

# Biopolimerni kompoziti s ZnO-nanočesticama

---

**Bukal, Matea**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*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:149:049805>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-11**



*Repository / Repozitorij:*

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



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

Matea Bukal

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2023.

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

Matea Bukal

**Biopolimerni kompoziti s ZnO nanočesticama**

**DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

dr. sc. Andrej Vidak

Zagreb, rujan 2023.

*Veliko hvala mom mentoru, izv. prof. dr. sc. Dananić, na predloženoj temi, stručnim savjetima i strpljenju tijekom izrade ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem i gospođi Marini Krejča Curkovečki na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela, te naravno prof. dr. sc. Mirela Leskovic na svim savjetima, uputama i potpori prilikom izrade rada, ali i tijekom cijelog studija. Hvala joj što je bila na raspolaganju u bilo koje doba dana za pitanja. Bila mi je čast raditi i učiti pod njenim mentorstvom.*

*Na kraju, htjela bi se zahvaliti svojoj obitelji, prijateljima i zaručniku koji su mi bili VELIKA podrška tijekom studija i što su uvijek vjerovali u mene.*

*Hvala svima što ste mi uljepšali i olakšali moje studiranje.*



## Sažetak

Polimeri se danas najčešće dobivaju iz nafte te imaju negativan utjecaj na okoliš. Kako bi se negativan utjecaj na okoliš smanjio, sve češće se koriste biopolimeri. Jedan od često korištenih biopolimera je polilaktid. Iako je danas biomasa za izradu biopolimera lako dostupna, proizvodnja biopolimera je još uvijek skupa što ograničava proizvodnju. Svojstva polimernih materijala mogu se poboljšati dodatkom punila čime se dobiva polimerni kompozit.

U ovom radu proučen je utjecaj različitih udjela ZnO nanočestica u kompozitu na osnovi biorazgradivog polilaktida. Uzorci su pripremljeni u Brabender gnjetilici nakon čega su prešani na hidrauličkoj preši te su podvrgnuti različitim metodama karakterizacije. Ispitivana su mehanička i toplinska svojstva pripremljenih kompozita, a goniometrom je određen kontaktni kut potreban za izračun površinske energije pripremljenih kompozita. Mehanička svojstva uzoraka ispitana su rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određeni su fazni prijelazi, a promjena toplinske stabilnosti određena je termogravimetrijskom analizom materijala. Provedene analize pokazale su kako dodatak nanopunila utječe na svojstva čistog polilaktida.

Rezultati mjerenja kontaktnog kuta ukazuju na hidrofobnu površinu PLA te hidrofilnu površinu ZnO. Mehanička ispitivanja pokazala su da se dodatkom punila može utjecati na svojstva polimerne matrice te da se pripremljeni kompoziti kidaju krtnim lomom. DSC analiza je pokazala da punilo utječe i na staklište kompozita ali i na temperaturu hladne kristalizacije.

TGA analizom potvrđeno je da se s promjenom udjela punila mijenjaju svojstva materijala.

**Ključne riječi:** biopolimeri, nanokompoziti, polilaktid, cinkov oksid

## Summary

Although biomass for biopolymer production is readily available today, biopolymers are still expensive to produce, which limits production. Biopolymers are increasingly used to reduce the negative impact on the environment. Polylactide is one of the most commonly used biopolymers. The properties of polymer materials can be improved by adding fillers, resulting in a polymer composite. In this work, the influence of different proportions of ZnO nanoparticles in composites based on biodegradable polylactide was investigated. The samples were prepared in a Brabender Kneader, then compacted in a hydraulic press and characterized using different techniques.

The mechanical and thermal properties of the composites prepared were studied, and a goniometer was used to estimate the contact angle required to calculate the surface energy of the composites. The mechanical and thermal properties of the specimens were evaluated, and the mechanical properties of the specimens were studied using tensile tests on a mechanical testing machine. Differential scanning calorimetry was used to identify phase transitions, and the change in thermal stability was determined by thermogravimetric analysis of the material.

The phase transitions were determined by differential scanning calorimetry, and the analyses performed showed that the addition of nanofillers affects the properties of pure polylactide.

The results of contact angle measurements indicate a hydrophobic surface of PLA and a hydrophilic surface of ZnO. Mechanical tests showed that the properties of the polymer matrix can be affected by the addition of fillers and that the prepared composites have a brittle fracture. DSC analysis showed that the filler affects the glass transition temperature of the composite as well as the cold crystallization temperature. The TGA analysis confirmed that with a change in the filler content, the material properties also change.

**Key words:** biopolymers, nanocomposites, polylactide, zinc oxide

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Polimerni nanokompoziti .....	2
2.1.1. Biopolimerni nanokompoziti .....	3
2.2. Polilaktid (PLA) .....	4
2.2.1. Svojstva PLA .....	5
2.2.2. Primjena PLA .....	7
2.2.3. Životni vijek PLA .....	7
2.3. Nanopunila .....	8
2.3.1. Cinkov oksid .....	9
2.4. Površinski fenomeni .....	10
2.4.1. Energija površine .....	10
2.4.2. Kontaktni kut .....	11
2.5. Parametri adhezije .....	14
2.5.1. Termodinamički rad adhezije .....	14
2.5.2. Slobodna međupovršinska energija .....	14
2.5.3. Koeficijent razljevanja .....	14
2.6. Modeli slobodne površinske energije .....	14
2.6.1. Owens-Wendt-Kaelble model geometrijske sredine .....	15
2.6.2. Wu model harmonijske sredine .....	15
2.7. Mehanička svojstva polimera .....	15
2.8. Toplinske metode karakterizacije .....	16
2.8.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	17
2.8.2. Termogravimetrijska analiza .....	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	21
3.1. Materijali .....	21

<b>3.2. Priprema kompozita .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.1. Zamiješavanje u Brabender gnjetilici .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2.2. Priprava pločica prešanjem u kalupu .....</b>	<b>23</b>
<b>3.3. Metode karakterizacije .....</b>	<b>25</b>
<b>3.3.1. Mjerenja kontaktnog kuta.....</b>	<b>25</b>
<b>3.3.2. Mehanička ispitivanja.....</b>	<b>26</b>
<b>3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.4. Termogravimetrijska analiza – TGA .....</b>	<b>28</b>
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>29</b>
<b>4.1. Slobodna površinska energija .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2. Rezultati mehaničkih ispitivanja .....</b>	<b>32</b>
<b>4.3. Rezultati diferencijalna pretražne kalorimetrije (DSC).....</b>	<b>34</b>
<b>4.4. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA).....</b>	<b>37</b>
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>44</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>45</b>



# 1. UVOD

S obzirom da je važnost polimernih materijala u ljudskoj djelatnosti znatno porasla, danas otpadni polimerni materijal čini čak 14-22 % ukupnog krutog otpada koji ostavlja velike posljedice na buduće generacije. [1]

Većina polimernih materijala vezana je za petrokemijsku industriju jer se u industriji plastike koristi neobnovljiva sirovina – nafta. Nafta se koristi jer su polimeri dobiveni iz nje otporni na većinu uvjeta iz okoline ali zbog istog razloga, ti isti polimeri su značajan izvor onečišćenja okoliša ukoliko se pravilno ne zbrinu jer se neće razgraditi u okolišu. Kako bi se onečišćenje okoliša smanjilo, industrija plastike sve više upotrebljava obnovljive biorazgradive materijale. Da bi proizvodi dobiveni iz obnovljive sirovine mogli dostojno zamijeniti one dobivene iz fosilnih goriva, oni moraju omogućiti ponovnu upotrebu, kemijsku, energijsku i materijalnu uporabu.

Jedan od obnovljivih biorazgradivih materijala je i polilaktid, PLA. Polilaktid se dobiva od škroba kukuruza, šećerne trske ili korijena manioke. PLA se nakon korištenja može reciklirati ili ponovno hidrolizirati u mliječnu kiselinu koja se tada uvodi u proces polimerizacije polilaktida.

Velike prednosti polilaktida su ekološka prihvatljivost, jednostavna obrada, biokompatibilnost i ušteda energije pri proizvodnji. Iako se povećala njihova proizvodnja, biopolimeri su i dalje skuplji u odnosu na polimere dobivene iz fosilnih goriva stoga ih je potrebno modificirati kako bi njihova proizvodnja bila isplativa. Polilaktid se primjenjuje u automobilima, električnim aparatima, pakiranjima za hranu i slično. A kako bi se proširila primjena dodaju se aditivi koji povećavaju otpornost na lom i udarce. PLA ima malu žilavost i malo istezanje. Da bi se poboljšala ta svojstva, polimernoj matrici se dodaje nanopunilo. Novi polimerni nanokompoziti imaju unaprijeđena toplinska i mehanička svojstva zbog veće specifične površine koja doprinosi boljim svojstvima. Svojstva nanokompozita ovise o svojstvima polimerne matrice i o udjelu i veličini čestica punila, njihovoj raspodjeli, obliku nanočestica te o interakcijama na međupovršini matrica/punilo.

Cilj ovog rada bio je istražiti svojstva međupovršine polimer/punilo u PLA/n-ZnO kompozitima te utvrditi utjecaj udjela punila na mehanička i toplinska svojstva.

## 2. TEORIJSKI DIO

*IUPAC-ova preporuka iz 1996.* kaže da je polimer tvar sastavljena od makromolekula. Polimeri su kruti ali u isto vrijeme i delikatni materijali stoga ako želimo promijeniti svojstva odabranog polimera, dodajemo mu punila, ojačavala, plastifikatore i ostale dodatke za polimerne materijale kako bismo dobili kompozitni materijal. Kompozitni materijal se može dobiti i sa punilima nanoveličine čestica kako bi nastao nanokompozit jedinstvenih karakteristika. [2]

Osim klasičnih polimera dobivenih iz petrokemijskih derivata, polimeri se mogu dobiti i iz razgradivih ili biorazgradivih materijala koja je u početku bila namijenjena rješavanju problema sa odlagalištima ali je svoju namjenu pronašla u raznim aspektima svakodnevnog života.

### 2.1. Polimerni nanokompoziti

Ukoliko se polimeri kombiniraju sa nanočesticama punila, nastaju polimerni nanokompoziti. Barem jedna komponenta mora biti dimenzija manjih od 100 nm da bi se materijal mogao nazivati nanokompozitom. Nanometarske dimenzije su jako bitne jer upravo one omogućuju izrazito poboljšana svojstva kompozitnom materijalu.

Nanokompozit nastaje tako da se punilo rasprši u polimernoj matrici gdje dolazi do interakcije između polimera i nanopunila koja daje polimernom nanokompozitu svojstva koja nisu prisutna kod uobičajenih kompozita. Ukoliko punilo nije dobro raspršeno, unutar matrice mogu nastati aglomerati koji negativno utječu na svojstva kompozita jer tada ne dolaze do izražaja nanometarska geometrija i velika površina nanočestica. Nanokompozit u pravilu može sadržati dobro raspršene nanočestice pri koncentraciji punila do 5 %.

Polimerni nanokompoziti osim što mogu poboljšati svojstva nanokompozita u odnosu na mikrokompozite, mogu i negativno utjecati na sami kompozit. U tablici 1. prikazani su pozitivni i negativni utjecaju nanokompozita u odnosu na mikrokompozite. [3]

**Tablica 1.** Utjecaj nanokompozita u odnosu na mikrokompozite

<b>UTJECAJ NANOKOMPOZITA</b>	
<b>POBOLJŠANA SVOJSTVA</b>	<b>NEDOSTACI NANOPUNILA</b>
mehanička svojstva	povišenje viskoznosti
nepropusnost na plinove	poteškoće pri dispergiranju u matrici
dimenzijska stabilnost	sedimentacija
toplinska provodnost	degradacija polimerne matrice
kemijska postojanost	
ojačavanje	

### **2.1.1. Biopolimerni nanokompoziti**

Biopolimerima se nazivaju sintetski polimeri koji su dobiveni procesom polimerizacije iz monomera koji je podrijetlom iz obnovljivih izvora. Najbolji primjer je polilaktid (PLA), biopoliester dobiven iz laktidne kiseline koji će biti detaljnije obrađen u poglavlju 2.2. [4]

Biorazgradivost biopolimere čini korisnima u raznim svakodnevnim primjenama. Koriste se kao pakiranja u prehrambenoj industriji, kao materijal za pakiranje lijekova, kao vlakna za odjeću ali i za ambalažu, kao što su boce ili posuđe za posluživanje hrane, jer se mogu lako reciklirati. Upravo zbog tih karakteristika biopolimeri se, u kombinaciji s nanopunilima, sve češće koriste u industriji kako bi se dobili novi materijali sa vrhunskim karakteristikama bez negativnog utjecaja na okoliš.

Prefiks riječi "bio" u biopolimerima znači da su to biorazgradivi materijali koji su ekološki prihvatljivi i mogu se lako reciklirati, ali unatoč tome, sintetski polimeri su lako dostupni i jeftiniji za masovnu proizvodnju pa ih je teško u potpunosti zamijeniti. [5]

## 2.2. Polilaktid (PLA)

Polilaktična kiselina (PLA) je sintetski biorazgradivi poliester dobiven iz mliječne kiseline, dakle iz 100 % obnovljivih izvora.

Da bi PLA nastao, potrebno je provesti obradu i polimerizaciju monomera mliječne kiseline. Trenutno se za polimerizaciju najviše koriste izravna polimerizacija i polimerizacija s otvaranjem prstena.

Mliječna kiselina je organska kiselina koja osim kemijskom sintezom može nastati i bakterijskom fermentacijom ugljikohidrata, najčešće kukuruza, krumpira, pulpe šećerne repe ili šećerne trske. [6] Šećer u tim obnovljivim izvorima fermentira i pretvara se u mliječnu kiselinu koja se potom pretvara u polilaktičnu kiselinu ili PLA. [7]

Kada se PLA proizvodi iz navedene biomase, treba naglasiti da se ne radi o potpuno "zelenom" materijalu zbog životnog ciklusa korištene biomase. Što se tiče potrošnje energije i ispuštenog CO<sub>2</sub> u okoliš, moglo bi se reći da je to najbolja opcija međutim za proizvodnju kukuruza potrebna su gnojiva i razni pesticidi koji mogu ostaviti dubok trag na okoliš pa su potrebni razni kemijski procesi pročišćavanja mliječne kiseline što zahtjeva dodatnu količinu utrošene energije.

Zbog ekološke prihvatljivosti povećao se interes za fermentacijsku proizvodnju mliječne kiselina jer se koriste obnovljivi izvori umjesto naftnih derivata. Bakterijska fermentacija u usporedbi s kemijskom sintezom pruža i nisku cijenu supstrata koji se koriste, manju potrošnju energije i nižu proizvodnu temperaturu što umanjuje potrošnju energije.

PLA se može preraditi u vlakna, film, listove i 3D artikle izvlačenjem vlakana, puhanjem filma, ekstruzijom i injekcijskim prešanjem. [6]

### 2.2.1. Svojstva PLA

PLA je termoplastični polimer koji se može jednostavno obraditi pomoću već postojeće opreme i tehnika za obradu sintetskih polimera te najviše obećava zahvaljujući svojim mehaničkim svojstvima, termoplastičnoj obradivosti, biorazgradivosti i biokompatibilnosti.

PLA je kruti polimer sa vlačnom deformacijom pri lomu manjom od 6 %. Upravo krtošć ograničava upotrebu PLA u mnogim primjenama. PLA se može ojačati dodacima za polimerne materijale kako bi kao biopolimer bio koristan i kako bi se zadovoljila ograničenja inženjerstva. Svojstva PLA ovise o temperaturi obrade i o izomerima polilaktida, budući da PLA ima nekoliko izomera. Stereokemija i toplinska povijest imaju izravan utjecaj na kristalnost PLA što onda utječe i na njegova svojstva.

PLA je proziran i bezbojan te vrlo sličan polistirenu. Može se preraditi u filmove i vlakna. Gustoća, toplinski kapacitet, mehanička i reološka svojstva ovise o njegovim prijelaznim temperaturama. Temperatura staklastog prijelaza, ili staklišće, ( $T_g$ ) jedan je od najvažnijih parametara jer se mobilnosti polimernog lanca odvijaju na temperaturi staklastog prijelaza i iznad nje. Za polukristalni PLA uz staklišće bitna je i temperatura taljenja ( $T_m$ ) kako bi se predvidjelo ponašanje PLA. Temperatura taljenja i stupanj kristalnosti ovise o molarnoj masi, toplinskoj povijesti i čistoći polimera. [8]

Osim prijelaznih temperatura, na mehanička svojstva utječu stupanj kristalnosti, polimerne strukture, molekulska masa i način proizvodnje materijala, a mehanička svojstva variraju od mekog i elastičnog do krutog i čvrstog materijala. [9]

PLA ima visok stupanj kristalnosti i znatno utječe na njegova svojstva, pa ga je zato potrebno uzeti u obzir kada se uspoređuju svojstva materijala. [10]

U usporedbi s polipropilenom (PP), polistirenom (PS) i polietilenom (PE), polilaktid ima dobra mehanička svojstva, osobito vlačni Youngov modul (dobru krutošć), vlačnu čvrstoću i čvrstoću na savijanje, ali niža žilavost ograničava njegovu upotrebu kada se zahtjeva plastična deformacija pri većim naprezanjima zbog čega se sve više istražuju dodaci koji bi poboljšali žilavost čistog PLA. [11]

Fizikalna i mehanička svojstva razlikuju se o vrsti polimera, u rasponu od amorfno staklastog polimera do visoko kristalnog polimera sa staklenim prijelazom od 60-65°C, temperaturom taljenja 130-180°C i rastezljivošću modula od 2,7 GPa do 16 GPa.

PLA se može vrlo jednostavno zavariti na drugu PLA površinu pomoću acetona koji omekšava površinu materijala čineći ju ljepljivom bez otapanja. [7]

**Tablica 2.** Svojstva PLA [8]

	<b>Raspon vrijednosti</b>	<b>Prosječna vrijednost</b>
<b>Temperatura taljenja, [°C]</b>	110 - 170	156
<b>Temperatura staklastog prijelaza, [°C]</b>	45 - 120	59,6
<b>Youngov modul elastičnosti, [GPa]</b>	0,230 - 13,8	3,76
<b>Vlačna čvrstoća, [MPa]</b>	16 - 114	50
<b>Savojna čvrstoća, [MPa]</b>	6 - 145	80,3
<b>Savojni modul elastičnosti, [GPa]</b>	0,215 - 13,8	4,08
<b>Žilavost, [kJ/m<sup>2</sup>]</b>	1 - 10000	7,54
<b>Tvrdoća po Shoreu D</b>	59 - 77	63,5

### **2.2.2. Primjena PLA**

PLA je proziran materijal što ga čini povoljnim za biorazgradivu ambalažu poput boca, vrećica i posuda za hranu, ali za omote s obzirom da se iz njega mogu razviti folije.

S obzirom da je jedno od svojstva PLA da se iz njega mogu razviti vlakna, PLA se koristi i za vlakna za odjeću, tepihe, plahte, ručnike te za zidne obloge. U biomedicini se koristi za biorazgradive šavove biorazgradive medicinske uređaje, uključujući vijke, igle, ploče i šipke koje su dizajnirane za biorazgradnju unutar 6 do 12 mjeseci. [6]

Polilaktid se lako tali pa je prikladan i za primjenu u 3D ispisu međutim kod PLA je potrebno paziti zbog njegove niske temperature staklenog prijelaza pa može biti neprikladan za neke primjene npr. za držanje vrućih tekućina.

U PLA se mogu dodati razni materijali koji mogu promijeniti svojstva PLA materijala koji se koriste u svakodnevnom životu:

- Drvene niti se dodaju kako bi namještaj s PLA printom dobio prirodan izgled, a u tu svrhu se koriste bambus, cedar, kokosovo drvo, pluto, bor ili orah.
- Metalne niti mesinga, bronce, bakra, željeza i čelika u kombinaciji s PLA čine tiskane dijelove jačima i sjajnijima.
- PLA se može miješati i sa ugljičnim vlaknima, vodljivim ugljikom pa čak i pivom ili kavom za dodavanje mirisa tiskanim artiklima. [7]

### **2.2.3. Životni vijek PLA**

Kod PLA je vrlo bitno zbrinjavanje i njegova primjena kako bi mu se produžio životni vijek i kako bi on u potpunosti bio ekološki prihvatljiv. Razgradnja materijala zahtjeva posebna postrojenja. Na sobnoj temperaturi njegova stopa razgradnje je vrlo spora, a studija iz 2017. pokazala je da nije bilo razgradnje više od godinu dana nakon što je materijal potopljen u morsku vodu na 25°C. Međutim, PLA se može razgraditi hidrolizom, toplinskom razgradnjom ili fotorazgradnjom.

Trenutno postoje 4 načina za završetak životnog vijeka PLA: recikliranje, kompostiranje, spaljivanje ili odlaganje na odlagališta.

- 1) Recikliranje može biti kemijsko ili mehaničko. Kemijskim recikliranjem može se doći skroz do monomera.
- 2) Za kompostiranje je uvjet da se može provesti kemijska hidroliza nakon koje slijedi mikrobna probava za razgradnju PLA.
- 3) Ukoliko se PLA spaljuje, nastaje energija koja se može iskorsititi te tada ne ostavlja nikakav trag u okolišu.
- 4) Odlaganje na odlagalište je najmanje ekološki prihvatljiva opcija zbog spore razgradnje na temperaturama okoline. Procjenjuje se da bi na odlagalištima bilo potrebno čak 100 do 1000 godina da se razgradi. [7]

### **2.3. Nanopunila**

Kako je ranije navedeno, da bi se polimeru promijenila svojstva potrebno je dodati punila. Punila mogu biti mikro i nanoveličine čestica.

Nanopunila dijelimo na punila u obliku nanovlakna (npr. ugljikova nanovlakna), nanocjevčica (npr. ugljikove nanocjevčice) i nanočestica (metala, oksida, karbida i dr.). Najpoznatije nanočestice oksida su ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>.... Svako od tih punila pruža različita svojstva pa se prema željenim svojstvima bira punilo. [3]

Kada su tri dimenzije čestica reda veličine nanometara govori se o nanočesticama, nanogranulama ili nanokristalima. Kada su dvije dimenzije u nanometarskoj skali, a treća je viši red veličine čestica, dolazi do stvaranja izdužene strukture i dolazi do formiranja nanocjevčica. Ako je samo jedna dimenzija u nanometarskoj skali, čestice se nalaze u obliku listova od jednog do nekoliko stotina nanometara u debljini i nekoliko tisuća nanometara u dužini. [12]

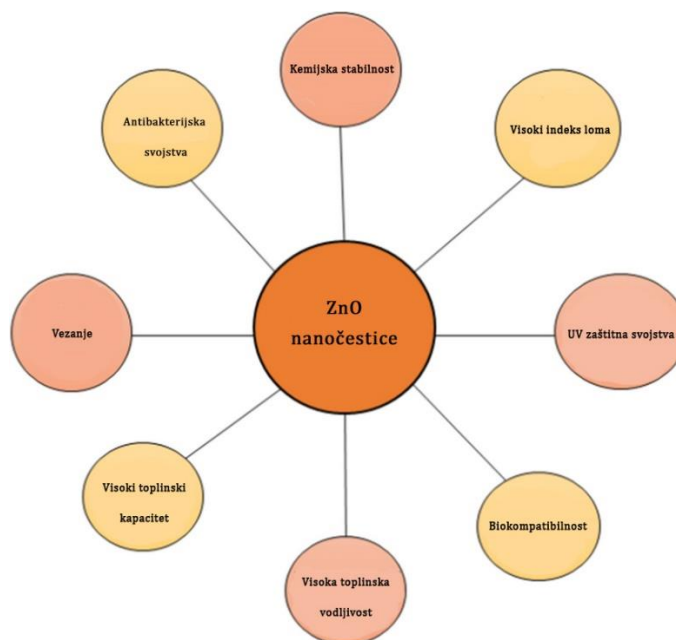
Nanokompoziti koji se sastoje od metala i polimera imaju izvrsna magnetska, mehanička, optička i električna svojstva. Također pokazuju i vodljivo ponašanje no vodljivost ovisi o strukturi i koncentraciji metalnih komponenti i polimera. Metalne nanočestice moraju biti u odgovarajućem omjeru koncentracija tako da kretanje elektrona nije ograničeno. Kao što je već spomenuto pravi nanokompozit sadrži dobro raspršene nanočestice pri koncentracijama punila do 5%. [2]



### 2.3.1. Cinkov oksid

Cinkov oksid, ZnO, je anorganski bijeli prah koji je jedva topiv u vodi, ali se otapa u lužinama i kiselinama tj. ima amfoteran karakter. Ima dobra mehanička, kemijska, električna i optička svojstva. [13] Dobiva se izgaranjem cinkovih para u struji zraka ili prženjem cinkova karbonata. Koristi se kao bijela boja (poznatije kao cinkovo bjelilo), kao punilo za gume, za izradu flastera, sapuna, pudera i masti. [14] Njegove male čestice imaju veliku površinu stoga poprimaju mnoga jedinstvena fizikalna i kemijska svojstva. Neke nanočestice na bazi metala, uključujući i ZnO, su pokazale značajna antioksidativna, antimikrobna i antikancerogena svojstva. [15]

Cinkov oksid se najčešće koristi u industriji gume gdje pospješuje vulkanizaciju, poboljšava mehanička svojstva i toplinsku vodljivost gume i pruža zaštitu od djelovanja ultraljubičastog zračenja. [16] Veliku pažnju je privukao zbog niske toksičnosti, biorazgradivosti i niske cijene. Vrlo je stabilan čak i u teškim uvjetima te je potpuno siguran za ljude. Zbog svojih elektrokemijskih i optičkih svojstava koristi se u biomedicinskoj i zdravstvenoj industriji ali svojstva nanokompozita se mogu promijeniti promjenom omjera polimera i ZnO kako bi se prilagodio i drugim industrijama. Čak i pri minimalnom udjelu poboljšava električna, mehanička i elektromagnetska svojstva, a ako su pripremljeni odgovarajućom tehnologijom, punilima i drugim materijalima, mogu donijeti mnogo više otkrića u istraživanju, slika 1. [2]



*Slika 1. Prikaz svojstva cinkova oksida [2]*

## 2.4. Površinski fenomeni

Površina je područje između kondenzirane faze i plinovite faze, dok je međupovršina područje između dviju kondenziranih faza. Priroda same površine polimera razlikuje se od one u unutrašnjosti polimera. Dolazi do razlike u molekulskoj masi polimera na površini i u unutrašnjosti materijala jer na površini dolazi do odvajanja nisko-molekulnih "repova". Odvajaju se dodaci poput antioksidansa, emulgatora, usporivača gorenja, masnoće, punila, pigmenti i slično. [17]

### 2.4.1. Energija površine

Na molekule u masi i na površini djeluje rezultanta sila koja je različita u unutrašnjosti i na površini. U unutrašnjosti kapljevine rezultanta je jednaka nuli dok na površini postoji višak energije koji je u korelaciji s veličinom slobodne energije površine i čvrstoćom veza koje se trebaju prekinuti. Energiju potrebnu da se te veze prekinu predstavlja energija površine.

Na površini materijala atomi i molekule posjeduju energiju i reaktivnost različitu od one u unutrašnjosti materijala, a neravnoteža sila rezultira slobodnom energijom površine. Kod kapljevina energiju površine predstavlja napetost površine, a kod krutina se koristi pojam energija površine. Napetost površine predstavlja ravnotežno stanje, a u krutinama energija površine predstavlja neravnotežno stanje. Energija površine predstavlja višak energije sustava povezan s površinom, a naziva se još i slobodna Gibbsova energija površine,  $G^S$ . Gibbsova energija površine kod kapljevina je jednaka napetosti površine jer okruženje atoma na površini ostaje isto. Kod krutina dolazi do promjene okruženja, pa tako dolazi i do promjene Gibbsove energije površine. Može doći do plastične deformacije površine, orijentacije molekula ili promjene lokalnih interakcija.

I energija površine i napetost površine se koriste kao međusobno zamjenjivi termini, a označavaju se simbolom,  $\gamma$ . Mjerna jedinica je  $Nm^{-1}$  ili  $mJm^{-2}$ .

Metali, njihovi oksidi i keramike imaju visoku energiju površine, a polimeri i organske kapljevine imaju nisku energiju površine. Veličina energije površine ovisi o interakcijama na površini, a pretpostavlja se da svaka interakcija doprinosi ukupnoj energiji površine.

Ukupna energija površine se računa prema jednadžbi (1):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h + \gamma^i + \gamma^m + \dots \quad (1)$$

(d) predstavlja disperzijske sile - Londonove sile koje su univerzalne prirode i uvijek su uključene

(p) polarne sile - Keemsove

(h) vodikove sile

(i) Deebyeve indukcijske sile

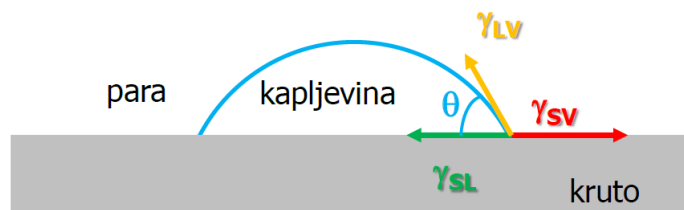
(m) metalne sile

Što je više sila međudjelovanja na međupovršini biti će veći rad adhezije i niža slobodna energija međupovršine što dovodi do niže slobodne energije površine i stabilnijeg sustava. [17]

#### 2.4.2. Kontaktni kut

Kako bi znali kakve se interakcije uspostavljaju između krute površine i kapljevine, potrebno je odrediti mjeru vlaženja krutine kapljevnom. Mjera vlaženja opisuje se kontaktnim kutom, slika 2.

Slobodna energija međupovršine može se pripisati svakoj međupovršini između krutine (S), kapljevine (L) i njenih para (V) tj. za međupovršine: kruto-kapljevina ( $\gamma_{SL}$ ), kruto-para ( $\gamma_{SV}$ ) i kapljevina-para ( $\gamma_{LV}$ ). Kako bi se osigurala ravnoteža, mora postojati horizontalna ravnotežna sila s određenim kontaktnim kutom na međupovršini kruto-kapljevina. Horizontalna ravnotežna sila opisana je Youngovom jednadžbom (2).



*Slika 2. Kapljica na krutoj površini [17]*

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (2)$$

Da bi se pokazalo da postoji odnos između veličine kontaktnog kuta i jakosti adhezije, koristi se Young-Dupré jednadžba (4) dobivena iz Youngove jednadžbe (2) i Dupré-ove jednadžbe za rad adhezije (3). [17]

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

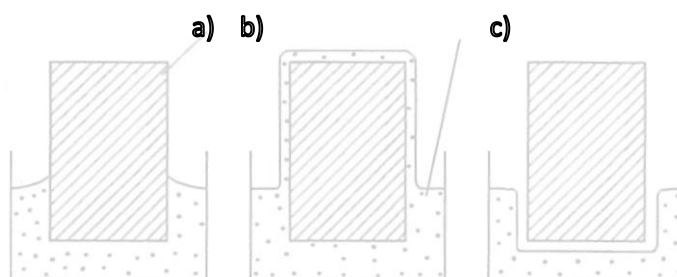
$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (4)$$

Svaka realna površina je neravna i nehomogena, a svaka idealna površina glatka, kruta i kemijski homogena, stoga je za realne površine potrebna korekcija Youngove jednadžbe. [18]

### 2.4.3. Vlaženje

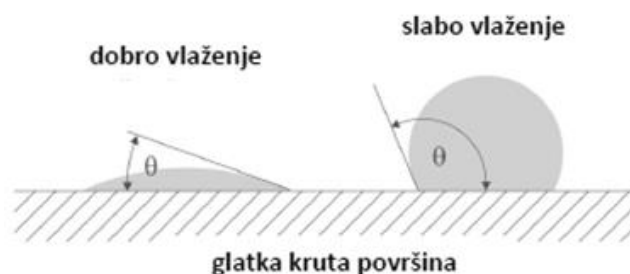
Vlaženje predstavlja kontakt između kapljevine i krutine, a nastaje kao posljedica djelovanja intermolekulnih sila. Pruža informacije o interakcijama i afinitetu između dviju faza u kontaktu. Kod polimera je fenomen vlaženja izuzetno važan za proučavanje modifikacije površina, razvoj i kontrolu kvalitete. [18]

Postoje tri načina uspostavljanja kontakta između kapljevine i krutine – vlaženje, razlijevanje i odvajanje, ovisno i međusobnoj privlačnosti, slika 3.

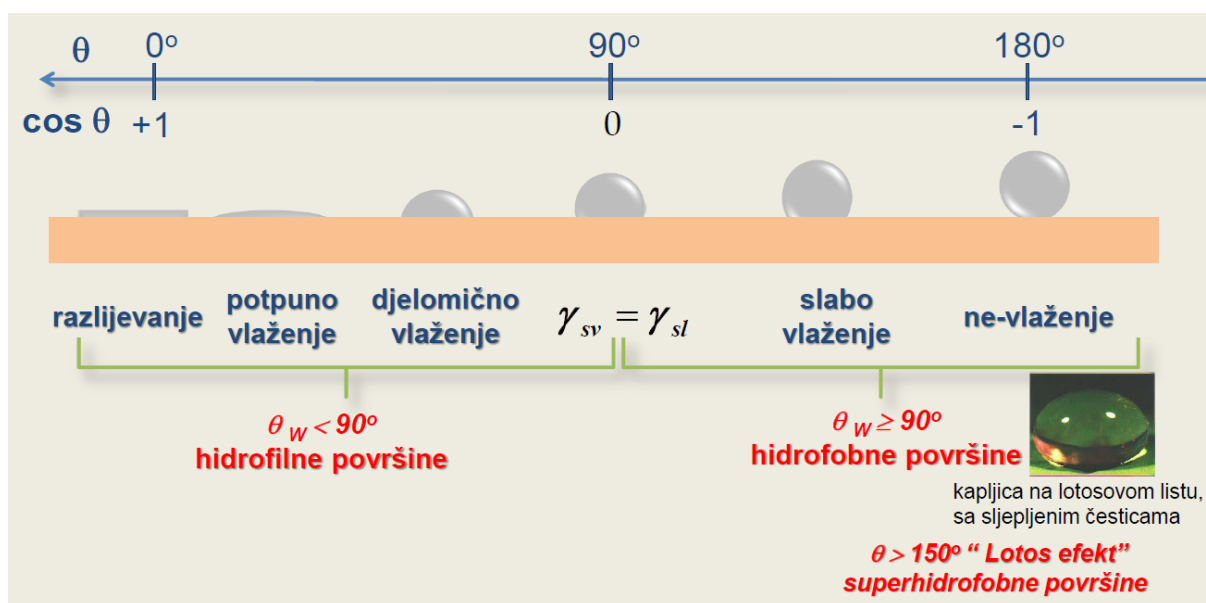


**Slika 3.** Prikaz a)vlaženja, b)razlijevanja i c)odvajanja

Ukoliko je kontaktni kut mali, dolazi do dobrog vlaženja i interakcije između kapljevine i krutine su jake, slika 4. Ukoliko je kontaktni kut velik, interakcije nisu izražene i doći će do odvajanja zbog velike slobodne energije međupovršine. [17]



**Slika 4.** Prikaz dobrog i slabog vlaženja glatke krute površine [17]



**Slika 5.** Način vlaženja površine i kapljevine ovisno o kontaktnom kutu [18]

Na slici 5. prikazan je način vlaženja između površine i kapljevine ovisno o kontaktnom kutu. Kada je kontaktni kut jednak  $0^\circ$  dolazi do razlijevanja, a povećanjem kontaktnog kuta dolazi do potpunog i djelomičnog vlaženja. Na  $90^\circ$  dolazi do izjednačavanja slobodne energije međupovršine kruto-plinovito i slobodne energije međupovršine kruto-kapljevito. Iznad  $90^\circ$  dolazi do slabog vlaženja i ne-vlaženja na  $180^\circ$ . Već na  $150^\circ$  javlja se takozvani „Lotos efekt“ koji predstavlja superhidrofobne površine na kojima dolazi do ne-vlaženja i formiraju se okrugle kapljice kapljevine. [18]

## 2.5. Parametri adhezije

Da bismo procijenili interakcije faza, odnosno adheziju između dviju faza u kontaktu, moramo znati parametre adhezije koji nam to omogućuju. Parametri adhezije su termodinamički rad adhezije ( $W_{12}$ ), slobodna međupovršinska energija ( $\gamma_{12}$ ) i koeficijent razljevanja ( $S_{12}$ ). [17]

### 2.5.1. Termodinamički rad adhezije

Rad adhezije,  $W_A$  je termodinamičko predviđanje jakosti interakcija na međupovršini dviju faza u kontaktu koji se računa prema Dupre-ovoj jednadžbi (2).

### 2.5.2. Slobodna međupovršinska energija

Kao što je već navedeno, međupovršina predstavlja granicu dviju faza koje su međusobno u kontaktu. Slobodna međupovršinska energija, još nazivana i međupovršinska napetost, može se definirati za međupovršinu kapljevina-zrak, ali i za međupovršinu kapljevina-kapljevina, a proizlazi iz neuravnoteženih molekularnih sila. [18]

### 2.5.3. Koeficijent razljevanja

Koeficijent razljevanja,  $S$  je parametar koji predstavlja mjeru vlaženja. Govori nam o razlici slobodne energije između prazne krutine koja je direktno u „dodiru“ s parama i između krutine čija površina je prekrivena tankim slojem kapljevine.[17]

Koeficijent razljevanja može biti pozitivan i negativan. Ukoliko je pozitivan, dolazi do vlaženja, a ukoliko je negativan, neće doći do vlaženja, a ta pojava naziva se i nevlaženje. [18]

## 2.6. Modeli slobodne površinske energije

Nakon određivanja kontaktnog kuta s testnim kapljevinama, koriste se modeli kako bi se odredila slobodna međupovršinska energija za Youngovu jednadžbu (slika 2.). Najčešća dva modela koja se koriste su Owens-Wendt-Kaelble i Wu model. [17]

### 2.6.1. Owens-Wendt-Kaelble model geometrijske sredine

Owens-Wendt-Kaelble model, skraćeno Owens-Wendt model (5), pretpostavlja da je slobodna energija međupovršine,  $\gamma_{SL}$  jednaka geometrijskoj sredini slobodnih energija površina pojedinih faza  $\gamma_S$  i  $\gamma_L$ :

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

Uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednadžbu dobije se jednadžba Owens-Wendt modela, (6), [17]:

$$W_{12} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (6)$$

### 2.6.2. Wu model harmonijske sredine

Wu model pretpostavlja da je slobodna energija međupovršine  $\gamma_{SL}$  jednaka harmonijskoj sredini slobodnih energija površina pojedinih faza  $\gamma_S$  i  $\gamma_L$ , jednadžba 7:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (7)$$

Uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednadžbu dobije se jednadžba Wu modela, jednadžba 8, [17]:

$$W_{12} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (8)$$

## 2.7. Mehanička svojstva polimera

Ponašanje materijala pod utjecajem mehaničkog naprezanja daje nam informaciju o mehaničkim svojstvima tog materijala. Mehanička naprezanja ovise o strukturi makromolekula, o stupnju kristalnosti i umreženosti te o kemijskoj prirodi materijala, o dodacima i punilima.

Materijali su podvrgnuti silama deformacije pod čijim utjecajem može doći do pucanja materijala. Do pucanja materijala može doći i pri malim silama ako one djeluju duže vrijeme pri povišenim temperaturama ili pri cikličkom opterećenju. Najkorisnija metoda za određivanje mehaničkih svojstava je utvrđivanje ponašanja u uvjetima naprezanje-deformacija, ali s obzirom da se i to svojstvo mijenja s vremenom, zbog prirode polimernih materijala, kod ispitivanja se u obzir uzima i vrijeme. [19]

Metoda naprezanje-deformacija za određivanje mehaničkih svojstava koristi univerzalnu kraljicu na kojoj se provodi jednoosni statički vlačni pokus. Metodom se mogu odrediti osnovna mehanička svojstva kao što su granica razvlačenja, vlačna čvrstoća, istezljivost i suženje. [20]

## **2.8. Toplinske metode karakterizacije**

Toplinska analiza je jedna od najznačajnijih metoda za istraživanje kod razvoja, proizvodnje materijala i u industriji koja uključuje te iste materijale u svoje proizvode. Toplinska analiza podrazumijeva skupinu tehnika pomoću kojih se prate promjene fizikalnih i kemijskih svojstava materijala u ovisnosti o vremenu ili temperaturi gdje je materijal podvrgnut promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi.

Mjerenja se mogu provoditi izotermno ili dinamički. Ako je mjerenje provedeno izotermno prati se ponašanje materijala ovisno o vremenu izlaganja pri stalnoj temperaturi, a ako je mjerenje provedeno dinamički, materijal se zagrijava ili hladi stalnom brzinom do konačne temperature.

Toplinske metode karakterizacije primjenjuju se za:

- Mjerenje fizikalnih svojstava
- Određivanje toplinske i mehaničke povijesti
- Karakterizaciju i dizajniranje procesa kod prerade materijala
- Predviđanje životnog vijeka materijala u različitom okolišu

Toplinska svojstva u ovom radu ispitivana su metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, a toplinska stabilnost termogravimetrijskom analizom. [21]

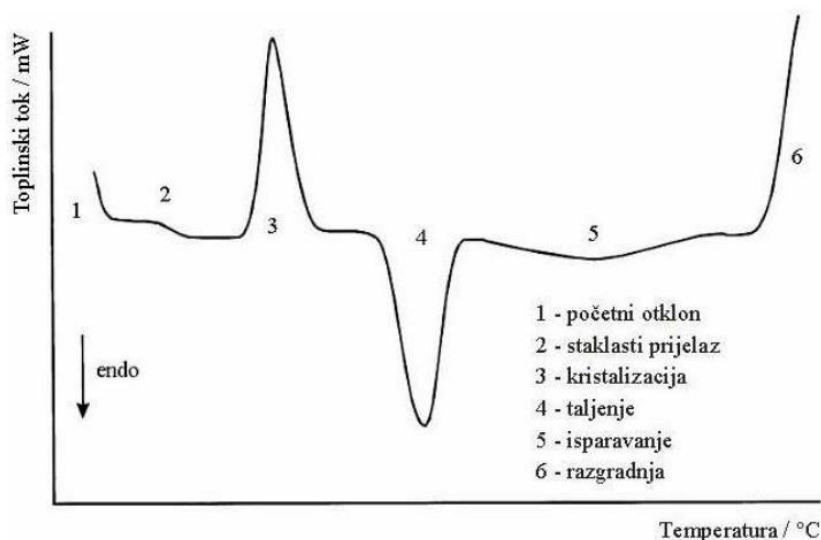


### 2.8.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) se vrlo često koristi za ispitivanje toplinskih svojstva polimernih materijala, ali i za metale, keramiku i anorganske materijale. [22] DSC mjeri razliku toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu uz protjecanje određenog plina. Koriste se inertan dušik ili helij jer je potrebna strogo kontrolirana atmosfera, a brzina zagrijavanja i hlađenja je konstantna. [23] Helij se češće koristi za hlapive sastojke, a za one uzorke koji reagiraju s dušikom, koristi se argon. [22]

U DSC uređaj stavljaju se dvije aluminijske posudice, jedna s uzorkom i druga „prazna“, kao referentna posudica. Obje posudice moraju biti iste. Aluminijske posudice se koriste da bi se postigao dobar toplinski kontakt između uzorka, posudice i metala za prijenos topline. Da bi temperatura posudice s uzorkom bila jednaka temperaturi prazne referentne posudice, potrebno je više energije i dolazi do razlike toplinskih tokova između dvije posudice. Tu razliku toplinskih tokova mjeri DSC. [23] DSC analiza daje nam informaciju o temperaturi staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperaturi taljenja ( $T_m$ ), temperaturi kristalizacije ( $T_c$ ), entalpiji zagrijavanja i hlađenja, a moguće je odrediti i kinetiku toplinske razgradnje te kinetiku kristalizacije. [22]

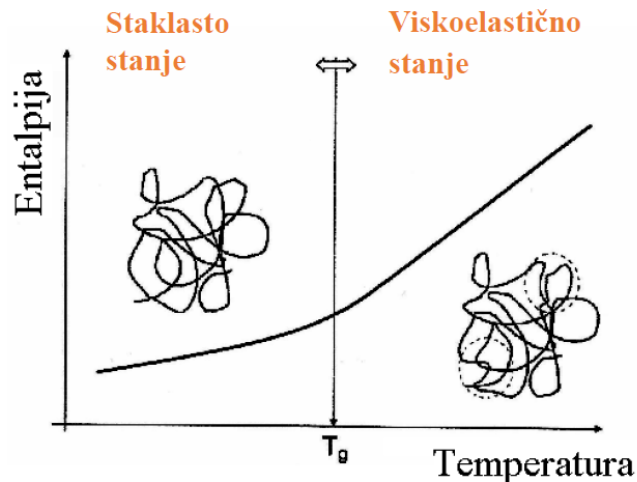
Površina ispod egzotermnog ili endotermnog pika proporcionalna je količini utrošene ili oslobođene toplinske energije, pa je DSC uređaj kalorimetar. Na slici 6. prikazan je opći DSC termogram. DSC termogrami se razlikuju ovisno o uzorku, ali svaki termogram sadrži početni otklon, temperaturu staklastog prijelaza, temperaturu kristalizacije, temperaturu taljenja, temperaturu isparavanja i razgradnju.



Slika 6. Opći DSC termogram [4]

### 2.8.1.1. Temperatura staklastog prijelaza

Temperatura staklastog prijelaza još se skraćeno naziva i staklište,  $T_g$ , a svojstvo je amorfnih materijala. Staklište je prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje, slika 7. U staklastom stanju, pri svim temperaturama ispod temperature staklastog prijelaza, molekule su zamrznute i ne pokreću se. Iznad staklišta dolazi do polaganog pokretanja molekula.

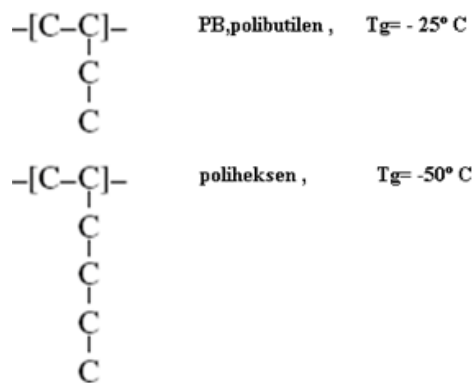


*Slika 7. Prikaz DSC termograma za prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje*

Kod sporog hlađenja molekule polimernog lanca imaju više vremena za orijentaciju i kristalizaciju i kristalnost je veća. Kod brzog hlađenja je obrnuto, molekule imaju manje vremena za kristalizaciju i orijentaciju pa je i kristalnost manja.

Na kristalnost mogu utjecati i omekšavala. Dodatkom omekšavala staklište se snižava jer je veći udio amorfne faze. Uz omekšavala, postoje različiti faktori koji utječu na staklište kao na primjer bočne skupine i umreženje koji ograničavaju pokretljivost makromolekulnog lanca pa dolazi do smanjene pokretljivosti lanca i staklište se povećava.

Na slici 8. je naveden primjer smanjene pokretljivosti lanaca zbog povećane udaljenosti između lanaca. Što su duže bočne grane, niže je i staklište. [18]



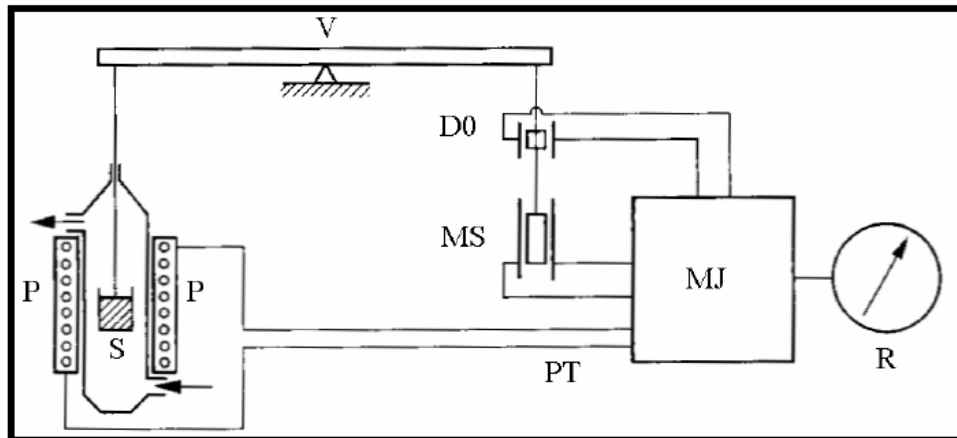
*Slika 8. Prikaz utjecaja udaljenosti lanaca na staklište [18]*

### 2.8.1.2. Temperatura taljenja

Temperatura taljenja je temperatura u kojoj su čvrsta i tekuća faza u međusobno termodinamičkoj ravnoteži. Povećanjem molekulske mase i krutosti lanaca, raste i talište. Nepravilnosti u lancu smanjuju talište zato što kristal postaje manje savršen, a nesavršen kristal ima nižu promjenu entalpije koja je potrebna za narušavanje kristalne rešetke. Talište je niže kod malih kristala. [22]

### 2.8.2. Termogravimetrijska analiza

Kod termogravimetrijske analize, TGA mjeri se količina i brzina promjene mase ispitivanog uzorka kao funkcija temperature i/ili vremena u kontroliranoj atmosferi uz argon ili dušik, ili u reaktivnoj atmosferi uz kisik ili zrak. Na slici 9. prikazan je TG uređaj sa svim njegovim komponentama. Osnovni dio uređaja je termovaga. TGA se temelji na visokoj preciznosti promjene mase, temperature i promjene temperature. Jedan krak vage sa ispitivanim uzorkom je umetnut u termopeć. Uslijed promjene mase uzorka dolazi do otklona vage iz ravnoteže koji se automatski kompenzira pomoću električnog modulatora. Promjena jakosti struje izravno je proporcionalna promjeni mase ispitivanog uzorka. [24] Osim mjerenja promjene mase uređaj bilježi i prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi  $dm/dT$ , odnosno po vremenu  $dm/dt$  te se dobiva diferencijalna dinamička odnosno izotermna krivulja. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: masi uzorka, vrsti plina, obliku uzorka i o brzini grijanja. Diferencijalna krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari. [4]



**Slika 9.** Shematski prikaz TG uređaja (*V*-vaga, *S*-uzorak, *P*-pećnica, *PT*-programiranje temperature, *D0*-detektor nulte točke, *MS*-magnetski svitak za kompenzaciju mase, *MJ*-modularna jedinica, *R*-registracijski uređaj) [24]

TGA tehnikom može se dobiti informacija o sastavu materijala, udjelu organske i anorganske komponente i udjela dodataka, stupnju umreženja, toplinskoj postojanosti i životnom vijeku materijala. Kod TGA je najvažnije postići linearnost kod mjerenja mase kako bi se kod mjerenja gubitaka mase od 5%, 50% i 95% dobila ponovljivost i preciznost rezultata. [21]

Iz TG i DTG krivulja možemo očitati sljedeće podatke:

$T^{\circ}$  – temperatura početka razgradnje (onset) koja se određuje kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio TG krivulje u točki minimuma ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{max}$  – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje koja se određuje kao temperatura maksimuma DTG krivulje ( $^{\circ}\text{C}$ )

$m_p$  – početak gubitka mase (%)

$m_f$  – konačna masa uzorka (%)

$\Delta m$  – promjena mase u pojedinom stupnju razgradnje

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za pripremu polimernog kompozita potrebni su nam polimerna matrica i punilo.

Za pripremu PLA/n-ZnO kompozita korištena je polimerna matrica, poliester polilaktid (PLA), Ingeo™ biopolimer 3251D, proizvođača NatureWorks LLC, USA, čija specifična površina iznosi  $\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$ , a temperatura taljenja,  $t_t$  iznosi 155-170 °C.

Kao punilo u kompozitu korišteno je nano - ZnO punilo - Alfa Aesar A Johnson Matthey Company, GmbH Zinc oxide, NanoTek® 40-100 nm, prašak, specifične površine 10-25 m<sup>2</sup>/g (CAS: 1314-13-2).

### 3.2. Priprema kompozita

Polimerni kompoziti pripremljeni su u talini na Brabender gnjetilici umješavanjem odgovarajućih masa PLA i ZnO prikazanih u tablici 3.

*Tablica 3. Oznake i sastav PLA/n-ZnO kompozita*

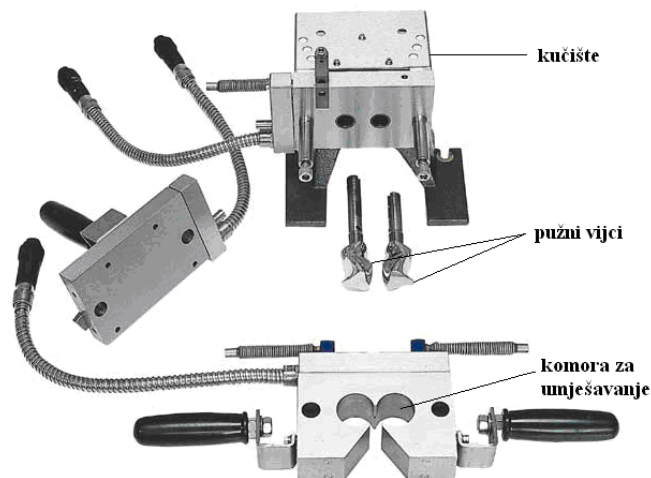
<b>Kompozit</b>	<b>Udio punila / %</b>	<b>Masa polimera / g</b>	<b>Masa punila / g</b>
<b>PLA-0</b>	0	40,00	0,00
<b>PLA/n-ZnO 0,1 %</b>	0,1	39,96	0,04
<b>PLA/n-ZnO 0,3 %</b>	0,3	39,88	0,12
<b>PLA/n-ZnO 0,5 %</b>	0,5	39,80	0,20
<b>PLA/n-ZnO 1,0 %</b>	1,0	39,60	0,40
<b>PLA/n-ZnO 3,0 %</b>	3,0	38,80	1,20
<b>PLA/n-ZnO 5,0 %</b>	5,0	38,00	2,00

### 3.2.1. Zamiješavanje u Brabender gnjetilici

Brabender gnjetilica služi za laboratorijsko umješavanje u talini, slika 10. i 11. Kod Brabender gnjetilice važni parametri su temperatura, brzina rotacije i vrijeme umješavanja. Zamiješavanje se provodi na temperaturi višoj od tališta. Kod odabira temperature je važno biti oprezan da ne bi došlo do degradacije materijala.



*Slika 10. Brabender gnjetilica*



*Slika 11. Kućište Brabender gnjetilice [21]*

Izvagana masa polimera stavlja se u komoru za umješavanje nakon što je postignuta radna temperatura gnjetilice. Nakon što se polimer rastalio dodaju se nanočestice punila te se smjesa homogenizira 5 minuta pri brzini od 60 okretaja po minuti u zatvorenoj komori. Nakon 5 minuta, broj okretaja se smanjuje na nulu te se Brabender gnjetilica isključuje. Komora za umješavanje se otvara, te se smjesa vadi na teflonsku foliju, razvlači se špatulama na što tanje dijelove i reže na manje komade te stavlja u kalup za prešanje.

### 3.2.2. Priprava pločica prešanjem u kalupu

PLA/n-ZnO pločice za ispitivanje pripravljene su na Fontune preši, slika 12., u kalupu dimenzija 10 x 10 cm x 1 mm, pri 180 °C. Kalup se nalazi na teflonskoj foliji ispod koje je metalna ploča te se uzorak u kalupu ponovno pokriva teflonskom folijom i metalnom pločom, slika 13. Prvo je provedeno predzagrijavanje 3 minute na 180 °C, a zatim prešanje 5 minuta na istoj temperaturi. Nakon prešanja, pločice su hlađene na hidrauličkoj preši Dake Model 44-226, slika 14. Iz svake isprešane i ohlađene pločice, slika 15., izrezane su epruvete za mehanička ispitivanja te uzorci za kontaktni kut, TGA i DSC analizu.



*Slika 12. Preša Fontune*



*Slika 13. Priprava pločica u kalupu*



*Slika 14. Preša Dake*



*Slika 15. Primjer pločice nakon hlađenja u kalupu*



### 3.3. Metode karakterizacije

#### 3.3.1. Mjerenja kontaktnog kuta

Instrument za mjerenje kontaktnog kuta je goniometar. Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je na pločici PLA i pastilama punila n-ZnO s vodom, formamidom i dijodometanom na DataPhysics OCA 20 instrumentu, GmbH, slika 16., pri 23 °C i relativnoj vlažnosti od 60 %. S pojedinom testnom kapljevnom provedeno je pet mjerenja s kapljicom volumena 2  $\mu\text{L}$  te su izračunate srednje vrijednosti kontaktnih kutova.

Standardno odstupanje podataka iznosilo je  $\pm 2^\circ$ .



*Slika 16. Instrument za mjerenje kontaktnog kuta DataPhysics OCA 20 Instruments*

Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova korištene su za proračun slobodne površinske energije pomoću računalnog programa povezanog s instrumentom, SCA 20 (Version 2.01, DataPhysics Instruments, GmbH, 2001), primjenom modela geometrijske sredine (Owens-Wendt i Kaelble - jednadžba 6), i modela harmonijske sredine (Wu - jednadžba 8). Vrijednosti slobodne površinske energije korištene su za proračun parametara adhezije.

### 3.3.2. Mehanička ispitivanja

Mehanička svojstva kompozita ispitana su rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj Zwick kidalici, slika 17. Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programom u koji su uneseni podaci temperature i vlažnosti zraka, dimenzije epruveta i osnovni parametri materijala. Ispitna tijela, epruvete, duljine 100 mm, širine 10 mm i debljine ~1 mm, postavljene su u čeljusti kidalice razmaknute 50 mm i podvrgnute rastezanju brzinom 50 mm/min do kidanja materijala.



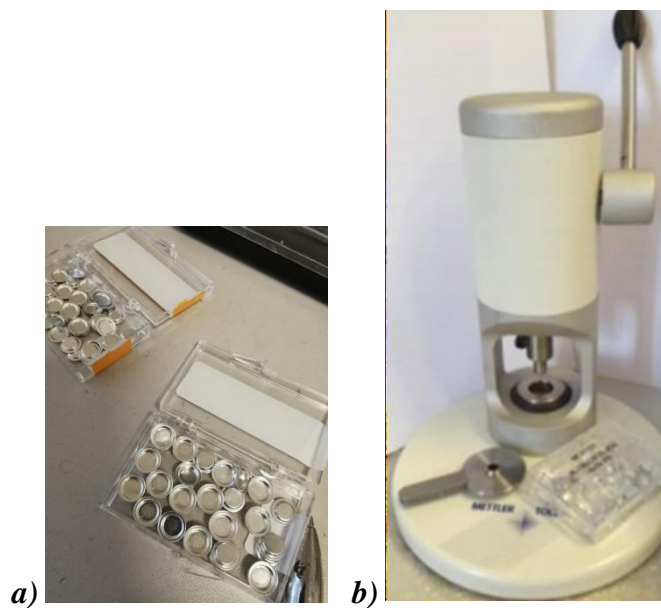
*Slika 17. Mehanička kidalica Zwick 1445*

### 3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva PLA polimera i kompozita PLA/nano-ZnO istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije na uređaju DSC - Mettler Toledo 823e, slika 18. Odvagani uzorci stavljeni su u aluminijske lončiče koji su hermetički zatvoreni pomoću preše, slika 19. Ispitivanje su provedena u inertnoj struji dušika pri 60 cm<sup>3</sup>/min uz hlađenje hladnjakom u dva ciklusa zagrijavanje – hlađenje u temperaturnom području od -20 °C do 200 °C pri brzini od 10 °C/min na uzorcima mase 10 ± 0,2 mg. Prvi ciklus, od -20 °C do 180 °C provodi se kako bi se poništila toplinska povijest pripreve uzorka. Iz termograma dobivenih u prvom ciklusu hlađenja određene su temperature kristalizacije,  $T_c$  i pripadajuće entalpije,  $\Delta H_c$  polilaktida, dok su iz termograma dobivenih u drugom ciklusu zagrijavanja od -20 °C do 200 °C određene vrijednosti staklišta, temperature hladne kristalizacije,  $T_{cc}$ , entalpije hladne kristalizacije,  $\Delta H_{cc}$ , temperatura taljenja  $T_t$  i entalpija taljenja,  $\Delta H_t$ .



*Slika 18. Diferencijalni pretražni kalorimetar, DSC - Mettler Toledo*



*Slika 19. a) Aluminijske posudice i b) preša za zatvaranje*

### **3.3.4. Termogravimetrijska analiza – TGA**

Promjena toplinske stabilnosti ishodnog PLA polimera i PLA/n-ZnO kompozita istražena je primjenom termogravimetrijske analize na instrumentu TA Instruments Q500, slika 20. Uzorci mase 10-12 mg zagrijavani su u inertnoj struji dušika protoka  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$  u temperaturnom području od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  pri brzini zagrijavanja od  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

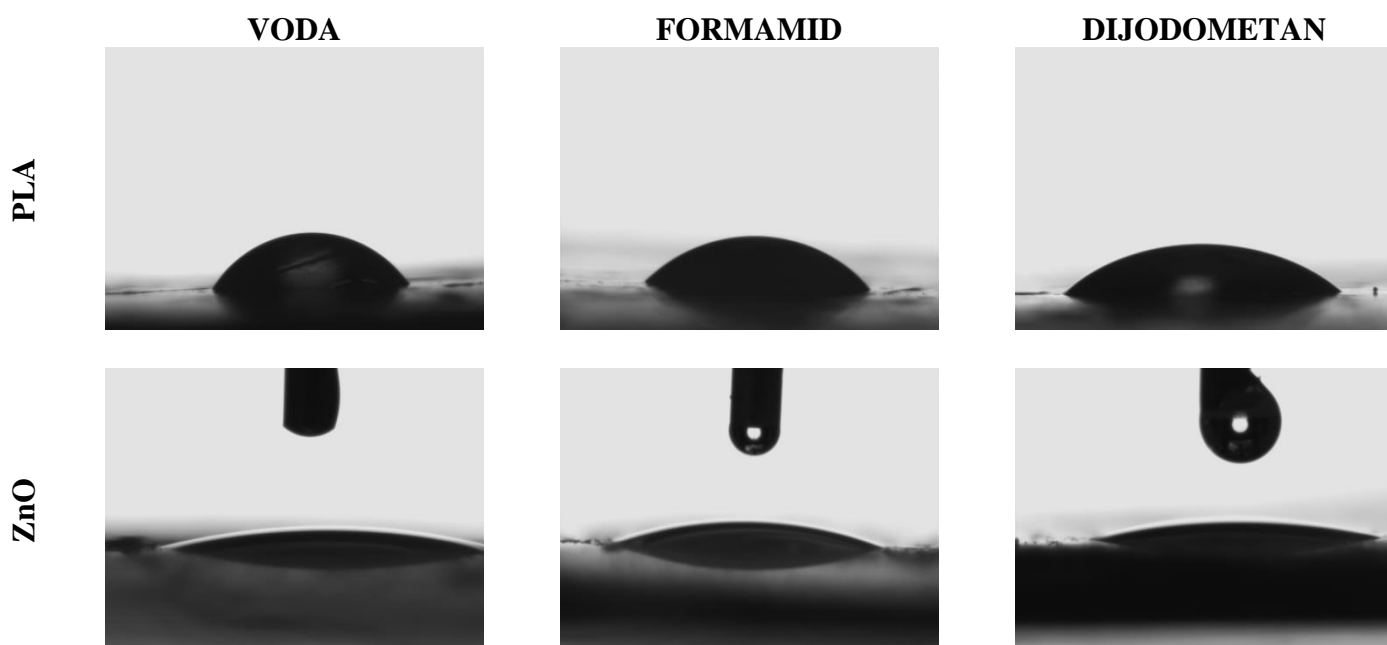


*Slika 20. TA instruments Q500*

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Slobodna površinska energija

Slobodna površinska energija čistog PLA i pripremljenih kompozita PLA-nZnO dobivene su mjerenjem kontaktnog kuta s različitim kapljevina na pripremljenim pastilama PLA i ZnO. Na slici 21. prikazane su kapljice različitih kapljevina na pločici PLA polimera i na pastili ZnO punila, a u tablici 4 dane su izmjerene vrijednosti kontaktnih kutova.



*Slika 21. Kapljice vode, formamida i dijodometana na površini pastila PLA polimera i na pastilama ZnO punila*

*Tablica 4. Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene mjerenjem s vodom, formamidom i dijodometanom na površini PLA i ZnO*

Uzorak	Vrijednosti kontaktnih kutova, $\theta / ^\circ$		
	Voda	Formamid	Dijodometan
PLA	$46,1 \pm 2,3$	$50,1 \pm 2,2$	$44,4 \pm 3,3$
ZnO	$12,5 \pm 3,5$	$14,0 \pm 4,1$	$19,0 \pm 2,3$

Kontaktni kut jest mjera vlaženja krutine kapljevnom i ukazuje na jakost interakcija između polimera, odnosno punila s pojedinom kapljevnom. Vrijednost kontaktnog kuta s vodom pruža informacije o hidrofilnosti odnosno hidrofobnosti površine. Ukoliko je kontaktni kut s vodom  $\theta < 90^\circ$  površina se razmatra kao hidrofilna a ukoliko je  $\theta > 90^\circ$  tada se površina razmatra kao hidrofobna.

Dobivena vrijednost kontaktnog kuta s vodom PLA polimera,  $\theta = 46,1^\circ$  ukazuje na hidrofilnu prirodu površine dok izrazito niska vrijednost kontaktnog kuta s vodom na n-ZnO površini,  $\theta = 12,5^\circ$  ukazuje na znatno veću hidrofilnost površine. Dobiveni rezultati posljedica su znatno boljeg vlaženja i jačih interakcija polarne kapljevne vode s polarnim skupinama (-OH) na površini punila i slabijeg vlaženja a time i slabijih interakcija s nepolarnim CH<sub>2</sub> skupinama na površini PLA polimera.

Vrijednosti kontaktnog kuta s polarnom kapljevnom formamidom i nepolarnom kapljevnom dijudometanom pokazuju sličan trend.

Vrijednosti kontaktnih kutova korištene su za proračun slobodne površinske energije polimerne matrice PLA i punila ZnO. Za proračun su korišteni Owens-Wendt-ov model geometrijske sredine (jednadžba 5) i Wu-ov model harmonijske sredine (jednadžba 7).

Proračunate vrijednosti disperzijske i polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije i indeksa polarnosti PLA polimera i n-ZnO punila prikazane su u tablici 5.

**Tablica 5.** Vrijednosti disperzijske i polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije i indeksa polarnosti PLA polimera i n-ZnO punila

Uzorak	Slobodna površinska energija / $mJm^{-2}$						$x^p$
	Owens-Wendt model			Wu model			
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	
<b>PLA</b>	30,09	22,10	52,19	31,00	23,94	54,95	0,44
<b>ZnO</b>	40,15	31,40	71,55	40,30	34,50	74,81	0,46

Vrijednosti dobivene primjenom Wu-ova modela nešto su više u odnosu na vrijednosti dobivene primjenom Owens-Wendt-ova modela, a razlog je u različitim matematičkim pristupima, primjena geometrijske sredine slobodne površinske energije pojedinih faza umjesto harmonijske sredine.

Dobivene vrijednosti doprinosa polarne i disperzijske komponente a posljedično i ukupne površinske energije PLA polimera niže su u odnosu na n-ZnO punilo, što je posljedica razlika u strukturi PLA i n-ZnO. Doprinos disperzijskih i polarnih sila niži je kod PLA zbog interakcija sa – CH<sub>2</sub> skupinama manje polarosti prisutnim u strukturi PLA dok je doprinos disperzijskih i polarnih sila viši kod n-ZnO zbog interakcija s polarnijim - OH skupinama prisutnim na površini punila.

Doprinos polarne komponente može se utvrditi preko indeksa polarnosti  $x^p$  koji se izražava kao udio polarne komponente u odnosu na ukupnu površinsku energiju, odnosno preko izraza 9.

$$x^p = \gamma^p / \gamma^d + \gamma^p \quad (9)$$

Dobivene vrijednosti indeksa polarnosti ukazuju na sličnu polarnost PLA polimera i n-ZnO punila.

U višefaznim sustavima kao što su polimerni kompoziti, svojstva međupovršine punilo/polimer ključna su za svojstva materijala u cjelini. Na osnovi proračuna parametara adhezije, kao što su termodinamički rad adhezije  $W_A$ , slobodna međupovršinska energija  $\gamma_{12}$  i koeficijent razlijevanja  $S_{12}$  moguće je procijeniti interakcije na međupovršini polimer/punilo. Za optimalne uvjete adhezije potrebno je zadovoljiti sljedeće uvjete: pozitivnu vrijednost koeficijenta razlijevanja, odnosno  $S > 0$ ; maksimalan termodinamički rad adhezije, odnosno  $W_a = \max$  te minimalnu vrijednost slobodne međupovršinske energije, odnosno  $\gamma_{12} \rightarrow 0$ .

Parametri adhezije izračunati su iz vrijednosti površinske energije dobivenih prema Wu -ovom modelu. Rad adhezije,  $W_A$  dobiven je prema jednadžbi 3, koeficijent razlijevanja prema jednadžbi 10, a slobodna međupovršinska energija,  $\gamma_{12}$  prema jednadžbi 7. Dobiveni rezultati parametara adhezije prikazani su u tablici 6.

Koeficijent razlijevanja proračunava se prema jednadžbi (10):

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (10)$$

**Tablica 6. Parametri adhezije parova komponenata PLA/ZnO**

Par komponenata	Parametri adhezije / mJm <sup>-2</sup>		
	$\gamma_{12}$	$W_{12}$	$S_{12}$
PLA/ZnO	3,14	126,62	16,72

Visoka vrijednost koeficijenta razlijevanja,  $S_{12}$  i visoki rad adhezije,  $W_{12}$  upućuje na dobru adheziju na međupovršini PLA/n-ZnO i optimalne uvjete adhezije dok je vrijednost međupovršinske energije,  $\gamma_{12}$  nešto viša, 3,14 mJm<sup>-2</sup> od optimalne ( $\gamma_{12} \rightarrow 0$ ).

#### 4.2. Rezultati mehaničkih ispitivanja

Važan kriterij ocjene primjenskih svojstava materijala su ispitivanja mehaničkih svojstava. Rastezna ispitivanja testom jednoosnog istezanja provedena su za ishodni PLA polimer i PLA/n-ZnO kompozite.

U tablici 7 prikazane su vrijednosti prekidne čvrstoće ( $\sigma_R$ ), prekidnog istezanja ( $\epsilon_R$ ), rasteznog modula ( $E$ ), sekantnog modula ( $E_{sek}$ ) i rada potrebnog za kidanje materijala ( $W$ ) očitane iz krivulja naprezanje-istezanje.

**Tablica 7. Vrijednosti značajki dobivene rasteznim ispitivanjem ishodnog PLA i PLA/n-ZnO kompozita**

Polimerna mješavina	$\sigma_R$ /MPa	$\epsilon_R$ / %	$E$ / MPa	$E_{sek}$ / MPa	$W$ / Nm
PLA	24,9 ± 5,9	4,9 ± 0,2	36,4 ± 1,1	1484,8 ± 56,5	0,11 ± 0,04
PLA+n-ZnO 0,1	33,0 ± 5,3	5,5 ± 0,3	26,2 ± 5,5	1372,6 ± 117,0	0,24 ± 0,06
PLA+n-ZnO 0,3	20,3 ± 4,0	4,6 ± 0,2	33,4 ± 5,1	1402,8 ± 183,0	0,06 ± 0,02
PLA+n-ZnO 0,5	13,3 ± 5,1	3,8 ± 0,4	30,8 ± 2,6	1537,6 ± 0,00	0,02 ± 0,01
PLA+n-ZnO 1,0	5,0 ± 3,9	3,4 ± 0,3	16,1 ± 14,4	/	/
PLA+n-ZnO 3,0	8,4 ± 4,9	3,9 ± 0,3	19,0 ± 11,9	/	0,01 ± 0,00
PLA+n-ZnO 5,0	5,4 ± 0,3	3,6 ± 0,0	21,0 ± 3,5	/	/



Vidljivo je da dodatkom 0,1 % nanočestica, kompozit PLA+n-ZnO 0,1, dolazi do porasta vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja u odnosu na ishodni PLA polimer što upućuje na ojačanje polimerne matrice dodatkom punila. Viša vrijednost rada upućuje na porast žilavosti dok niže vrijednosti rasteznog, a i sekantnog modula, upućuju na manju krutost kompozita PLA+n-ZnO 0,1. Rezultat ukazuje na prisutnost znatnih interakcija na međupovršini PLA matrice i čestica punila, što je i predviđeno na osnovi proračuna parametara adhezije.

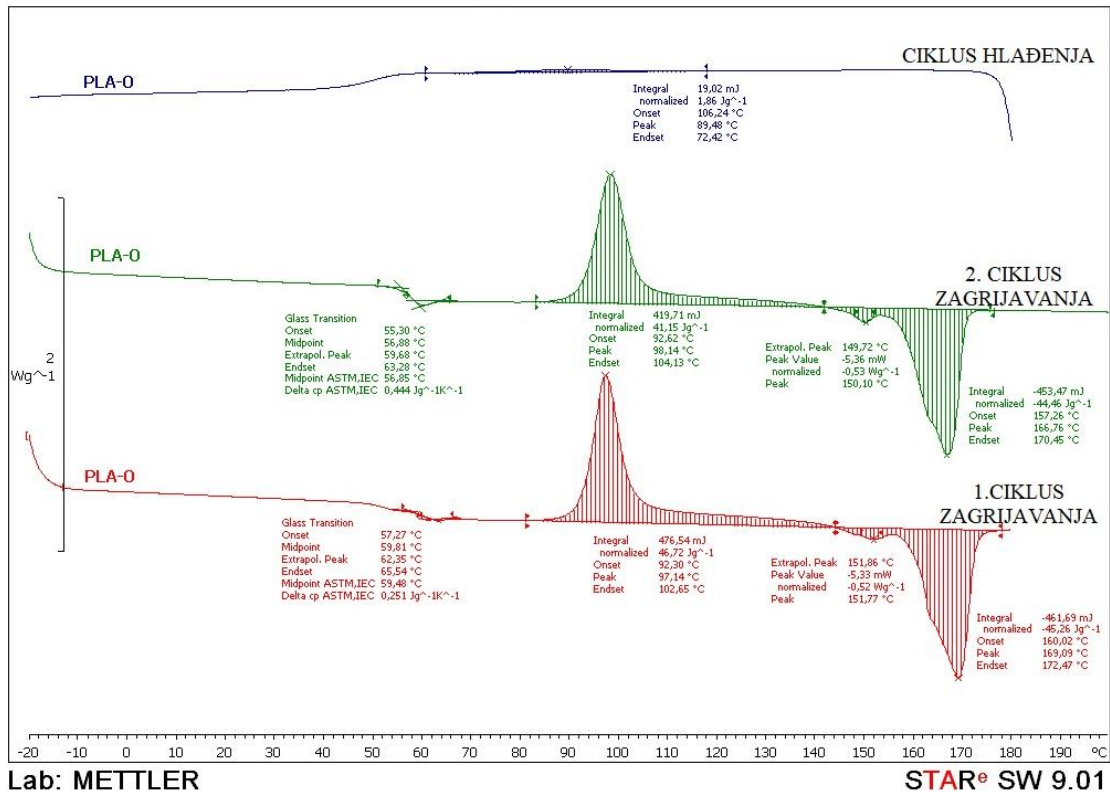
Daljnijim porastom udjela n-ZnO nanočestica, od 0,5 % do 5%, kontinuirano se smanjuje vrijednost prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja uz znatno sniženje žilavosti (niži rad) i porast krutosti (viši modul) što upućuje na slabe interakcije između PLA i prisutnih nakupina nanočestica koje predstavljaju slaba mjesta u strukturi kompozita.

Jedan od mogućih razloga smanjenja mehaničkih svojstava jest način pripreme kompozita tijekom koje se veća količina n-ZnO nejednoliko raspodjeljuje u PLA matrici, te dolazi do stvaranja nakupina koje tada predstavljaju slaba mjesta u strukturi na kojima započinje popuštanje tijekom naprezanja.

Može se zaključiti da se dodatkom male količine n-ZnO nanočestica poboljšavaju mehanička svojstva dok porastom udjela nanočestica dolazi do oslabljenja u strukturi kompozita i pogoršanja mehaničkih svojstava.

### 4.3. Rezultati diferencijalna pretražne kalorimetrije (DSC)

DSC mjerenja provedena su s ciljem određivanja utjecaja punila n-ZnO na fazne prijelaze PLA. Na slici 22 prikazan je termogram 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja ishodnog PLA.



*Slika 22. Termogram ishodnog PLA polimera*

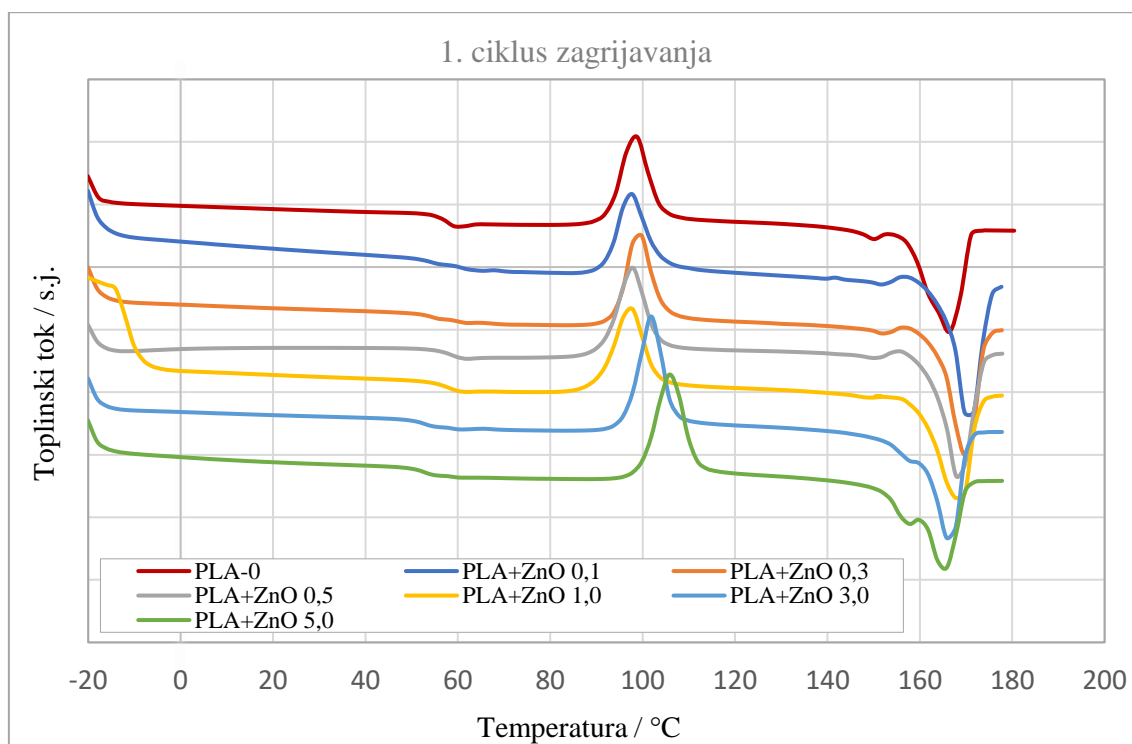
Na slikama 23 - 25 prikazani su usporedni termogrami čistog PLA i kompozita PLA/n-ZnO 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja, a u tablici 8 su dane vrijednosti značajki očitane iz termograma.

U nastavku će se rasprava usmjeriti na 2. ciklus zagrijavanja i ciklus hlađenja, jer je 1. ciklus proveden kako bi se poništila toplinska povijest priprave.

PLA sadrži amorfnu i kristalnu fazu pa se jasno uočavaju tri prijelaza koja odgovaraju temperaturi staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperaturi hladne kristalizacije ( $T_{cc}$ ) i temperaturi taljenja ( $T_m$ ).

Na krivulji 2. ciklusa zagrijavanja ishodnog PLA polimera, slika 22, tablica 8, vidljiva su tri prijelaza. Prvi prijelaz pri temperaturi od 56,9 °C odgovara prijelazu iz staklastog u viskoelastično stanje. Drugi, egzotermni prijelaz, s maksimumom pri 98,1°C predstavlja hladnu

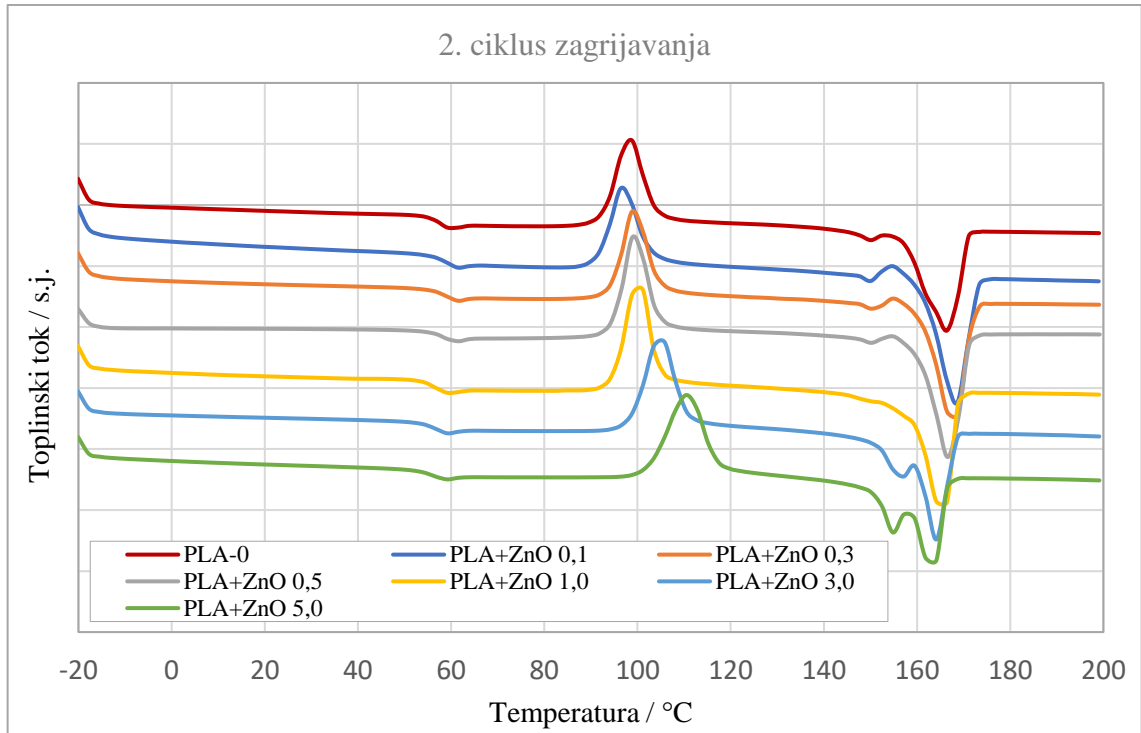
kristalizaciju PLA koji se javlja kod polimera koji sporo kristaliziraju. Treći, endotermni prijelaz, s maksimumom pri 166,8 °C predstavlja taljenje kristalne faze PLA. Na krivulji hlađenja vidljiv je širok egzotermni prijelaz s maksimumom odnosno temperaturom kristalizacije pri 151,2 °C.



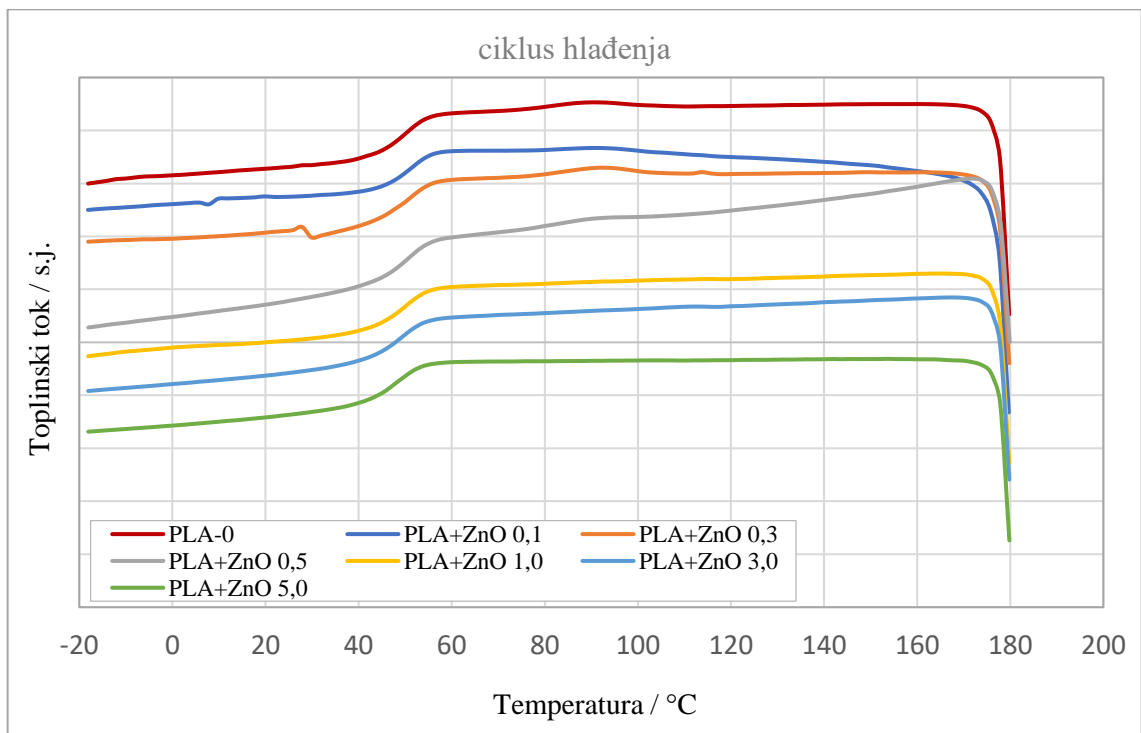
**Slika 23.** DSC termogrami 1. ciklusa zagrijavanja ishodnog PLA i PLA/n-ZnO kompozita

Dodatkom 0,1% n-ZnO nanočestica staklište,  $T_g$  se pomiče prema nešto višoj temperaturi što ukazuje na manju fleksibilnost makromolekula zbog prisutnih interakcija nanočestica i PLA. Daljnjim porastom količine nanočestica staklište se pomiče prema nižim temperaturama što ukazuje na smanjenje fleksibilnosti odnosno slabije interakcije između stvorenih agregata nanočestica i PLA. Dobiveni rezultati su u skladu s rezultatima mehaničkih svojstava gdje je utvrđeno da dodatkom male količine n-ZnO dolazi do ojačanja strukture (nanočestice su jednoliko raspodijeljene) odnosno oslabljenja strukture s većom količinom n-ZnO (nanočestice su stvorile nakupine).

Dodatkom nanočestica temperatura hladne kristalizacije,  $T_{cc}$  pomiče se prema višim temperaturama s porastom udjela n-ZnO punila, što upućuje da PLA teže kristalizira tj. kristalizacija je sporija, a udio kristalne faze se smanjuje, što je vidljivo iz entalpije hladne kristalizacije,  $\Delta H_{cc}$ . U odnosu na očekivane, teorijske vrijednosti,  $\Delta H_{cc}$ , eksperimentalne vrijednosti su niže što upućuje da punilo ometa kristalizaciju.



**Slika 24.** DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja ishodnog PLA i PLA/n-ZnO kompozita



**Slika 25.** DSC termogrami ciklusa hlađenja ishodnog PLA i PLA/n-ZnO kompozita

**Tablica 8.** Toplinska svojstva PLA i PLA/n-ZnO kompozita (2. ciklus zagrijavanja i ciklusa hlađenja)

Kompozit	$T_g$ / °C	$T_{cc}$ / °C	$\Delta H_{cc}$ / Jg <sup>-1</sup>	$T_m$ / °C	$\Delta H_m$ / Jg <sup>-1</sup>	$T_c$ / °C	$\Delta H_c$ / Jg <sup>-1</sup>
PLA-0	59,48	97,14	46,72	169,09	46,26	89,48	1,86
PLA/n-ZnO 0,1	60,82	97,25	40,45	170,52	43,92	93,25	1,97
PLA/n-ZnO 0,3	54,96	98,99	39,30	169,45	41,75	91,33	5,01
PLA/n-ZnO 0,5	57,84	97,74	41,71	168,05	44,63	89,74	0,89
PLA/n-ZnO 1,0	57,12	97,33	43,63	167,12	44,79	62,02	4,27
PLA/n-ZnO 3,0	53,03	102,00	43,36	165,80	45,26	69,52	2,28
PLA/n-ZnO 5,0	53,37	106,01	43,24	165,15	45,96	62,54	1,34

Pomak temperatura taljenja,  $T_i$  prema nižoj temperaturi s porastom količine n-ZnO, ukazuje da nanočestice otežavaju kristalizaciju PLA. S većom količinom n-ZnO prijelaz taljenja se dijeli u dva prijelaza što je posljedica nastajanja manje uređenih formi koje se tale pri nižoj temperaturi i uređenijih kristalnih formi koje se tale pri višoj temperaturi.

Pomak temperature kristalizacije,  $T_c$  PLA polimera,  $T_c = 89,48^\circ\text{C}$  na znatno nižu temperaturu dodatkom veće količine n-ZnO,  $T_c = 62,5^\circ\text{C}$  za kompozit s 5% n-ZnO, ukazuje na sporiju kristalizaciju PLA dodatkom punila.

DSC analiza potvrđuje znatne promjene toplinskih svojstava PLA matrice kao kontinuirane faze kompozita uvjetovane nejednolikom raspodjelom nanočestica n-ZnO koje stvaraju nakupine. Evidentno je da se na međupovršini PLA/n-ZnO uspostavljaju jake interakcije kako je i procijenjeno na osnovi proračuna parametara adhezije.

#### 4.4. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)

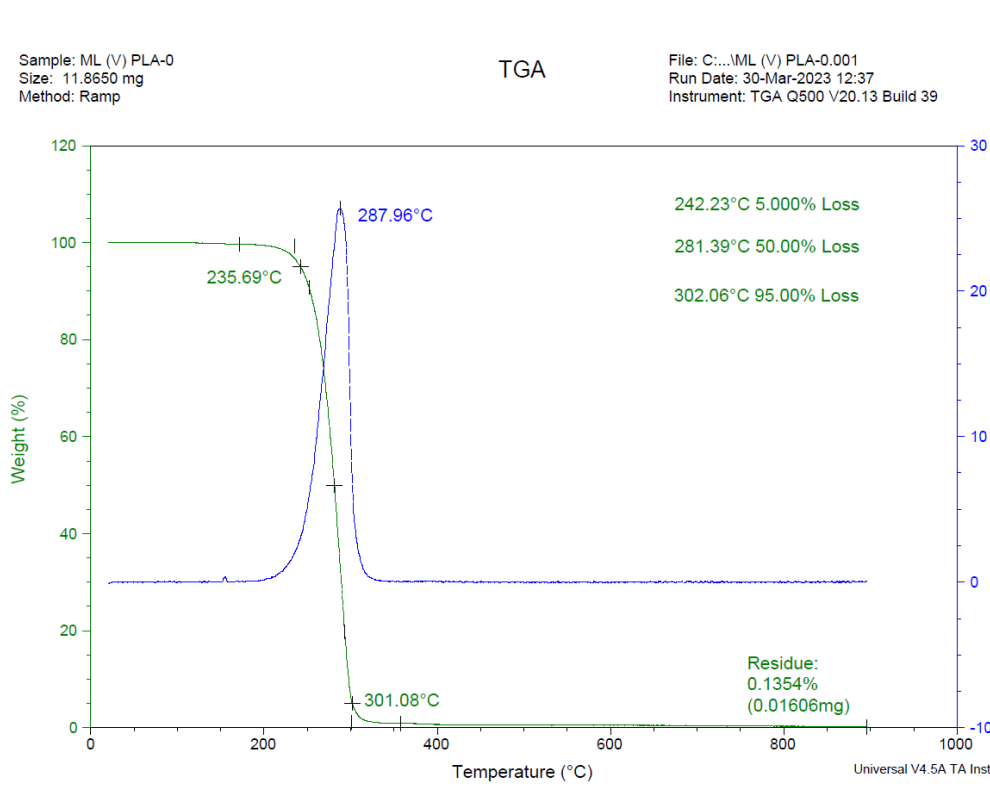
Toplinska postojanost PLA matrice i PLA/n-ZnO kompozita s različitim udjelom punila istražena je tehnikom termogravimetrijske analize. TGA prati gubitak mase uzorka uslijed razgradnje materijala s porastom temperature.

Toplinsku stabilnost biorazgradivih materijala važno je ispitati jer se oni razgrađuju pri nižim temperaturama u usporedbi sa sintetskim polimerima.

Na slici 26 su prikazane TG (zelena) i DTG (plava) krivulja ishodne PLA polimerne matrice.

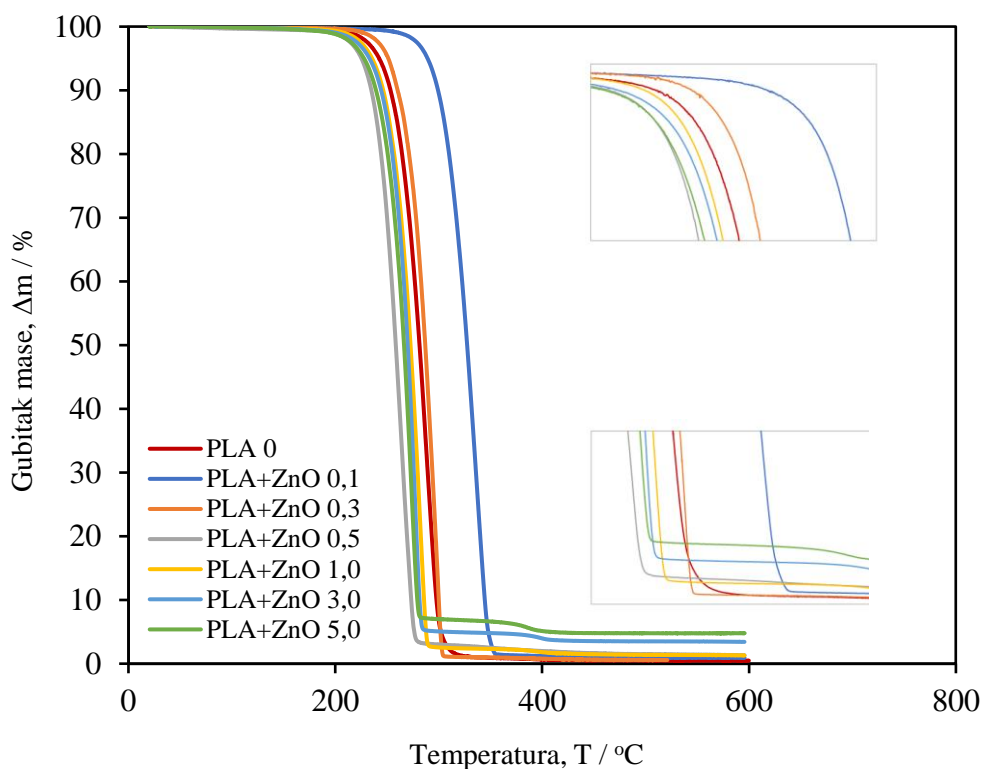
Usporedne TG i DTG krivulje ishodnog PLA i PLA/n-ZnO kompozita prikazane su na slikama 27 i 28. Vrijednosti temperature početka ( $T_{poč}$ ) i kraja ( $T_{kraj}$ ) razgradnje, ostatka na 600 °C ( $R$ ) i temperature na kojima je zabilježen gubitak mase od 5%, 50% i 95% ( $T_5$ ,  $T_{50}$ ,  $T_{95}$ ) očitane iz TG krivulja te maksimumi derivacijskog pika koji odgovaraju temperaturi maksimalne brzine razgradnje ( $T_{max}$ ) očitani iz DTG krivulja dane su u tablici 9.

Na slici 26, vidljivo je da se PLA matrica razgrađuje u jednom stupnju u relativno uskom području temperatura od 235 °C do 301 °C ( $\Delta T = 66^\circ\text{C}$ ). Vrijednost temperature maksimalne brzine razgradnje očitana s DTG krivulje iznosi 288,0 °C.



**Slika 26.** TG i DTG krivulja ishodne polimerne matrice PLA

Iz usporednih TG krivulja PLA matrice i PLA/n-ZnO kompozita s različitim udjelom punila vidljivo je da se svi kompoziti razgrađuju u jednom stupnju u uskom području temperatura, slika 27., tablica 9.

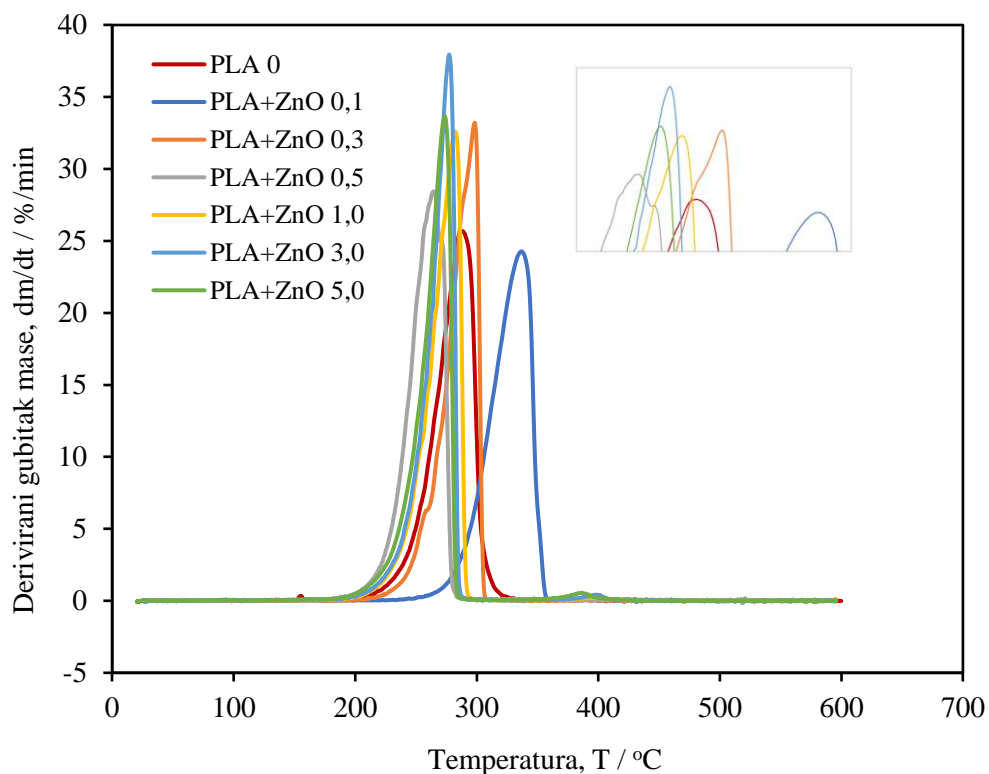


**Slika 27.** Usporedne TG krivulje PLA matrice i PLA/n-ZnO nanokompozita s različitim udjelom punila

Dodatkom 0,1 i 0,3 % nanočestica ZnO početak i kraj razgradnje pomiče se prema višoj temperaturi u odnosu na ishodnu PLA matricu, dok se daljnjim porastom količine punila (0,5; 1 i 3%) početak i kraj razgradnje pomiču prema nižim temperaturama, slika 27.

Znatan pomak toplinske razgradnje prema višoj temperaturi vidljiv je kod kompozita s vrlo malom količinom punila od 0,1%, što ukazuje na dobru raspodijeljenost nanočestica i posljedično značajne interakcije s PLA matricom. Dodatak veće količine nanočestica (0,5-5%) rezultira postupnim smanjenjem toplinske postojanosti, što je posljedica nastajanja agregata nanočestica i time slabijim interakcijama na međupovršini PLA/-ZnO.

Znatan pomak temperature maksimalne brzine razgradnje,  $T_{max}$  kompozita s manjim udjelom nanočestica, od 235,7°C za PLA matricu na 291,1 °C za kompozit PLA/n-ZnO 0,1 i 249,2 °C za kompozit PLA/n-ZnO 0,1 jasno ukazuje na porast toplinske postojanosti. Za ostale kompozite vrijednosti temperature maksimalne brzine razgradnje,  $T_{max}$  pomiču se na nešto niže temperature u odnosu na PLA matricu.



**Slika 28.** Usporedne DTG krivulje PLA matrice i PLA/n-ZnO kompozita s različitim udjelom punila

**Tablica 9.** Rezultati TGA analize PLA/n-ZnO kompozita

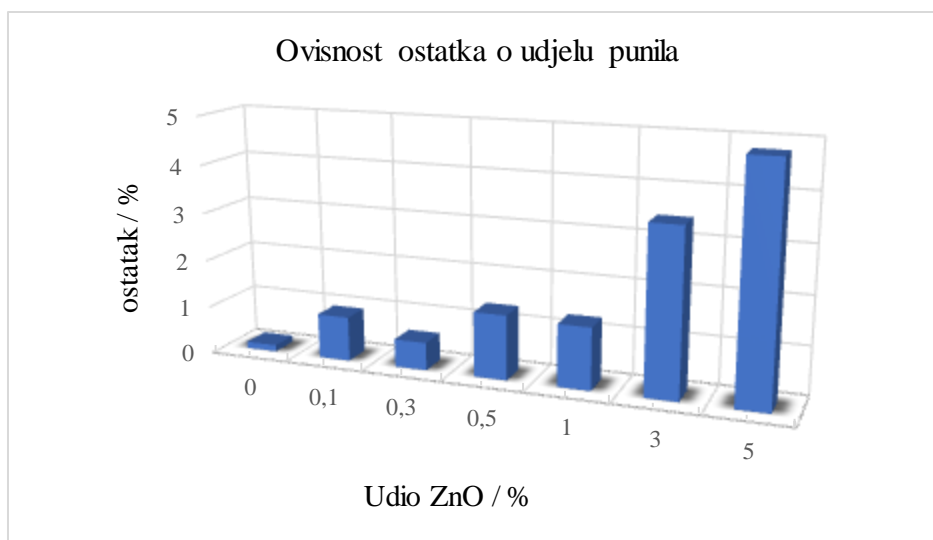
Kompozit	TG						DTG
	$T_{poč}$ /°C	$T_{kraj}$ /°C	$T_5$ /°C	$T_{50}$ /°C	$T_{95}$ /°C	$R$ / %	$T_{max}$ /°C
<b>PLA-0</b>	235,7	301,1	242,2	281,4	302,1	0,135	288,0
<b>PLA/n-ZnO 0,1</b>	291,1	347,9	289,1	327,4	347,9	0,928	337,4
<b>PLA/n-ZnO 0,3</b>	249,2	302,6	251,2	286,9	301,6	0,580	298,3
<b>PLA/n-ZnO 0,5</b>	228,1	275,6	225,3	258,5	376,4	1,341	264,5
<b>PLA/n-ZnO 1,0</b>	238,9	287,9	235,5	272,7	287,8	1,286	282,8
<b>PLA/n-ZnO 3,0</b>	240,3	282,3	233,0	269,9	309,4	3,430	277,3
<b>PLA/n-ZnO 5,0</b>	228,7	280,2	227,7	266,4	407,6	4,796	273,7

$T_{poč}$ - temperatura početka razgradnje;  $T_{kraj}$ -temperatura kraja razgradnje;  $T_5$  - temperatura kod 5 % gubitka mase;  $T_{50}$ - temperatura kod 50% gubitka mase;  $T_{95}$  - temperatura kod 95 % gubitka mase  $T_{max}$  - temperatura maksimalne brzine razgradnje,  $R$ -ostatak nakon razgradnje

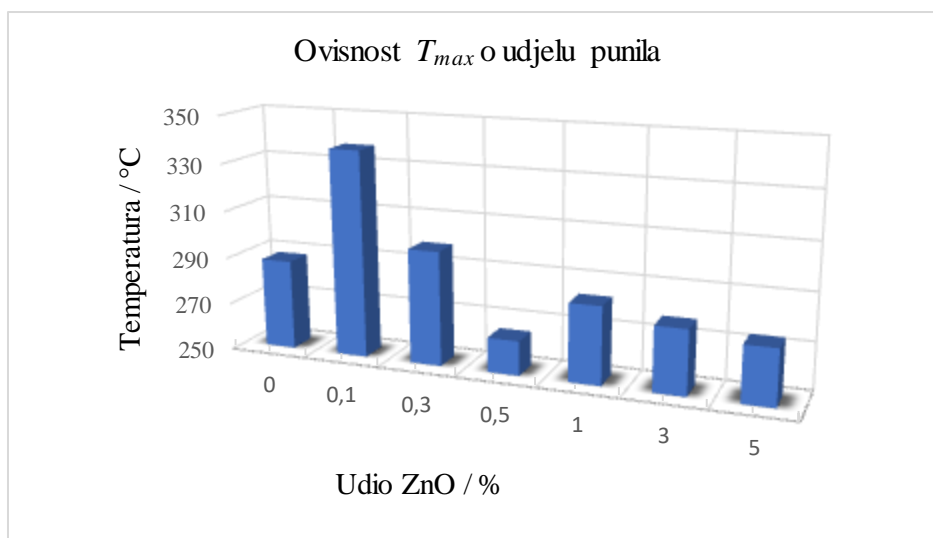


Za bolju analizu utjecaja količine n-ZnO promatrane su karakteristične vrijednosti temperatura i vrijednosti temperatura kod 5%,  $T_5$ , 50%,  $T_{50}$  i 95%,  $T_{95}$  gubitka mase u ovisnosti o udjelu punila, što je prikazano na slikama 29 – 33.

Vidljivo je da se ostatak nakon razgradnje do 600 °C povećava u skladu s porastom količine punila, slika 29.



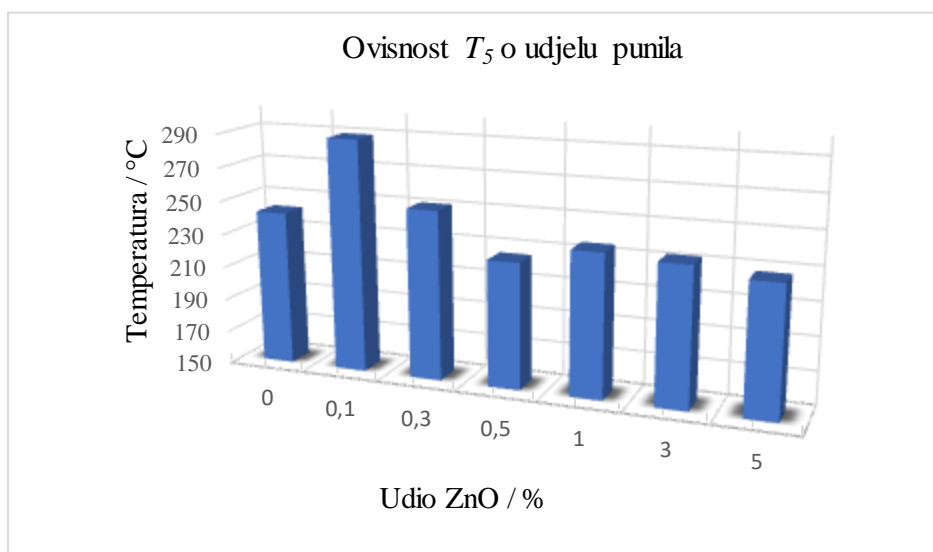
**Slika 29.** Ovisnosti ostatka nakon razgradnje o udjelu punila



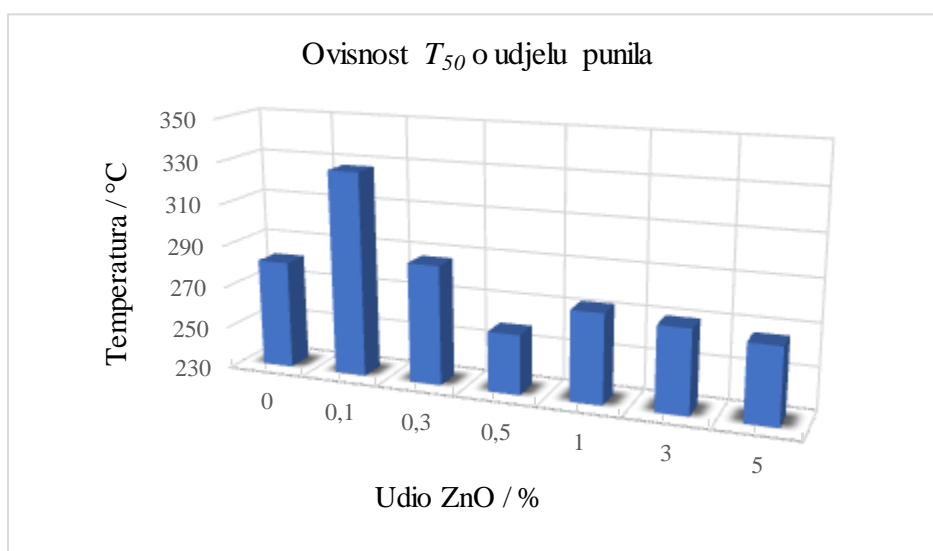
**Slika 30.** Ovisnost temperature maksimalne brzine razgradnje o udjelu punila

Iz ovisnosti  $T_{max}$  o udjelu punila, slika 30, jasno je vidljivo da je temperatura maksimalne brzine razgradnje najviša za kompozit PLA/n-ZnO s 0,1% i kompozit s 0,3% n-ZnO u odnosu na PLA matricu dok se daljnjim porastom količine punila smanjuje.

Kao temperatura početka razgradnje nanokompozita,  $T_5$  određena je temperatura pri 5%-tnom gubitku mase, slika 31. Vidljivo je da se temperatura početka razgradnje znatno povećava dodatkom 0,1% n-ZnO a potom je porast manje značajan za 0,3% n-ZnO. Daljnjim porastom količine n-ZnO temperatura početka razgradnje smanjuje se u odnosu na ishodnu PLA matricu. Može se zaključiti da se dodatkom manje količine n-ZnO od 0,1% poboljšala toplinska stabilnost PLA dok se dodatkom većih količina smanjila.

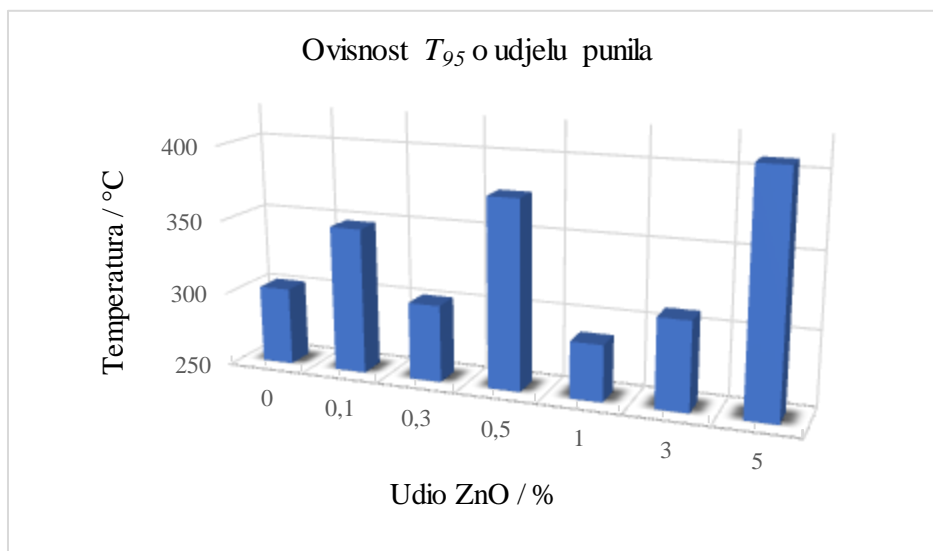


*Slika 31. Ovisnost temperature kod 5 % gubitka mase o udjelu punila*



*Slika 32. Ovisnost temperature kod 50 % gubitka mase o udjelu punila*

Kao temperatura kod koje se uzorak razgradi 50%,  $T_{50}$  određena je temperatura pri 50%-tnom gubitku mase, slika 32. Vidljivo je da se  $T_{50}$  također znatno povećava dodatkom 0,1% n-ZnO a potom je porast manje značajno za 0,3% n-ZnO. Daljnjim porastom količine n-ZnO  $T_{50}$  se smanjuje u odnosu na ishodnu PLA matricu.



**Slika 33.** Ovisnost temperature kod 95 % gubitka mase o udjelu punila

Kao temperatura kraja razgradnje uzeta je temperatura,  $T_{95}$  određena pri 95%-tnom gubitku mase, slika 33. Vidljivo je da se  $T_{95}$  povećava dodatkom 0,1%, zatim dodatkom 0,5% i 5% n-ZnO. Porast temperature razgradnje kompozita s 0,1 % posljedica je znatnih interakcija i povećanja toplinske postojanosti PLA, dok se porast temperature kraja razgradnje nanokompozita s većim udjelom n-ZnO može pripisati razgradnji nanočestica, obzirom da su ostale karakteristične temperature znatno niže.

## 5. ZAKLJUČAK

- Mjerenjem kontaktnog kuta PLA matrice i n-ZnO utvrđena je visoka hidrofilnost n-ZnO i nešto manja hidrofilnost PLA matrice.
- Proračunate vrijednosti slobodne površinske energije primjenom Owens-Wendt i Wu modela pokazuju da n-ZnO ima veću aktivnost površine, veću vrijednost disperzijske i polarne komponente u odnosu na PLA.
- PLA matrica i n-ZnO punilo imaju slične vrijednosti indeksa polarnosti
- Proračun parametara adhezije ukazuje na znatne interakcije na međupovršini PLA/n-ZnO. Zadovoljeni su uvjeti maksimalnog rada i pozitivnog koeficijenta razlijevanja.
- Dodatak manje količine nanočestica n-ZnO, 0,1%, doprinosi ojačanju PLA matrice dok veća količina nanočestica vodi do oslabljenja strukture PLA matrice. Razlike su posljedica jakih interakcija PLA s dobro raspodijeljenim nanočesticama i slabijih interakcija s nastalim agregatima nanočestica.
- DSC analiza omogućila je uvid u promjene faznih prijelaza materijala. Dodatak manjeg udjela nanočestica, 0,1%, rezultira pomakom staklišta prema višoj temperaturi dok se daljnjim povećanjem količine nanočestica staklišta smanjuje. Razlike su posljedica jakih interakcija PLA s dobro raspodijeljenim nanočesticama i slabijih interakcija s nastalim agregatima nanočestica.
- n-ZnO sprječava kristalizaciju i usporava kristalizaciju polilaktida što rezultira pomakom temperature hladne kristalizacije prema višim vrijednostima i temperature kristalizacije prema nižim temperaturama.
- Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da manji udio nanočestica doprinosi porastu toplinske postojanosti PLA dok se s većim udjelom nanočestica toplinska postojanost smanjuje.

## 6. LITERATURA

1. Badrov A., Priprava i karakterizacija PLA kompozita s grafitnim punilima, završni rad, FKIT, Zagreb, 2015.
2. Asture A., Rawat, Srivastava C., Investigation of properties and applications of ZnO polymer nanocomposites, *Polym. Bull*, 2023., 3507-3545.
3. Šercer M., Nanokompoziti i nanotehnika, Katedra za preradu polimera, FSB, Zagreb, 2011.
4. Kovačić, T., Andričić, B., Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010., 37-43
5. Lavania, S., Mehta, J., Bhardwaj, P., Tripathi, A., Gupta, N., & Gupta, P. Biocomposites: Prospects and Manifold Applications for Human and Environmental Sustainability. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 12 037002 (2023)
6. Long, J., Zhang, J., Biodegradable and biobased polymers, *Applied plastics engineering handbook*, 2017., 127-143
7. <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-pla> , (pristup 02. svibanj, 2023.)
8. Saviol Lopes, M., Jardini A. L., Maciel Filho R., "Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications." *Procedia Engineering* 42, 1402-1413, 2012.
9. Širanović, R., *Svojstva i primjena biorazgradivog polimera PLA*, završni rad, FSB, 2015.
10. Mrkonjić, N., Martinko, G., Govorčin Bajsić, E., Slivac, I., Špada, V., & Holjevac Grgurić, T. (2020). Priprava i karakterizacija biokompozita na osnovi polilaktida (PLA) i bakterijske nanoceluloze (BNC). *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 69(5-6 (posebno izdanje)), 295-302. (2020.)]
11. Hamad, K., Kaseem, M., Yang, H. W., Deri, F., & Ko, Y. G., Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express polymer letters*, 9(5) 2015.
12. Rajič M., Polimerni nanokompoziti, seminarski rad, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2014.
13. Midenjak, A., Metode sinteze i karakterizacije ZnO nanostruktura za biomedicinsku primjenu, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.
14. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=11896> pristup (7.3.2023.)

15. Ganguly, R., "Nanoparticles as modulators of oxidative stress", *Nanotechnology in modern animal biotechnology*, 2019., 29-35]
16. Požar, H., *Lakovi i boje*, Tehnička enciklopedija, 7. svezak, Grafički zavod Hrvatske, 1987.
17. Leskovic, M., *Fenomeni površina i međupovršina*, predavanje iz kolegija Inženjerstvo površina, FKIT, Zagreb, akademska godina 2020./2021.
18. Leskovic M., *Karakterizacija površine, mehanička svojstva i mikroskopija*, predavanje iz kolegija Karakterizacija materijala, FKIT, akademska godina 2019./2020.
19. Mužina, K., *BW kao kompatibilizator PCL/PLA mješavina*, Diplomski rad, FKIT, 2016.
20. <https://castingpoint.simet.hr/uredjaj/univerzalna-kidalica/> (pristup 27. lipanj, 2023.)
21. Govorčin Bajsić, E., *Polimerne mješavine (interna skripta)*, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2012.]
22. Govorčin Bajsić, E., *Predavanja iz kolegija Karakterizacija materijala*, FKIT, Zagreb, 2020.
23. Čondrić, A., *Priprema i karakterizacija PE/PCL mješavina*, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015.]
24. Šuman, M., *Toplinske analize polimernih materijala*, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2015.