja su veće. Temperature taljenja ne pokazuju značajne pomake. Na Slici 4.31. prikazani su fazni prijelazi tijekom hlađenja uzoraka u koraku 5.



Slika 4.31. Staklasti prijelazi koraka 5 DSC analize PLA i kompozita iz otopine

Polimer i kompoziti iz otopine nemaju kristalizaciju tijekom hlađenja. Staklasti prijelaz čistog polimera na znatno je nižim temperaturama od staklastog prijelaza kompozita. Staklišta kompozita ne pokazuju značajne promjene u ovisnosti o masenom udjelu punila.

U ciklusu 7 slijedi ponovno grijanje uzoraka, bez povijesti obrade polimera i kompozita. Na **Slici 4.32.** prikazani su staklasti prijezi PLA i kompozita iz otopine.



Slika 4.32. Staklasti prijelazi drugog grijanja DSC analize PLA i kompozita iz otopine

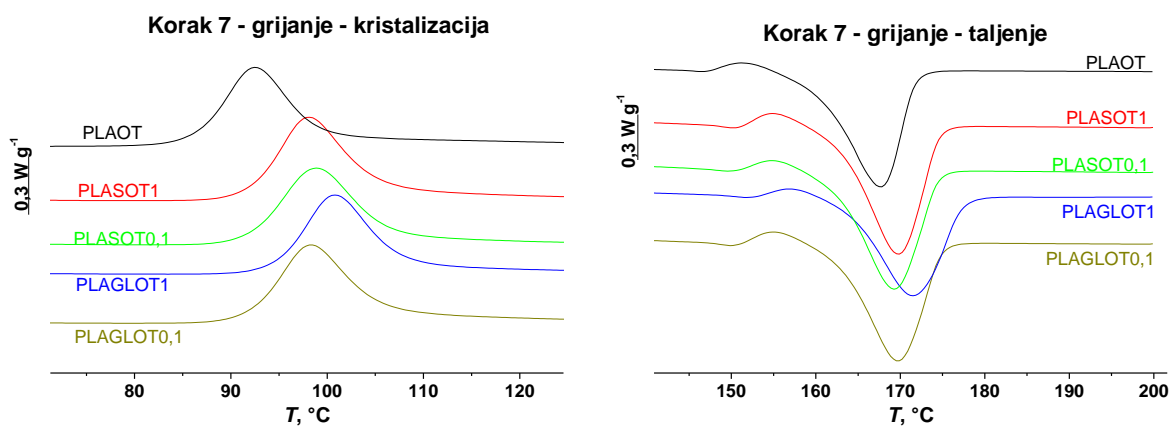
Staklišta polilaktida je na 52,8 °C što je na značajno nižoj temperaturi od PLA Brabender serije ($T_g = 57,4$ °C), a dodatkom punila staklišta se pomiče prema višim temperaturama jer je pokretljivost polimera u prisustvu punila smanjena. Povećanjem udjela punila raste i temperatura staklišta. PLAGLOT1 kompozit ima najviše staklišta na 59,1 °C što je za 6,3 °C više od čistog polimera. U **Tablici 4.21.** dana je usporedba staklišta određenih DMA i DSC analizama.

Tablica 4.21. Usporedba temperatura staklastih prijelaza određenih DMA i DSC analizom za polilaktid i kompozite iz otopine

| Uzorak | $T_{g'}^*$, °C (DMA) | $T_{g'}^*$, °C (DSC) |
|------------|-----------------------|-----------------------|
| PLAOT | 65,49 | 52,8 |
| PLASOT0,1 | 67,82 | 58,1 |
| PLASOT1 | 67,21 | 58,5 |
| PLAGLOT0,1 | 66,95 | 58,3 |
| PLAGLOT1 | 72,05 | 59,1 |

Kao i kod Brabender serije temperature staklišta određene DMA i DSC analizom različite su. Staklišta dobivena DSC analizom u prosjeku su za 10,5 °C niža od staklišta DMA analize.

Kristalizacija i taljenje prikazani su na **Slici 4.33.**, a temperature i entalpije dane su u **Tablici 4.22.**



Slika 4.33. Kristalizacija i taljenje tijekom drugog grijanja DSC analize PLA i kompozita iz otopine

Tablica 4.22. Temperature vrhova i entalpije taljenja i kristalizacije koraka 7

| Uzorak | $H_c, J g^{-1}$ | $T (max), °C$ | Uzorak | $H_m, J g^{-1}$ | $T (max), °C$ |
|------------|-----------------|---------------|------------|-----------------|---------------|
| PLAOT | 38,3 | 92,5 | PLAOT | -39,6 | 167,7 |
| PLAGLOT0,1 | 39,7 | 98,3 | PLAGLOT0,1 | -40,5 | 169,7 |
| PLAGLOT1 | 37,6 | 100,8 | PLAGLOT1 | -38,4 | 171,5 |
| PLASOT0,1 | 40,6 | 98,9 | PLASOT0,1 | -40,8 | 169,2 |
| PLASOT1 | 42,6 | 98,2 | PLASOT1 | -42,3 | 169,7 |

Za razliku od tališta, temperatura kristalizacije značajno se pomiče prema višim vrijednostima u prisustvu punila. PLAOT ima temperaturu kristalizacije na 92,5 °C dok PLAGLOT1 kompozit na 100,8 °C. Intenziteti faznih prijelaza, tj. entalpije kristalizacije i taljenja ne razlikuju se značajno između kompozita i polimera.

SADRŽAJ KRISTALINIČNE FAZE

Uporabom izraza (5) iz entalpija taljenja koraka 7 (drugo grijanje) određeni su i udjeli kristaliničnosti pojedinih uzoraka. Za entalpiju taljenja potpuno kristaliničnog polilaktida uzet je literaturni podatak od 93 J g⁻¹.²⁶ Udjeli kristalinične faze kompozita i čistog polilaktida prikazani su u **Tablici 4.23**.

$$X_c = \frac{H_m}{H_m^0} * \frac{100}{w} \quad (5)$$

gdje je:

X_c - udio kristalinične faze, %

H_m - entalpija taljenja uzoraka, $J g^{-1}$

H_m^0 - entalpija taljenja potpuno kristaliničnog PLA, $J g^{-1}$

w - maseni udio polimera u kompozitu, mas. %

Tablica 4.23. Udio kristalne faze u kompozitima i PLA određenih iz entalpija taljenja drugog grijanja

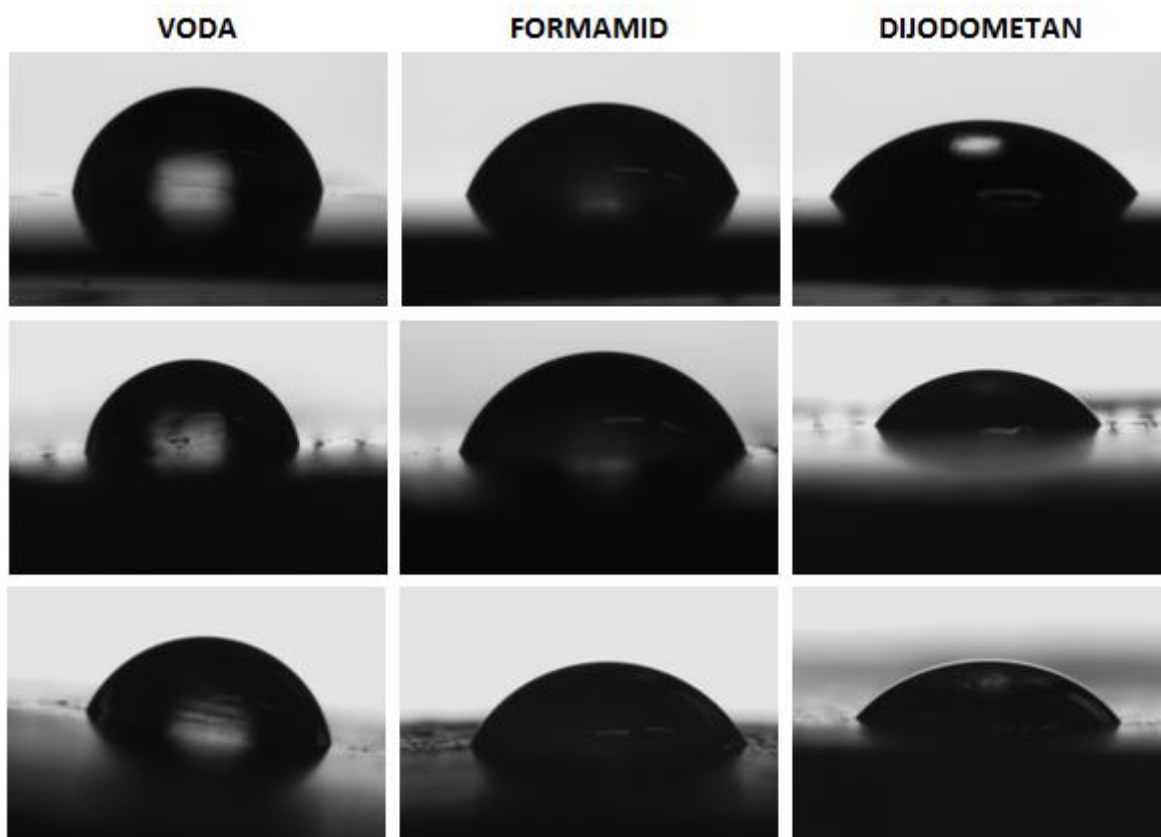
| Uzorak | X, % | Uzorak | X, % |
|-----------|-------|------------|-------|
| PLA | 58,63 | PLAOT | 42,53 |
| PLAS0,1 | 57,37 | PLAGL0,1 | 56,51 |
| PLAS0,5 | 55,11 | PLAGL0,5 | 54,03 |
| PLAS1 | 53,76 | PLAGL1 | 56,15 |
| PLAS5 | 53,76 | PLAGL5 | 55,91 |
| PLASOT0,1 | 40,91 | PLAGLOT0,1 | 43,59 |
| PLASOT1 | 45,94 | PLAGLOT1 | 41,71 |

Čisti polilaktid pripremljen u Brabender gnjetalici ima kristaliničnost od 58,63 %. Brabender kompoziti imaju manji udio kristalinične faze od čistog polimera. U Schwerspat kompozitima smanjuje se udio kristaliničnosti s povećanjem masenog udjela punila dok je kod Glimmer kompozita kristaliničnost približno jednake vrijednosti za sve udjele punila. PLAOT i kompoziti iz otopine imaju manji udio kristalne faze u usporedbi s Brabender serijom.

U prisustvu punila polimerna matrica ima ograničenu mobilnost. Potrebno je duže vrijeme za ostvarivanje faznih prijelaza u kompozitima nego za čisti polilaktid. Temperature staklišta, tališta i kristališta pomiču se prema višim vrijednostima. Entalpije kristalizacije i taljenja manje su za kompozite nego za čisti polimer. U kompozitu zbog prisustva punila otežana je kristalizacija polimera te time i smanjen udio kristalinične faze u polimeru.

4.5. KONTAKTNI KUT

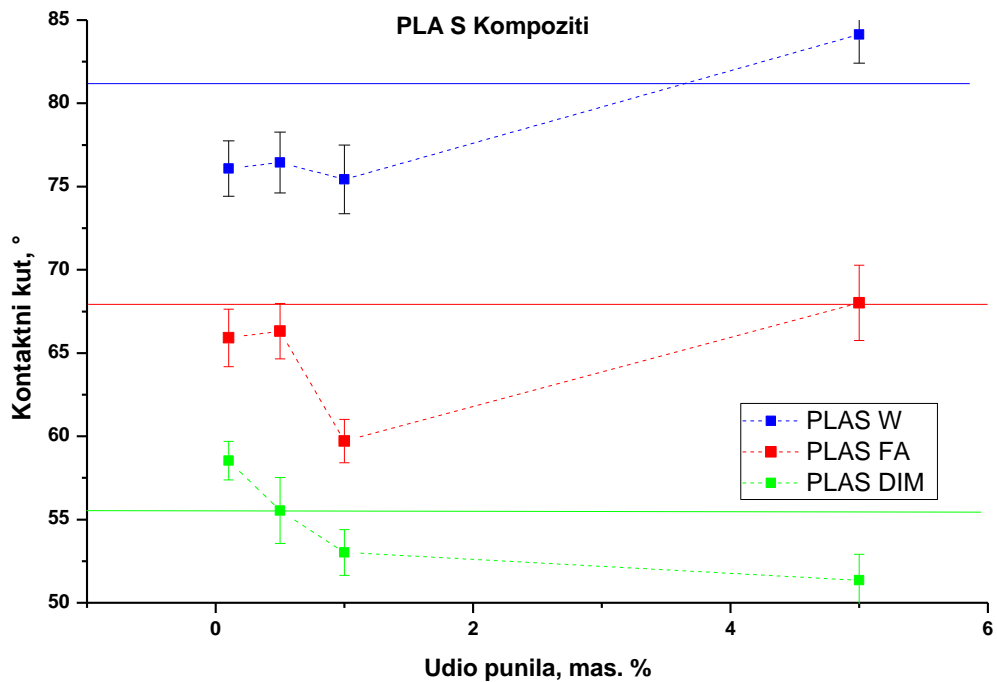
Kontaktni kut testnih kapljevina na uzorcima određivan je goniometrom. Na čistom polilaktidu te kompozitima pripremljenih u Brabender gnjetalici određivao se kontakti kut dviju polarnih kapljevina, vode i formamida, te nepolarnog dijudometana. Na **Slici 4.34.** prikazane su kapljice testnih kapljevina na uzorcima a na **Slikama 4.35.** i **4.36.** te u **Tablici 4.23.** prikazani su rezultati mjerenja kontaktnog kuta.



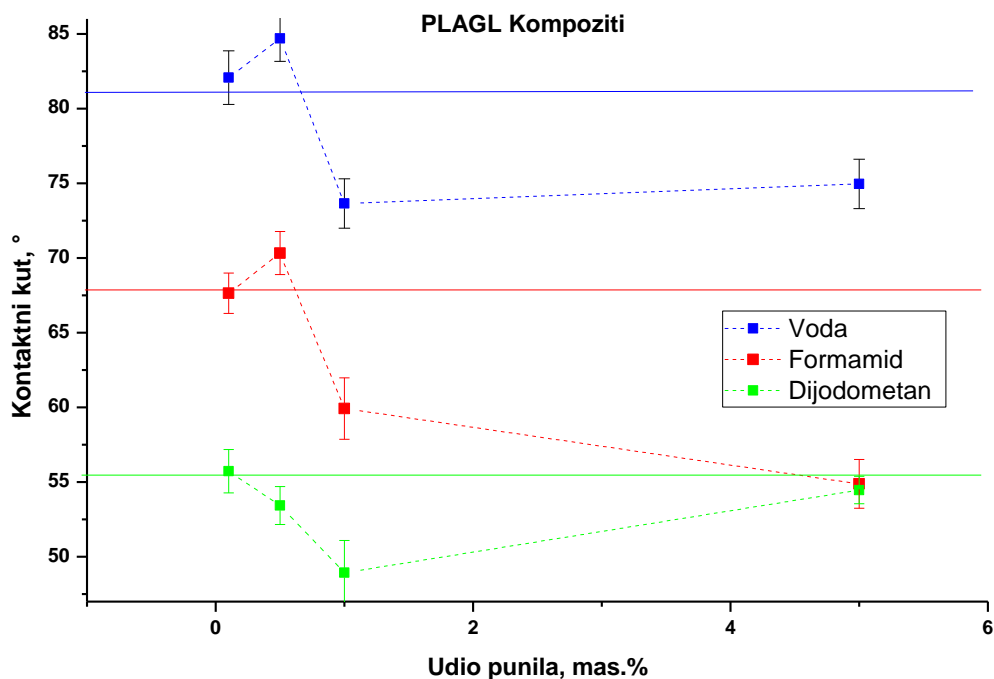
Slika 4.34. Kapljice testnih kapljevina na odabranim uzorcima (1. red - PLA; 2.red - PLAGL0,5; 3. red - PLAS0,5)

Tablica 4.23. Kontaktni kutevi kompozita PLA s različitim masenim udjelima punila

| Uzorak | Udio punila, mas. % | Kontaktni kut, ° | | |
|--------|---------------------|------------------|------------|-------------|
| | | Voda | Formamid | Dijodometan |
| PLA | 0 | 81,17±1,74 | 68,02±2,01 | 55,57±0,56 |
| PLAS | 0,1 | 76,08±1,67 | 65,91±1,73 | 58,54±1,17 |
| | 0,5 | 76,44±1,83 | 66,32±1,67 | 55,54±1,98 |
| | 1 | 75,43±2,07 | 59,71±1,31 | 53,02±1,38 |
| | 5 | 84,14±1,72 | 68,02±2,27 | 51,36±1,55 |
| PLAGL | 0,1 | 82,06±1,79 | 67,63±1,35 | 55,72±1,45 |
| | 0,5 | 84,69±1,52 | 70,32±1,44 | 53,43±1,26 |
| | 1 | 73,64±1,66 | 59,92±2,04 | 48,93±2,16 |
| | 5 | 74,96±1,66 | 54,88±1,63 | 54,46±0,92 |



Slika 4.35. Kontaktni kutevi testnih kapljevina na uzorcima kompozita PLA S



Slika 4.36. Kontaktни kutevi testnih kapljevina na uzorcima kompozita PLA GL

Iz vrijednosti kontaktnih kuteva može se zaključivati o interakcijama površine uzoraka i testnih kapljevina. Što je kontaktni kut manje, to su interakcije bolje i obrnuto. Interakcije s vodom, tj. hidrofobnosti i hidrofilnost polimernih materijala također se određuje i zbog efekta bubrenja polimera. Bubrenjem se pogoršavaju primjenska svojstva polimernih materijala. Polilaktid ima kontaktni kut s vodom od $81,17 \pm 1,74$ °. Kontaktni kut je manji od 90 ° te je polilaktid slabo hidrofilan materijal. Bolje interakcije pokazuje s formamidom koji je manje izraženog polarnog karaktera od vode, a kontaktni kut nepolarnog dijodometana nalazi se između navedena dva. Kontaktни kutovi kompozita ne pokazuju jasan trend rasta ili pada. Povećanjem udjela punila kontaktni kutovi isprva padaju pa ponovno rastu. Jedino kontaktni kut PLAS kompozita s dijodometanom pokazuje jasan trend pada, tj. bolje interakcije s kapljevnom povećanjem udjela punila. Kako je dijodometan nepolarna kapljevina, čija se slobodna površinska energija sastoji isključivo od disperzijske komponente, povećanjem udjela punila smanjuje se polarni karakter materijala. Što također potvrđuje porast kontaktnog kuta s vodom pri 5 mas. % Schwerspata. Kod kompozita s Glimmerom situacija je nejasnija. Neravnost površine utjecala je na mjerenja kontaktnog kuta.

Pomoću određenih kontaktnih kutova izračunate su slobodne energije površine uzoraka korištenjem tri različita modela: Owens, Wendt, Rabel i Kaelble (OWRK) metoda, Wu model i AB - kiselo-bazni model. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 4.24**.

Tablica 4.24. Slobodne energije površine uzoraka dobivene Owens, Wendt, Rabel i Kaelble (OWRK) metodom, Wu-ovim i AB - kiselo-baznim modelom.

| Uzorak | Model | γ , mJ m ⁻² | γ^d , mJ m ⁻² | γ^p , mJ m ⁻² | γ^{LW} , mJ m ⁻² | γ^A , mJ m ⁻² | γ^B , mJ m ⁻² |
|----------|-------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| PLA | Wu | 37,47 | 26,55 | 10,92 | - | - | - |
| | OWRK | 32,86 | 25,81 | 7,05 | - | - | - |
| | AB | 31,15 | - | - | 24 | 3,61 | 3,55 |
| PLAS0,1 | Wu | 38,67 | 26,15 | 12,52 | - | - | - |
| | OWRK | 34,19 | 24,93 | 9,26 | - | - | - |
| | AB | 33,06 | - | - | 25,19 | 1,74 | 8,87 |
| PLAS0,5 | Wu | 38,83 | 28,86 | 9,97 | - | - | - |
| | OWRK | 34,75 | 27,56 | 7,19 | - | - | - |
| | AB | 31,39 | - | - | 31,39 | 0 | 13,77 |
| PLAS1 | Wu | 41,3 | 30,81 | 10,51 | - | - | - |
| | OWRK | 37,41 | 30,27 | 7,14 | - | - | - |
| | AB | 35,76 | - | - | 32,59 | 0,24 | 10,64 |
| PLAS5 | Wu | 37,96 | 31,75 | 6,21 | - | - | - |
| | OWRK | 34,18 | 30,72 | 3,46 | - | - | - |
| | AB | 33,39 | - | - | 33,39 | 0 | 6,75 |
| Uzorak | Model | γ , mJ m ⁻² | γ^d , mJ m ⁻² | γ^p , mJ m ⁻² | γ^{LW} , mJ m ⁻² | γ^A , mJ m ⁻² | γ^B , mJ m ⁻² |
| PLAGL0,1 | Wu | 37,25 | 29,64 | 7,61 | - | - | - |
| | OWRK | 33,19 | 28,43 | 4,75 | - | - | - |
| | AB | 31,84 | - | - | 31,05 | 0,02 | 8,47 |
| PLAGL0,5 | Wu | 36,72 | 30,64 | 6,08 | - | - | - |
| | OWRK | 32,8 | 29,27 | 3,53 | - | - | - |
| | AB | 31,87 | - | - | 31,87 | 0 | 6,9 |
| PLAGL1 | Wu | 42,63 | 32 | 10,63 | - | - | - |
| | OWRK | 38,87 | 31,55 | 7,32 | - | - | - |
| | AB | 36,31 | - | - | 34,89 | 0,04 | 12,85 |
| PLAGL5 | Wu | 42,27 | 31 | 11,26 | - | - | - |
| | OWRK | 38,33 | 30,81 | 7,52 | - | - | - |
| | AB | 37,37 | - | - | 31,37 | 0,95 | 8,36 |

Dobivene slobodne energije površine izračunate različitim metodom različitog su iznosa. Iako oba, Wu i OWRK model, pretpostavljaju doprinose disperzijske i polarne komponente, Wu je model harmonijske, a OWRK geometrijske sredine. Korištenjem Wu-ovog modela dobije se veći doprinos polarne komponente slobodne površinske energije od OW modela. U kompozitima sa Schwerspatom povećanjem udjela punila opada doprinos polarne komponente, a raste doprinos disperzijske. Polarni karakter materijala manji je u prisutnosti veće količine punila. Iznosi slobodne energije površine kompozita i PLA otprilike su jednaki, osim PLAS1 koji pokazuje blago povećanje slobodne površinske energije. SFE (slobodna energija površine) izračunata kiselo-baznim modelom za

PLAS kompozite veća je od PLA, ali ne slijedi jasan trend s povećanjem udjela punila. U kompozitima je manji doprinos elektron donorske, tj. kisele komponente nego za čisti polimer. Kao i kod PLAS kompoziti s Glimmerom imaju manji doprinos polarne komponente prema Wu i OWRK modelima nego polilaktid. Vrijednosti SFE i njenih komponenti za PLAGL ne pokazuju jasan trend; s porastom udjela punila se rasipaju. U rezultatima dobivenih kiselo-baznim modelom vidi se značajan pad doprinosa kisele komponente i rasta bazne komponente u kompozitima s obzirom na polimer.

Ako se želi dobiti jasnija slika svojstava međupovršine, tj. interakcija punila i matrice, potrebno je poznavanje parametara adhezije kao što su slobodna međupovršinska energija, γ_{12} ; termodinamički rad adhezije, W_{12} i koeficijent razlijevanja, S_{12} .

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedena su istraživanja pripreme i karakterizacije kompozita polilaktida s Glimmerom i Schwerspatom punilima. Kompozitni materijali pripremljeni su umješavanjem u taljevini Brabenderom (0,1; 0,5; 1 i 5 mas. % punila) te miješanjem u otopini (0,1 i 1 mas. % punila). Ispitivana su i uspoređivana primjenska svojstva čistog polimera i kompozita.

Dinamičko mehaničkom analizom praćene su primarne viskoelastične funkcije materijala te staklište. Kod manjih udjela punila od 0,1 i 0,5 mas. % u PLAGL kompozitima nema značajnih promjena maksimalnih iznosa modula pohrane, dok se kod PLAS kompozita smanjuju. Naspram čistog polilaktida značajan porast modula bilježi se tek kod 5 mas. % punila u kompozitima Brabender serije koji imaju za oko 500 MPa veći modul pohrane od čistog polilaktida ($E' = 2063$ MPa) na 40 °C. Kompoziti pripremljeni iz otopine imaju manje module pohrane na temperaturi 40 °C od polilaktida iz otopine. Modul gubitka i tangens kuta gubitka smanjuju se dodatkom punila u polimernu matricu i kod Brabender serije i kompozita iz otopine. Temperature staklišta pomiču se prema višim vrijednostima u svim kompozitnim materijalima. PLA ima staklište na 64,69 °C, kompozit PLAGL5 na 75,15 °C, PLAS5 na 76,13 °C. Kod PLAS kompozita povećanjem udjela punila raste i staklište. Za kompozite Brabender serije pomak staklišta jasnije je izražen kod DMA analize nego pri DCS mjerenjima.

DSC analizom praćeni su fazni prijelazi polimera i kompozita, određivane su entalpije i temperature faznih prijelaza te stupanj kristaliničnosti polimerne matrice. Prvim zagrijavanjem anulirana je povijest obrade materijala. U drugom grijanju polilaktid ima staklište na 57,4 °C, a dodatkom punila staklište se pomiće za oko 1 °C prema višim temperaturama. Udio punila nije imao utjecaja na staklište, svi kompoziti imali su staklasti prijelaz na sličnim temperaturama. PLA ima temperaturu kristalizacije i talište na 95,9 °C i 167,1 °C dok su u kompozitima zabilježeni pomaci prema višim temperaturama. Dodatkom punila smanjuju se i entalpije kristalizacije i taljenja, te udio kristalinične faze u polimernoj matrici posebice u kompozitima iz otopine.

Toplinska stabilnost uzoraka praćena je termogravimetrijskom analizom. Čisti polimer počinje termički degradirati na 255 °C, a kompoziti na oko 50 °C višim temperaturama. Toplinski najstabilniji su kompoziti sa Schwerspatom, odnosno PLAS1 i PLASOT1 s početkom toplinske razgradnje na 310 °C. Ostatne mase uzoraka na kraju TGA analize ukazuju na nehomogenost pripremljenih kompozita.

Mjerenjima univerzalnom kidalicom određivana su mehanička svojstva uzoraka. Kompoziti pokazuju poboljšanje mehaničkih svojstava u usporedbi sa čistim PLA. Dodatkom punila povećava se čvrstoća, krutost, a smanjuje krtost materijala. Najveće vrijednosti prekidne čvrstoće ($30,04 \pm 2,77$ N

mm⁻²) i istezanja (1,93±0,16 %) te modula elastičnosti (1528,51±54,51 N mm⁻²) ima kompozit s 0,5 mas. % Schwerspata. Daljnjim povećanjem udjela punila svojstva slabe. Dodatkom 0,1 mas. % Glimmera u kompozite, prekidna čvrstoća je približno dvostruko veća nego za čisti polimer. Najbolja svojstva PLAGL kompozita pokazuje kompozit s 5 mas. % Glimmera. S obzirom da je razlika u vrijednostima vlačne čvrstoće i prekidnog rastezanja između PLAGL0,5 i PLAGL5 kompozita vrlo malena, poboljšana mehanička svojstva mogu se postići s manjim udjelom punila, tj. 0,5 mas. % Glimmera.

Kako bi se dobio uvid u jakost interakcija polimerne matrice i punila na međupovršini određivani su kontaktni kutevi vode, formamida i dijodometana na uzorcima kompozita. Polilaktid ima kontaktni kut s vodom od 81,17±1,74°, te je polilaktid slabo hidrofilan materijal. Bolje interakcije pokazuje s formamidom koji je manje izraženog polarnog karaktera od vode, a kontaktni kut nepolarnog dijodometana nalazi se između navedena dva. Kontaktni kutovi kompozita ne pokazuju jasan trend rasta ili pada. Jasnija slika svojstava međupovršine može se dobiti poznavanjem parametara adhezije.

6. LITERATURA

1. Šprajcar, M., Horvat, P., Kržan, A., Biopolimeri in bioplastika – Plastika skladna z naravo, Kemijski inštitut, Ljubljana, 2012.
2. Hassan, A., Balakrishnan, H., akbari, A., Polylactid Acid Based Blends, Composites and Nanocomposites Polylactic Acid Based Blends, Composites and Nanocomposites, u: S. Thomas et al., *Advances in Natural Polymers, Advanced Structured Materials*, Berlin, Springer Verlag, 18 (2013) 361-367
3. Hrnjak-Murgić, Z., Degradacija polimera, predavanja iz kolegija Degradacija i modifikacija polimera, FKIT, Zagreb, 2014.
4. Hrnjak-Murgić, Z., Polymer Materials, predavanja kolegija Polymer Science and Tehnology, FKIT, Zagreb, 2014.
5. Ristić, I., Nikolić, Lj., Cakić S., Poli(laktid): Dostignuća i perspektive, *Savremene tehnologije* 1 (1) (2012), str. 67-77.
6. Garlotta, D., A Literature Review of Poly(Lactid Acid), *Journal of Polymers and the Environment* 9 (2002) 63-84
7. Drumright, E. R., Gruber, R. P., Henton, E. D., Polylactid Acid Technology, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1841-1846
8. Filetin, T., Maric, G., Postupci proizvodnje kompozita, materijali za kolegij Napredne tehnologije materijala, FSB, Zagreb, 2013
9. Otmačić Ćurković, H., predavanja za kolegij Konstrukcijski materijali i zaštita, FKIT, Zagreb, 2013
10. Maric, Gorjko, predavanja za kolegij Materijali II, FSB, Zagreb, 2012.
11. Bergeret, A., Environmental-Friendly Biodegradable Polymers and Composites, u: Kumar, S., *Integrated Waste Management - Volume I*, InTech (2011)
12. Hrnjak-Murgić, Z., Modifikacije polimera-kompoziti, predavanja iz kolegija Degradacija i modifikacija polimera, FKIT, Zagreb, 2014.
13. Sabu T., Kuruvilla J., *Polymer Composites: Volume 1*, Wiley-VCH, 2012, 3-16
14. Lučić Blagojević, S., Nanokompoziti, predavanja iz kolegija Uvod u nanotehnologiju, FKIT, Zagreb, 2013.
15. Battergazzore D., Bocchini, S., Frache, A., Crystallization kinetics of poly(lactid acid)-talc composites, *eXPRESS Polymer Letters* 5 (2011) 849-858
16. Cheng, S., Lau, K., Liu, T., Zhao, T., Lam, P., Yin, Y., Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites, *Composites: Part B* 40 (2009) 650–654

17. Tabi, T., Tamás, P., Kovács, J. G., Chopped basalt fibres: A new perspective in reinforcing poly(lactic acid) to produce injection moulded engineering composites from renewable and natural resources, *eXPRESS Polymer Letters* 7 (2013) 107–119
18. http://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_3251D_injection-molding_pdf.pdf (pristupljeno 6. srpnja 2015.)
19. <http://www.minerals.net/mineral/barite.aspx> (pristupljeno 6. srpnja 2015.)
20. <http://geology.com/minerals/barite.shtml> (pristupljeno 6. srpnja 2015.)
21. http://www.erzkontor.com/cms/upload/documents/Produktinformation_Glimmer.pdf (pristupljeno 6. srpnja 2015.)
22. . Govorčin Bajsić, E., Interna skripta Polimerne mješavine, FKIT, Zagreb, 2011.
23. . FKIT Katalog
24. Leskovic, M., Karakterizacija površine, predavanja iz Karakterizacije i identifikacije materijala, FKIT, Zagreb, 2014.
25. Govorčin Bajsić, E., Termogravimetrijska analiza, predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, Zagreb, 2014.
26. Mathew, A.P., Oksman, K., Sain, M., The Effect of Morphology and Chemical Characteristics of Cellulose Reinforcements on the Crystallinity of Polylactid Acid, *Journal of Applied Polymer Science* 101 (2006) 300-310

7. POPIS OZNAKA

| | |
|--------------|--|
| AB | kiselo-bazni model |
| DMA | Dinamičko mehanička analiza |
| DSC | Diferencijalno pretražna kalorimetrija |
| E | Young-ov modul, N mm^{-2} |
| E' | modul pohrane, MPa |
| E'' | modul gubitka, MPa |
| GL | GlimmerPOS |
| H_c | entalpija kristalizacije, J g^{-1} |
| H_m | entalpija taljenja, J g^{-1} |
| H_m^0 | entalpija taljenja potpuno kristaliničnog PLA, J g^{-1} |
| m | ostatna masa, % |
| OWRK | Owens, Wendt, Rabel i Kaelble metoda |
| PLA | polilaktid |
| PMC | polimerni kompoziti |
| S | Schwerspat |
| T | temperatura, °C |
| $\tan\delta$ | tangens kuta gubitka |
| T_g | temperatura staklišta, °C |
| TGA | Termogravimetrijska analiza |
| W | rad, Nm |
| w | maseni udio polimera u kompozitu, mas. % |
| X_c | udio kristalinične faze, % |

Grčka slova

| | |
|--------------------|--|
| γ | slobodna energija površine, mJ m^{-2} |
| γ_{lv} | slobodna energija međupovršine kapljevina/para, mJ m^{-2} |
| γ_{lv}^A | elektron donorska komponenta slobodne energije međupovršine kapljevina/para, mJ m^{-2} |
| γ_{lv}^B | elektron akceptorska komponenta slobodne energije međupovršine kapljevina/para, mJ m^{-2} |
| γ_{lv}^d | disperzijska komponenta slobodne energije međupovršine kapljevina/para, mJ m^{-2} |
| γ_{lv}^{LW} | Lifshitz-van der Waals-ova komponenta slobodne energije međupovršine kapljevina/para, mJ m^{-2} |
| γ_{lv}^p | polarna komponenta slobodne energije međupovršine kapljevina/para, mJ m^{-2} |
| γ_{sl} | slobodna energija međupovršine kruto/kapljevina, mJ m^{-2} |
| γ_{sv} | slobodna energija međupovršine kruto/para, mJ m^{-2} |
| γ_{sv}^A | elektron donorska komponenta slobodne energije međupovršine kruto/para, mJ m^{-2} |

| | |
|--------------------|---|
| γ_{sv}^B | elektron akceptorska komponenta slobodne energije međupovršine kruto/para, mJ m^{-2} |
| γ_{sv}^d | disperzijska komponenta slobodne energije međupovršine kruto/para, mJ m^{-2} |
| γ_{sv}^{LW} | Lifshitz-van der Waals-ova komponenta slobodne energije međupovršine kruto/para, mJ m^{-2} |
| γ_{sv}^p | polarna komponenta slobodne energije međupovršine kruto/para, mJ m^{-2} |
| ϵ_B | granica istezanja, % |
| ϵ_R | prekidno istezanje, % |
| θ | kontaktni kut, ° |
| σ_B | granica razvlačenja, N mm^{-2} |
| σ_R | prekidna čvrstoća, N mm^{-2} |

8. ŽIVOTOPIS

Ivana Mršić rođena je 12. srpnja 1989. godine u Tesliću u Bosni i Hercegovini. Završila je gimnaziju „Fran Galović“ u Koprivnici 2008. godine. Na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije studira od rujna 2009. Završni rad pod temom „Separacija azbestnih vlakana iz onečišćenog zraka“ izrađivala je pod mentorstvom Prof. dr. sc. Antuna Glasnovića u suradnji s Doc. dr. sc. Krunoslavom Žižekom na Zavodu za toplinsko i mehaničko inženjerstvo, a obranila 18. rujna 2013. godine. Zajedno sa kolegicom Lucijom Lovreškom dobitnica je Rektorove nagrade akademske godine 2014./2015. Rad tematike „Optimiranje procesa pripreme nanofluida na osnovi transformatorskog ulja“ izrađen je na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju pod mentorstvom prof.dr.sc. Ante Jukića.