

Toplinska i morfološka svojstva mješavina linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) s polilaktidom (PLA)

Mandić, Ana Maria

Undergraduate thesis / Završni 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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:893524>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Maria Mandić

TOPLINSKA I MORFOLOŠKA SVOJSTVA MJEŠAVINA
LINEARNOG POLIETILENA NISKE GUSTOĆE (LLDPE) S
POLILAKTIDOM (PLA)

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr.sc. Emi Govorčin Bajsić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr.sc. Emi Govorčin Bajsić
izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić
prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja **Ana Maria Mandić**

Predala je izrađen završni rad dana: 18. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Veljko Filipan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 21. rujna 2023.

Sažetak

Plastika je u današnje vrijeme jedan od najkorištenijih materijala i gotovo da ne možemo zamisliti svakodnevnicu bez proizvoda napravljenih od nje. Masovna uporaba plastičnih proizvoda dovela je do velike akumulacije tih proizvoda u prirodi, koji se ne mogu razgraditi te time negativno utječu na biljni i životinjski svijet, također i narušavaju izgled okoliša. Budući da sintetski polimeri nisu razgradljivi proizvođači polimernih materijala trebaju zamijeniti nerazgradljive polimere s ekološki prihvatljivim i biorazgradljivim polimernim materijalima koji se razgrađuju u kraćem vremenu. Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) ima široku primjenu kao ambalažni materijal zbog njegovih dobrih mehaničkih svojstava. Međutim nedostatak je njegova nemogućnost biorazgradnje. Koriste se različite alternative kako bi se smanjio učinak LLDPE-a na okoliš, npr. miješanje termoplastičnog polimera s biorazgradljivim polimerima. PLA je biorazgradljivi polimer koji se može koristiti kao potencijalna zamjena za termoplastične polimere. Međutim njegova lomljivost (krtoš) na sobnoj temperaturi predstavlja jedan od glavnih nedostataka za njegovu primjenu.

Cilj ovoga rada bio je pripremiti mješavine LLDPE/PLA u omjerima 85/15 , 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50 mas % u Brabender gnjetilici.

Pripremljene mješavine karakterizirane su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA), u cilju praćenja toplinskih svojstava i toplinske stabilnosti.

Ključne riječi: LLDPE, PLA, polimerne mješavine, DSC, TGA, biorazgradnja

Abstract

Plastic is nowadays one of the most widely used materials, and it's hard to imagine daily life without products made from it. The mass use of plastic products has led to a significant accumulation of these items in nature, which cannot decompose and therefore negatively interfere with the plant and animal world, also disrupting the appearance of the environment. The non-degradable nature of the synthetic polymers have forced the industries seek out other eco-friendly and biodegradable polymeric materials which are being utilized for a shorter time interval. Linear low-density polyethylene (LLDPE) are well-known because of their excellent mechanical properties they are used for the packaging industries. The lack of LLDPE is due to its inability to be biodegrade. Various alternatives are being utilized to reduce the effect of LLDPE on the environment e.g. blending of thermoplastic polymer with a biodegradable polymers. Poly(lactic) acid (PLA) is a biodegradable polymer that has attracted interest as a potential substitute for some thermoplastic polymers. However, its advanced brittleness at room temperature represents one of the major drawbacks for its general use. The aim of this study is to prepare a blend of LLDPE/PLA in ratios of 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50 wt. % using a Brabender mixer. Thermal properties were analyzed using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis.

Keywords: LLDPE, PLA, polymer blends, DSC, TGA, biodegradation

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 OPĆENITO O BIORAZGRADNJI	2
2.2. OPĆENITO O POLIMERIMA	3
2.2.1. Polimeri prema porijeklu	3
2.2.1. Polimeri prema strukturnoj građi	3
2.2.1. Polimeri prema primjenskim svojstvima	4
2.2.2 Svojstva polimera	4
2.2.3. Primjena polimera	6
2.2.4. Utjecaj polimera na okoliš	6
2.3. LLDPE – linearni polietilen niske gustoće	7
2.4. PLA – polilaktid	8
2.5. POLIMERNE MJEŠAVINE	10
2.5.1. Definicija polimernih mješavina	10
2.5.2. Tipovi polimernih mješavina	11
2.5.3. Procesi pripreve polimernih mješavina	11
2.7 KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MJEŠAVINA	13
2.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	13
2.7.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Korišteni materijali	17
3.2. Priprava LLDPE/PLA mješavine	17
3.3. Karakterizacija	19
3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	19
3.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije	21
4.2 Rezultati termogravimetrijske analize	26
5. ZAKLJUČAK	311
6. POPIS SIMBOLA	332
7. LITERATURA	33

1. UVOD

Polimeri su najčešće korišteni materijali koji se nalaze u gotovo svakoj sferi našeg života. Do danas je važnost polimera porasla zbog njihove primjene u različitim domenama znanosti, tehnologije i industrije. Prema području primjene dijele se na: plastiku, vlakna, gume, premazi (boje i lakovi), ljepila te spužve. Popis proizvoda napravljenih od polimernih materijala je brojnan. Oni se dobivaju preradom polimera uz dodatak različitih aditiva. Najčešće se koriste sintetski polimeri kao npr.: polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(vinil klorid) (PVC), poli(etilen tereftalat) (PET), stiren-akrilonitril (SAN), polistiren (PS) itd... Navedeni polimeri su nerazgradljivi, a povećanom proizvodnjom proizvoda napravljenih od tih polimera, rastu i količine otpada, a uz to dolazi i problem zbrinjavanja nastalog otpada. Stoga se nastoji koristiti polimere koji su biorazgradljivi, odnosno da se pod utjecajem mikroorganizama (bakterije, gljivice) razlažu na niskomolekulske spojeve, u relativno kratkom vremenu. Biorazgradljive polimere dobivamo iz prirode - biosintezom (prirodna guma, celuloza, svila, smole, hitin, kolagen...), iz monomera nastalih biosintezom u prirodi (polilaktidna kiselina (PLA), polihidroksi alkanoti...) te iz monomera dobivenih iz nafte (poli(vinil alkohol) (PVA), kaprolakton (PCL)). [1]

Miješanjem dvaju ili više polimera dobivamo polimerne mješavine u cilju poboljšanja svojstva, a to podrazumijeva: poboljšanje mehaničkih svojstava, smanjenje cijene proizvodnje, razvoj željenih svojstava, prilagodbu na zahtjeve kupaca, mogućnost recikliranja, povećanje biorazgradljivost i sl. [2]

Cilj ovog rada je pripremiti LLDPE/PLA mješavine različitog udjela umješavanjem u Brabender gnjetilici te ispitati njihova toplinska svojstva.

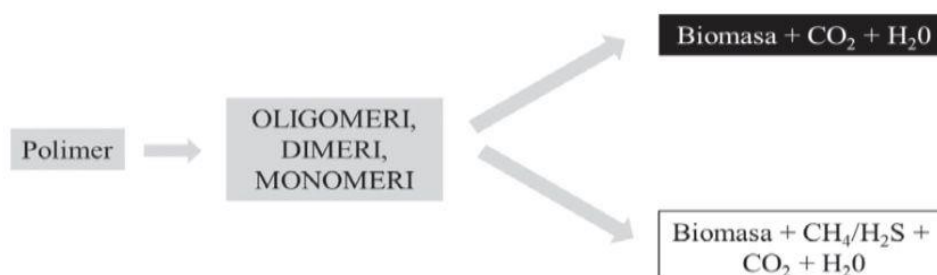
2. TEORIJSKI DIO

2.1 OPĆENITO O BIORAZGRADNJI

Biorazgradnja podrazumijeva transformaciju organskih tvari u nove spojeve biokemijskim putem ili djelovanjem mikroorganizama kao što su bakterije, alge i gljivice. Prirodni polimeri (proteini, polisaharidi, nukleinska kiselina itd...) razgrađuju se oksidacijom i hidrolizom. Biorazgradljivi polimeri razgrađuju se u biomasu, ugljikov dioksid i metan. Postoje aerobna biorazgradnja (prisutnost kisika), pri čemu se stvara ugljikov dioksid i anaerobna biorazgradnja (odsutnost kisika), u kojoj uz ugljikov dioksid nastaju metan ili sumporovodik i sl. (slika 1). Ovisno o kojoj se biorazgradnji radi, razlikuju se krajnji produkti mineralizacije. Kod transformacije biorazgradljivih materijala ili biomase nastaju plinovi (ugljikov dioksid, metan, dušikovi spojevi), voda, soli, minerali i ostatak biomase i taj proces se naziva mineralizacija. Ona je kompletna kada se sav biorazgradljivi materijal ili biomasa potroše i kada se sav ugljik prevede u ugljikov dioksid.

Na samu razgradnju utječu npr., toplina, sunčeva svjetlost, mehanička naprezanja, kisik, voda, enzimi i sl. Biorazgradnja je bitna za zaštitu okoliša te zbrinjavanje polimernih materijala –kompostiranje. U određenom vremenu svaki biorazgradljivi materijal postaje kompost u okolišu, a neki samo u kontroliranim uvjetima (kompostanama).

Mjerenjem količine oslobođenog ugljikovog dioksida određuje se brzina razgradnje te se dobiveni podatak uspoređuje s literaturnim podacima. Različitim pomoćnim tvarima može se utjecati na brzinu razgradnje. Treba uzeti u obzir da, osim okolišnih uvjeta, veliki utjecaj na biorazgradnju polimera ima njihov sastav i struktura. U mnogim slučajevima radi se o mješavini različitih polimera. Postoje nekoliko vrsta normi za ispitivanja biorazgradljivosti polimera (prema ISO normi). [3]



Slika 1. Shema aerobne i neaerobne razgradnje [3]

2.2. OPĆENITO O POLIMERIMA

Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa u rasponu od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Naziv polimer grčkog je porijekla -poli – mnogo, meros – dio. Makromolekule su lanci koji se sastoje od monomera. Osim toga, polimeri su osnovni građevni elementi plastike.

Polimeri se mogu podijeliti prema : porijeklu, strukturalnoj građi te primjenskim svojstvima.

2.2.1. Polimeri prema porijeklu

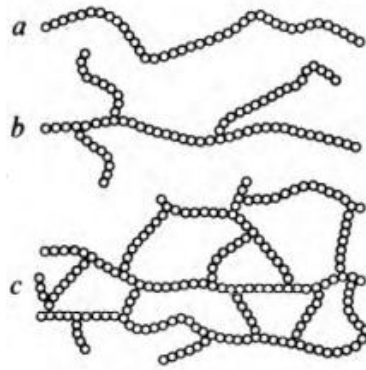
Polimere prema porijeklu djelimo na prirodne i sintetske. Prirodni polimeri nastaju biosintezom u prirodi gdje se prikupljaju i potom se prerađuju u polimerni materijal ili se sintetiziraju iz monomera prirodnog porijekla (Polilaktidna kiselina (PLA), Polihidroksi alkanoat (PHA), Polihidroksi butirat (PHB)).

Neki prirodni polimeri ne upotrebljavaju se kao materijali (polisaharidi, enzimi, proteini), ali se ubrajaju u makromolekule pa onda i u polimere. Od prirodnih polimera, kao materijali upotrebljavaju se prirodna koža, svila, škrob, celuloza i celulozni derivati, hitin te prirodna guma.

Sintetski polimeri se najčešće sintetiziraju iz nezasićenih spojeva. Javljaju se u čvrstom agregatnom stanju ili tekućem, zbog vrlo jakih međumolekulskih interakcija među atomima i atomskim skupinama. Reakcije nastajanja polimera mogu se odvijati različitim mehanizmima, no općenito se sve reakcije dobivanja zajedno zovu reakcije polimerizacije. Razlikuju se sintetski polimeri organskog i anorganskog podrijetla.

2.2.1. Polimeri prema strukturalnoj građi

Polimere prema strukturalnoj građi djelimo na: homopolimere - sastoji se od jedne vrste monomera, kopolimer - sastoji se od dvije ili više vrsta monomera, a oni mogu biti linearani razgranati te umreženi (slika 2). [4]



Slika 2. izgled homopolimera a) linearni, b) razgranati, c) umreženi

2.2.1. Polimeri prema primjenskim svojstvima

Polimeri se prema primjenskim svojstvima dijele na poliplaste (plastični materijali), plastomere (termoplastične mase), duromere (termoreaktivne plastične mase), elastomere (gume), vlakna, premaze, ljepila, veziva; funkcionalne polimere (katalizatori, ionski izmjenjivači, membrane, elektrovodljive senzore, monitore) i sl. [5]

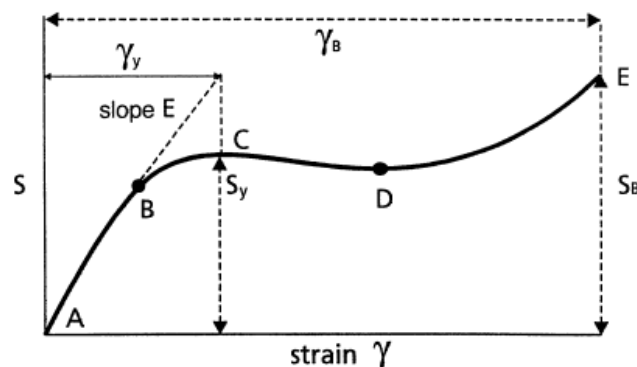
2.2.2 Svojstva polimera

Svojstva polimera primarno ovise o jakosti međumolekulskih sila unutar polimera, strukturi i veličini polimera. Specifičnost pojedinih polimera je određeni stupanj kristalnosti. Unutar polimera potpuna kristalnost nikad nije postignuta jer amorfna faza uvijek interferira, stoga se često koristi pojam semi – kristalno te karakterizacija polimera sa stupnjem kristalizacije, definiran kao postotak kristalne faze unutar ukupne mase. Prijelaz iz kristalne (čvrste) u amorfnu tekuću fazu definiran je temperaturom taljenja (T_m), taj prijelaz nikad nije oštra točka, već neko određeno temperaturno područje - ovisno o raspodjeli molekulskih masa i stupnju kristalnosti. Temperatura taljenja povećava se s povećanjem molekulske mase te ukazuje na pokretljivost lanaca, prisutnost intermolekularnih veza i bočnih skupina na lancu. Kod amornih polimera nema tog primarnog prijelaza, a samim time nema temperature taljenja (T_m). Pri vrlo niskim temperaturama poprimaju staklasto stanje, a prilikom zagrijavanja omekšavaju. Amorfna faza prolazi sekundarni prijelaz, staklasti prijelaz (T_g). Iznad T_m pojavljuje se amorfna tekuća faza, dok se ispod T_m pojavljuje semi - kristalna kruta faza. Iznad T_g , amorfna faza pokazuje visoku mobilnost što dovodi do visoke elastičnosti i

deformacija. S druge strane, ispod T_g polimeri se ponašaju kao krutine, a često su krti (slični staklu) te imaju smanjenu sposobnost da se odupru učinku udarca.

Polimerni materijali pokazuju svojstva tekuće i čvrste faze tkz. viskoelastičnost, kombinacija viskoznog ponašanja tekućina i elastičnost krutina. Tijekom oblikovanja i obrade, polimere se podvrgava tečenju taljevine (plastično stanje). Dugi lanci (koji nisu umreženi) mogu kliziti i teći kao bilo koja druga tekućina - kada je u otopini ili u stanju koje dopušta kretanje (iznad T_g -a, u slučaju amornog polimera, ili iznad T_m za kristalni polimer). U usporedbi s jednostavnim tekućinama, polimeri su kompleksniji i imaju izrazito visoku viskoznost i posebne karakteristike protoka, koja se naziva "ne-Newtonovom", a to znači da viskoznost nije konstantna, već varia ovisno o uvjetima tečenja.

Također je važno napomenuti mehanička svojstva polimera, koja se ispituju mjerenjima naprezanje – deformacija. Bitni parametri vidljivi su iz slike 3. [6]



Slika 3. krivulja naprezanje (S) – deformacija (Y)

prekidna vlačna čvrstoća (S_B); prekidno istežanje (γ_B); modul krutost/elastičnost (E); točka tečenja (S_y) i istežanje pri tečenju (γ_y); energija loma (mjera žilavosti).

Uz mehanička svojstva, bitna su : optička, električna i kemijska svojstva.

Kod optičkih svojstava najbitnije je prozirnost, pogotovo ako polimer primijenjujemo kao zamjenu za staklo.

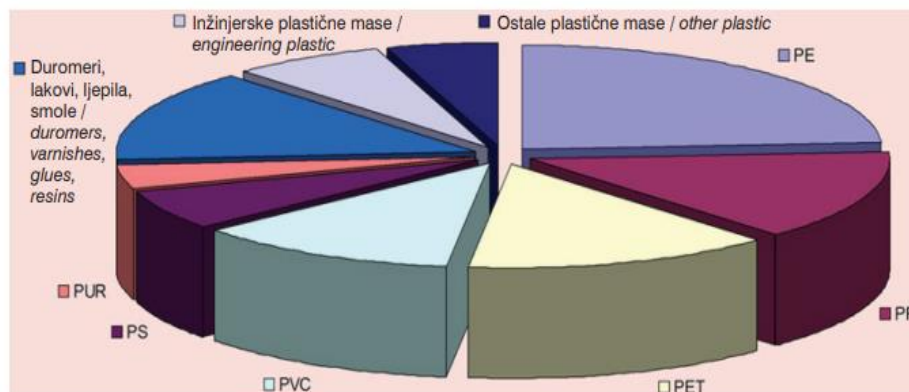
Budući da su polimeri kovalentno vezani, oni su, u načelu, električni izolatori, zbog nepostojanja slobodnih i pokretnih elektrona ili iona. Parametar koji predstavlja specifični volumni otpor (inverzna vodljivost) definira se kao električni otpor. Zbog toga su polimeri od

velike važnosti u primjeni - električne ili telekomunikacijske izolacije kabela, električnih komponenti, električnih uređaja i pribora, radar i elektronika.

Polimeri su također široko primjenjivi jer prikazuju inertnost prema brojnim kemikalijama (voda, kiseline, baze te organska otapala) i otpornost prema atmosferskim učincima. Termoplasti imaju tendenciju otapanja u organskim otapalima, a topljivost drastično pada s porastom dužine lanca. Za termosete se ne može očekivati topljivost, ali polimer omekšava kao rezultat bubrenja u odgovarajućim otapalima, a ono se smanjuje pri povećanju stupnja umreženosti polimera.

2.2.3. Primjena polimera

Polimerni materijali se ubrajaju u najvažnije tehničke materijale današnjice. Osim što služe kao zamjena za uobičajene materijale poput stakla, metala, drveta ili keramike, njihov nagli razvoj u 20. stoljeću ubrzao je i napredak mnogih drugih područja ljudske djelatnosti (slika 4). Primjena polimernih materijala prisutna je danas u brodogradnji, elektroindustriji, transportu te u području proizvodnje roba široke potrošnje [7]



Slika 4. Udjeli korištenih polimera u svijetu 2002. godine [7]

2.2.4. Utjecaj polimera na okoliš

Gotovo da nema proizvoda, bilo da se radi o hrani ili tekućini, a da do potrošača ne dolazi u plastici. Za „jednokratne“ proizvode kao npr; vrećice i razna ambalaža, smatra se, da treba smanjiti uporabu polimernih materijala te naći neke alternative. Pogotovo ako se uzme u obzir da se koriste većinom neobnovljivi izvori energije (nafta, zemni plin i ugljen) za njihovu

proizvodnju, a takvi polimerni materijali gotovo da se ne razgrađuju odnosno, imaju veliku otpornost na atmosferske uvjete. Često ti proizvodi završe u prirodi i interferiraju sa biljnim i životinjskim svijetom, naravno ne u pozitivnom smislu. Upravo se iz tih razloga brojni napori usmjeravaju na razvoj razgradljivih polimera, prije svega plastike, posebice za ambalažu i proizvode namijenjene jednokratnoj uporabi [8]. Primjer te interferencije plastike s životinjskim svijetom je u morima, (npr. kornjače zamijene plastične vrećice s meduzama te ih pojedu (slika 5). Morske ptice, kitovi, dupini i druge morske životinje često se pojave mrtve s želucima punim plastike ili se uhvate u napuštene plastične ribarske mreže. Ništa manje nije niti među kopnenim životinjama. [9]

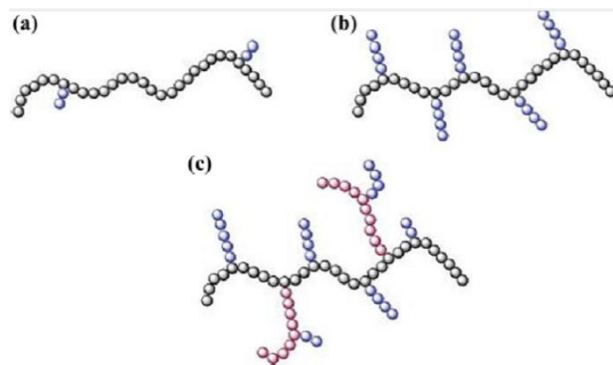


Slika 5. Utjecaj plastike na morske životinje [9]

2.3. LLDPE – linearni polietilen niske gustoće

Polietilen (PE) je poliolefin, jedan od najkorištenijih termoplasta u industriji. Koristi se za proizvodnju 70% plastike na tržištu. Njegova primjena povećava se iz dana u dan u industriji jer je proizvodnja jeftina i nije veliki utrošak energije za proizvodnju. Svakodnevno zamjenjuju metalne komponente jer imaju prihvatljiva mehanička svojstva, nisku gustoću i otporni su na koroziju. Međutim svojstva polietilena poboljšavaju se i prilagođavaju primjeni odnosno, krajnjem proizvodu, tako što se pomiješaju s organskim ili anorganskim materijalima time stvarajući polimernu mješavinu. PE se na razne načine može pripremiti ovisno o sintezi, tipu reaktora, temperaturi i sl. . Promjenom tih parametara osnova materijala može se promijeniti i prilagoditi ovisno o grani industrije u kojoj će se koristiti.

Polietileni se razlikuju po duljini lanaca i razgranatosti. Razlikujemo tri tipa PE: LDPE (polietilen niske gustoće), LLDPE (linearni polietilen niske gustoće) i HDPE (polietilen visoke gustoće) kako je prikazano na slici 6.



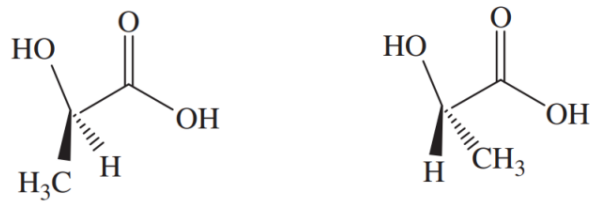
Slika 6. Strukture a) HDPE, b) LLDPE i c) LDPE.

Iz slike 6. vidljivo je da LDPE ima veliku razgranatost, a zbog toga i malu kristalnost i gustoću, to je korisno za proizvode koji trebaju biti fleksibilni i mekani; LLDPE ima visoko kratkolančanu razgranatost. Iako LDPE i LLDPE imaju sličnu gustoću, LLDPE pokazuje bolju otpornost na udarce. Treća vrsta PE je HDPE, njegova velika gustoća proizlazi iz velike kristalnosti, koja osigurava veća krutost, što ga čini prikladnim u primjeni za čvrsta pakiranja. [10]

LLDPE je kopolimer etilena i α -olefina kao npr., but-1-en, heks-1-en i okt-1-en. Njegova su svojstva pod utjecajem stupnja i distribucije grananja kratkih lanaca zbog ugradnje α -olefina u polimerni lanc [11]. LLDPE se može sintetizirati Ziegler-Natta katalizom ili metalocenskom katalizom [12]. LLDPE ima kraće lance od LDPE, a iz toga proizlazi bolja otpornost na pucanje i trganje. Najčešće se zbog toga koristi za proizvodnju filmova [13].

2.4. PLA – polilaktid

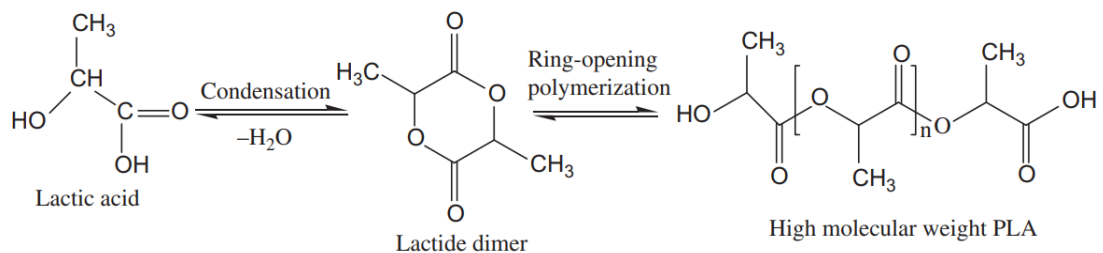
Polimeri na osnovi mliječne (laktidne) kiseline su termoplasti koji se nazivaju polilaktidima (PLA). PLA proizvodi se polimerizacijom otvranjem prstena ili kondenzacijskom polimerizacijom monomera mliječne kiseline. Mliječna kiselina ili 2-hidroksipropanska kiselina, dobiva se iz laktoze, koja je disaharid (šećer) koji se nalazi u mlijeku. Proces proizvodnje laktidne kiseline uključuje fermentaciju laktoze putem mikroorganizama, najčešće bakterija roda *Lactobacillus*.



Slika 7. Stereoizomeri laktidne kiseline (D-laktidna kiselina i L-laktidna kiselina) [14]

Mliječna kiselina je najraširenija karboksilna kiselina u prirodi. Ima hidroksilnu skupinu u susjedstvu karboksilne skupine, što je čini alfa hidroksi kiselinom (AHA), također je kiralna te ima dva optička izomera; D-(-)mliječnu kiselinu ili (R)-mliječnu kiselinu i L-(+)mliječnu kiselinu ili (S)-mliječnu kiselinu, oni su prikazani na slici 7. . L-(+)mliječnu kiselinu pronalazi se u prirodi, a D-(-)mliječnu kiselinu proizvode mikroorganizmi ili se dobiva racemizacijom.

Proces polimerizacijske kondenzacije započinje od mliječne kiseline, koja se oligomerizira i katalitički dimerizira, kako bi se dobio ciklički monomer mliječne kiseline (slika 8). Polilaktid visoke molekulske mase dobiva se iz tog cikličkog monomera polimerizacijom otvaranjem prstena. Katalizatori koji se koriste su aluminij i kositrovi alkoksidi. Ovaj način proizvodnje PLA je efikasan jer se ne proizvodi voda i postiže se širok raspon molekulskih masa. [14]



Slika 8. Reakcija polimerizacije mliječne kiseline [14]

Uslijed kiralnosti monomera postoje tri diastereoizomera: L-mliječna kiselina , D-mliječna kiselina i meso-mliječna kiselina. Među raznim polilaktidima, optički čisti polilaktidi, poli(L-laktid) (PLLA) i poli(D-laktid) (PDLA), su kristalni polimeri s talištem oko 180°C.[15]

Ataktički polimer, poli-(DL-laktid) ima amorfnu strukturu s temperaturom staklastog prijelaza od 50–57°C. [16]. Svojstva polilaktida u velikoj mjeri variraju ovisno o distribuciji tih dvaju izomera i molekulskoj masi polimera.

PLA je krut materijal s visokim Youngovim modulom i niskom vrijednosti prekidnog istezanja (5%). T_m i T_g od PLA znatno su niža od PET ili PS, a to znači da ima bolja toplinska svojstva, odnosno može bolje zadržavati toplinu i može se bolje toplinski obraditi.

Zbog mogućnosti mikrobiološke razgradnje, PLA je vrlo značajan biopolimer. Recikliranje je energetski vrlo skup proces, a ova mogućnost kompostiranja omogućuje odlaganja pakiranja u tlo, a ono se pretvara u vodu, ugljikov dioksid i anorganske spojeve. Stoga je PLA vrlo atraktivan materijal za proizvodnju ambalaža, npr. za pakiranje hrane (slika 9). PLA se već koristi za proizvode kratke uporabe kao što su: čaše za piće i salatu, čašice za sladoled, folije za omot ili kao sigurnosna pakiranja uglavnom za malu robu široke potrošnje.[17]



Slika 9. Primjer proizvoda napravljen od PLA [18]

2.5. POLIMERNE MJEŠAVINE

2.5.1. Definicija polimernih mješavina

Polimerne mješavine su materijali koji se sastoje od dvaju ili više različitih polimernih komponenata, a koje su fizički pomiješane zajedno, ali nisu kovalentno povezane u jedinstveni kemijski lanac. Ova vrsta mješavina omogućuje kombiniranje različitih svojstava i karakteristika polimernih materijala kako bi se postigle željene performanse i primjene. Osnovna karakteristika polimernih mješavina je da svaka polimerna komponenta zadržava svoju strukturu i svojstva, a mješavinom se postiže sinergijski učinak. To znači da kombinacija dvaju ili više polimernih materijala može poboljšati svojstva konačnog materijala

u odnosu na čistu verziju svakog pojedinog polimera. Svojstva polimernih mješavina ovise o vrsti polimera koji su mješani, udjelima komponenti, interakcijama između polimernih lanaca i procesu mješanja. Svojstva polimernih mješavina obuhvaćaju mehanička, termička, električna, optička i kemijska svojstva. Ovisno o potrebama, polimerne mješavine mogu se prilagoditi kako bi zadovoljile različite primjene, uključujući ambalažu, elektroniku, medicinu i mnoge druge industrije.

2.5.2. Tipovi polimernih mješavina

Polimerne mješavine dijele se na mješljive, nemješljive i djelomično mješljive polimerne mješavine.[2]

Mješljive polimerne mješavine su vrsta polimernih mješavina u kojima su polimerni materijali potpuno međusobno mješljivi. To znači da se molekule polimera međusobno miješaju na molekularnoj razini, stvarajući homogenu smjesu bez fizičkih razgraničenja između polimernih komponenti. Ova jedinstvena svojstva mješljivih polimernih mješavina omogućuju postizanje poboljšanih svojstava i performansi u konačnom materijalu.

Bitno je razlikovati mješljive mješavine od nemješljivih mješavina. U nemješljivim mješavinama, polimerni materijali se ne miješaju na molekularnoj razini, što rezultira fazno odvojenim domenama različitih polimera. Takve mješavine su često manje poželjne jer može doći do smanjenja svojstava mješavine zbog slabog prijanjanja između faza.

2.5.3. Postupci pripreme polimernih mješavina

Najčešće korišteni postupci pripreme polimernih mješavina su: mehaničko miješanje (miješanje u taljevini), otapanjem u pogodnom otapalu polimerizacija i reaktivno miješanje.

2.5.3.1 Mehaničko miješanje

Mehaničko miješanje obično daje loše dispergirane mješavine. Svojstva mješavina su jako ovisna o brzini i temperaturi miješanja. Homogena mješavina može se postići tek nakon faze taljenja u procesu. [19]

2.5.3.2. Ekstruzija

Jedan od načina pripreve polimernih mješavina je ekstruzija, koja obuhvaća preradbu materijala u taljevini procesiranjem u ekstruderu. Pokazalo se da se poliolefini dobro prerađuju postupkom ekstruzije zbog njihove dobre preradljivosti, niske cijene koštanja kao i velike komercijalne primjene. Prednosti preradbe poliolefilnih polimera primjenom ekstruzije su: preradba bez uporabe otapala, kratko vrijeme procesiranja, kontinuirani proces i relativno mali troškovi preradbe. Neki od nedostataka postupka ekstruzije vezani su uz: potrebu za postizanjem što veće miješljivosti između komponenata u sustavu, visoku temperaturu potrebnu za postizanje polimerne taljevine i moguća razgradnja polimera ili pucanje lanaca, koji se mogu javiti tijekom procesa preradbe. [19]

2.5.3.3. Polimerizacija

Koristi se uglavnom emulzijska polimerizacija. Potrebno je da su polimeri u obliku lateksa ili emulzije. Procesom miješanja i uklanjanjem vode dobiva se odlična disperzija i razdvajanje zasebne faze. [19]

2.5.3.4. Reaktivno miješanje

Ovaj inovativni način preradbe omogućava dobivanje novih materijala od nekompatibilnih polimera. Postupak uključuje dodatak treće reaktivne komponente i to obično multifunkcionalnog kopolimera ili trans-reaktivnog katalizatora. Poboljšana kompatibilnost reaktivnih mješavina obično se pripisuje emulzirajućem utjecaju međulančanih blok ili cijepljenih kopolimera koji nastaju tijekom miješanja taljenjem. Ovim postupkom može se postići homogenije miješanje. [19]

2.5.3.5. Miješanje u otopini

Miješanje u otopini je često korišten način pripreve polimernih mješavina u laboratoriju. Komponente se otope u odgovarajućem otapalu i intenzivno miješaju. Mješavina se odjeljuje taloženjem ili isparavanjem otapala. Struktura nastalih mješavina ovisi o sastavu mješavine, interakciji komponenata u mješavini, vrsti otapala i načinu odjeljivanja. Prednosti procesa su brzo umješavanje bez velike potrošnje energije i mogućnost izbjegavanja nastajanja neželjenih kemijskih reakcija. Loše strane su ograničenost postupka na odgovarajuće otapalo i zbrinjavanje velikih količina organskih (uglavnom otrovnih) otapala.

[19]Polimeri se otape u zajedničkom otapalu. Zatim se stvara otopina polimera. Otopine različitih polimera miješaju se zajedno, a otapalo se uklanja isparavanjem, ostavljajući iza sebe mješavinu u obliku filma.

2.7 KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MJEŠAVINA

Postoji niz tehnika karakterizacije polimernih mješavina koje omogućuju analizu njihovih svojstava i struktura. Ove tehnike pomažu u razumijevanju homogenosti mješavine, mehaničkih svojstava, toplinske stabilnosti, morfologije i drugih važnih karakteristika. Neke od tih tehnika su: toplinske tehnike analiza, mehanička analiz, spektroskopija, reološka analiz, mikroskopija, difrakcija rendgenskih zraka (XRD) itd..

U ovom radu opisać će se termička analiza, u koju spadaju: DSC i TGA.

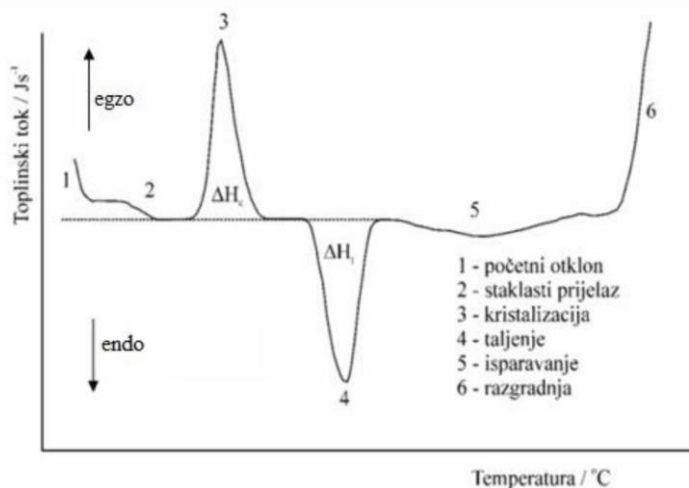
2.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

DSC (engl. Differential scanning calorimetry) je termo-analitička tehnika u kojoj se mjere fizikalne i kemijske promjene unutar materijala ovisno o temperaturi .Naziv „DSC“ odnosi se na dvije slične tehnike termičke analize, jedna od njih je DSC s mogućnošću kompenzacije snage, a drugi DSC s toplinskim tokom. Kod prvog se mjeri razlika u snazi koja je potrebna za održavanje uzorka i referentne posudice na istoj temperaturi pri kontroliranom temperaturnom programu, a kod druge DSC tehnike postoji jedan grijač kojim se povisuje temperatura obiju ćelija. Zbog endotermnih i egzotermnih utjecaja nastaje mala temperaturna razlika, koja se bilježi u funkciji temperature.

DSC je korisna tehnika kada imamo malu količinu uzorka za mjerenja.S vremenom su DSC uređaji postali napredniji te danas postoji modulacijski DSC (MDSC), u kojoj se primjenjuje sinusoidalna (modulacijska) brzina zagrijavanja umjesto uobičajenog linearnog temperaturnog programa.

Najvažniji promjena kod DSC-a je promjena u temperaturi i to je jedina veličina koja se mjeri u ovoj tehnici. Ispitivani uozrak, prethodno izvagan, grije se ili hladi određenom brzinom zagrijavanja/hlađenja, pri određenoj atmosferi , a promjene toplinskog kapaciteta uočavaju se kao promjene u protoku topline.

Odnosno, manifestira se u snazi grijača instrumenta za održavanje izotermnih uvjeta između termoparova termostatiranog bloka ispitivanog uzorka i referentne posudice. Na ovaj način dobivamo karakteristične prijelaze: talište (T_m), kristalište (T_c) i staklište (T_g). Kao rezultat mjerenja dobivamo DSC termogram, prikazan na slici 10.



Slika 10. Prikaz karakterističnog DSC termograma

Temperatura taljenja (T_m) je temperatura na kojoj se dešava promjena iz kristalnog čvrstog stanja u izotropno tekuće stanje. Kod semikrastlnih polimera područje taljenja je dosta široko te je tada T_m najviša točka na endotermu jer je to temperatura na kojoj je taljenje maksimalno.

Toplina taljenja (ΔH_m) je količina topline utrošena da jedan gram tvari prijeđe iz kristalnog čvrstog stanja u izotropno tekuće stanje.

Tijekom zagrijavanja polimera može se javiti hladna kristalizacija, koja je posljedica sprječavanja kristalizacije kao rezultat brzog hlađenja uzorka i dešava se iznad staklišta. Kod ponovnog zagrijavanja iznad T_g -a materijal će brzo kristalizirati pri niskoj temperaturi .

Temperatura kristalizacije (T_c), (kristalište) ili ledište, je temperatura na kojoj se dešava prijelaz iz izotropnog tekućeg stanja u kristalno čvrsto stanje, tijekom procesa hlađenja. Za niskomolekularne i čiste tvari T_c se određuje kao točka presjeka vodećeg ruba egzoterma s ekstrapoliranom osnovnom linijom.

Kod semikristalnih polimera, T_c je najviša točka kristalizacijskog egzoterma jer je u toj točki najveća brzina kristalizacije.

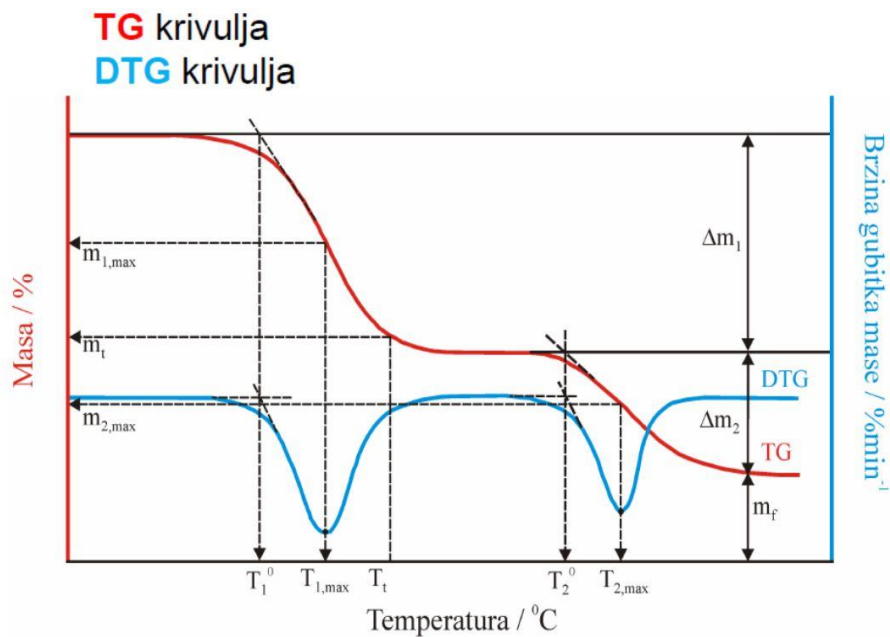
Temperatura staklastog prijelaza (T_g) ili staklište je temperatura iznad koje lanci unutar polimera postaju pokretljivi. Zagrijavanjem iznad T_g -a postiže se gumasto stanje.

Ispod T_g -a gibanje polimernog lanca je otežano, postoje jedino vibracije ili rotacije oko ravnotežnog položaja. Staklasti prijelaz je termodinamički prijelaz drugog reda jer na toj temperaturi postoji skok toplinskog kapaciteta. Povećanje toplinskog kapaciteta ne dešava se u jednoj točki, kako bi se trebalo dešavati prema termodinamičkoj ravnoteži, već u određenom temperaturnom intervalu.. Staklasti prijelaz odvija se u amorfnim polimerima ili u amorfnoj fazi semikristalnih polimera, stoga su u semikristalnim polimerima (imaju i amorfnu i kristalnu fazu) uočljiva dva prijelaza: taljenje i staklasti prijelaz. Taljenje predstavlja prijelaz kristalne faze, a staklasti prijelaz, prijelaz amorfne faze. Pomoću T_g -a se također može odrediti mješljivost polimerne mješavine. Ako je polimerna mješavina mješljiva biti će uočljivo jedno T_g između vrijednosti T_g -a čistih komponenti. [20, 21]

2.7.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (engl. Thermogravimetric analysis) je termo-analička tehnika koja mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu i temperaturi. Iz TGA mjerenja dobiva se kvantitativna i kvalitativna informacije o fizikalnim promjenama unutar uzorka, uslijed utjecaja temperature, brzine zagrijavanja i atmosferi (inertni plin ili kisik). To je tehnika koja se koristi za karakterizaciju glavnih sastavnica materijala, za praćenje raspada materijala i toplinske stabilnosti (postojanosti).

Temperaturno područje komercijalnog TGA uređaja je od 25 do 1000°C. TGA analiza podrazumijeva zagrijavanje uzorka tijekom koje se prati promjena mase uzorka, u kojoj se organske tvari unutar materijala razgrađuju. Uzorak se stavlja u posudicu, koja se mjeri termovagom i zatim se stavlja u zatvorenu peć s termoparom, koji mjeri temperaturu. Atmosfera unutar uređaja je kontrolirana; ili je inertna (dušik) atmosfera ili oksidativna (zrak ili kisik). Rezultat TGA mjerenja je TG krivulja i DTG krivulja vidljiva na slici 11.



Slika 11. Primjer TGA i DTG krivulja dobiveni TG mjerenjem [22]

Vrijednosti koje se mogu iščitati iz krivulja su temperature početka razgradnje, a određuju se kao sjecište tangenti povučениh uz baznu liniju i uz silazni dio TG krivulje u točki minimuma, temperature kraja razgradnje, promjena mase u pojedinom stupnju razgradnje, kruti ostatak. Maksimalna brzina razgradnje očitava se iz pikova DTG krivulje. Na ordinati se prati promjena mase u pojedinom stupnju razgradnje.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Korišteni materijali

Za izradu eksperimentalnog djela rada korišteni su:

- linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) – EFDA 7047 , proizvođač: Equate petrochemical Company Kuwait, gustoća $0,918 \text{ g/cm}^3$
- poliaktid (PLA) - Luminy® L175, proizvođač: Total energies Corbion, gustoća $1,24 \text{ g/cm}^3$

3.2. Priprava LLDPE/PLA mješavine

U Brabender gnjetilici (slika 12) pripravljene su mješavine LLDPE/PLA u omjerima: 85/15 , 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50 mas.%. LLDPE je matrica, a mijenjao se maseni udio PLA. Za umješavanje, odvagane su količine jednog i drugog polimera prikazane u tablici 1. Ukupna masa koja se koristila za umješavanje polimernih mješavina je iznosila 40 g.

Tablica 1. Mase čistih polimera u LLDPE/PLA mješavinama

UZORAK	m/g (LLDPE)	m/g (PLA)
LLDPE/PLA 85/15	34	6
LLDPE/PLA 80/20	32	8
LLDPE/PLA 75/25	30	10
LLDPE/PLA 70/30	28	12
LLDPE/PLA 65/35	26	14
LLDPE/PLA 60/40	24	16
LLDPE/PLA 55/45	22	18
LLDPE/PLA 50/50	20	20

Pripremljene odvage polimera umješana su u Brabender gnjetilici pri temperaturi zamješavanja od $185 \text{ }^\circ\text{C}$, brzini 45 okr./min i vremenu zamješavanja od 2 min. Brabender gnjetila se sastoji od dvije povezane komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnim

smjerovima, a stijenke i valjci se zagrijavaju preko grijača. Tako pripremljena mješavina izvlačila se iz gnjetilice pincetom i prenosila na nelijepljivu podlogu gdje ju je bilo potrebno maksimalno razvući u ravnu plohu, te prije nego se potpuno ohladila i skrutila narezati na male komadiće.

Ti mali komadići prešani su u pravokutnom kalupu dimenzija 100x100x1 mm na preši (slika 13.) pri uvjetima temperature prešanja od 185 °C, vremenu predgrijavanja od 2 min, vremenu prešanja od 5 min, hlađenju na temperaturi od 30 °C te pritisku od 17 t. Tako su dobivene pločice na kojima su provedene DSC i TGA analize.



Slika12. Brabender gnjetilica



Slika 13. Hidraulička preša Fontune, Holland (SRB 140, EC 320x320NB)

3.3. Karakterizacija

3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva ispitivanih uzoraka određena su na DSC instrumentu Mettler Toledo DSC 822e (slika 14.) u inertoj struji dušika, protoka 40 ml/min. Uzorci mase oko 10 mg podvrgnuti su dvostrukom ciklusu zagrijavanja i hlađenja.



Slika 14. DSC instrument Mettler Toledo DSC 82

Prvi ciklus zagrijavanja od 25°C do 200°C uz brzinu zagrijavanja 10°C/min, zatim se temperatura 200°C održava 5 minuta. Slijedi prvi ciklus hlađenja uzorka na -100°C brzinom hlađenja 10°C/min i održava se temperatura 5 min, nakon toga kreće drugi ciklus zagrijavanja od -100°C do 200°C, iz ovoga dobivamo endoterm taljenja iz kojeg se očitava temperatura taljenja (T_m) i entalpija taljenja (ΔH_m). Uzorak se opet drži 5 minuta na toj temperaturi. Slijedi drugi ciklus hlađenja od 200°C do -100°C iz kojeg se očitava temperatura kristalizacije (T_c) i entalpija kristalizacije (ΔH_c).

3.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijskom analizom određena je toplinska stabilnost mješavine na TGA analizatoru Q500 TA Instruments (slika 15.). Za analizu je potrebno od svake mješavine različitog omjera LLDPE/PLA uzeti uzorak, približno 10 mg. Na početku mjerenja treba tarirati praznu posudicu, u koju se stavljaju uzorci. Zatim su postavljeni mjerni uvjeti:

- Temperaturno područje: 30°C – 600°C
- Brzina zagrijavanja: 10°C/min
- Protok plina: 40 mL/min

Nakon toga, uzorak je postavljen u posudicu te se zatvara peč i pokreće se eksperiment.



Slika 15. Termogravimetar, Q500 TA Instruments

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Toplinska svojstva LLDPE-a, PLA i njihovih mješavina s različitim udjelom PLA određena su DSC tehnikom, a dobiveni rezultati prikazani su na slici 16 i 17 te u tablici 2 i 3. Ciklusima zagrijavanja i hlađenja dobiveni su fazni prijelazi: temperatura taljenja, (talište, T_m), temperatura hladne kristalizacije (T_{cc}) PLA, temperatura kristalizacije (kristalište, T_c), entalpija taljenja (ΔH_m) i entalpija kristalizacije (ΔH_c). Stupanj kristalnosti (χ_c) čistih polimera i mješavina dobiven je iz izraza (1)

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100}} * 100\% \quad (1)$$

ΔH_m – entalpija taljenja očitana iz DSC krivulje zagrijavanja

ΔH_m^{100} – entalpija taljenja za 100% kristalni polimer

ΔH_m^{100} za LLDPE i PLA iznose: 293 Jg⁻¹ [23] i 93,7 Jg⁻¹ [24,25]

Na slici 16. prikazane su DSC krivulje nakon 2. ciklusa zagrijavanja čistog LLDPE-a i PLA te njihovih mješavina u udjelima: 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50 mas. %. Egzotermni i endotermni prijelazi na krivuljama ukazuju na djelomičnu kristalnu strukturu LLDPE-a i PLA. Svojstva djelomično kristalnih polimera vezana su za stupanj kristalnosti i veličinu kristalita. [26] Na DSC krivulji čistog PLA nakon 2. ciklusa zagrijavanja dobiveno je T_g , T_m i T_{cc} na 62,4 °C, 174,4°C i 96,0 °C. Dok je na DSC krivulji nakon 2. ciklusa zagrijavanja LLDPE-a dobiven samo endotermni prijelazi koji je vezan za taljenje kristalne faze u LLDPE-u, T_m , na 121,4°C, T_g se nije mogao detektirati.

Temperatura staklastog prijelaza (T_g) PLA na 62,4°C dobiven je i na krivuljama LLDPE/PLA mješavina. U usporedbi s drugim termoplastima PLA ima relativno visoki T_g i nisku T_m . Iz tablice 2 vidljivo je da kod manjeg udjela LLDPE-a od 50 do 65 mas. % u LLDPE/PLA mješavinama T_g PLA ima niže vrijednosti u odnosu na čisti PLA. Ovo ponašanje može se objasniti velikim stupnjem fleksibilnosti lanaca LLDPE-a uslijed čega se ostvaruju slabe intermolekulne sile s lancima PLA zbog čega dolazi do povećanja njihove pokretljivosti i pomaka T_g -a na nižu temperaturu.

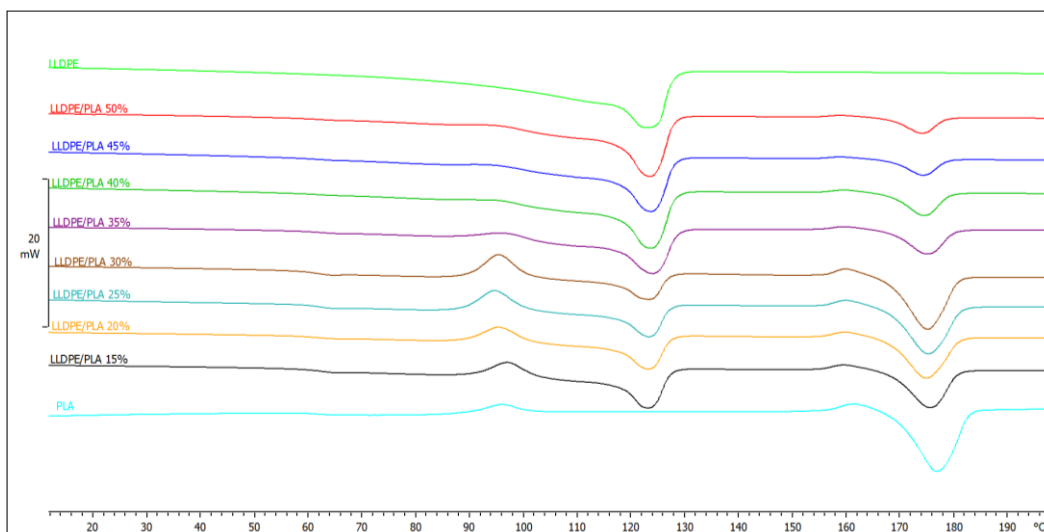
Drugo objašnjenje je da LLDPE djeluje kao plastifikator za PLA i dolazi do veće pokretljivosti lanaca PLA. Nakon udjela od 35 mas.% povećanjem udjela LLDPE-a do 85 mas.% uočeno je neznatno povišenje T_g -a što se može pripisati smanjenju pokretljivosti lanaca PLA povećanjem udjela LLDPE-a u ovim mješavinama.

Iz dobivenih DSC krivulja očitana je temperatura taljenja (T_m) i entalpija taljenja te je izračunat stupanj kristalnosti (χ_c) prema izrazu (1). Na krivuljama LLDPE/PLA mješavina dobivena su dva endotermna prijelaza vezana za taljenje kristalne faze u LLDPE-u na nižim temperaturama i na višim temperaturama vezano za taljenje kristalne faze PLA. Općenito su LLDPE i PLA nemješljivi polimeri zbog njihove velike razlike u polarnosti. [27]

Usporedbom temperature taljenja čistog LLDPE-a s T_m u LLDPE/PLA mješavinama dobivena je viša T_m u odnosu na čisti LLDPE za oko 2 °C i kreće se oko 123 °C. Kod PLA je dobiveno obrnuto T_m čistog PLA iznosi 176,4 °C, dok se u LLDPE/PLA mješavinama T_m snižava za oko 2°C do udjela PLA od 25 mas.%, a daljnjim porastom udjela PLA T_m se snižava za 1°C u odnosu na čisti PLA. Ovo ponašanje pokazuje da je u LLDPE/PLA mješavinama došlo do formiranja više kristala s malom debljinom lamela, dok je smanjenja količina kristala s većom debljinom lamela.

Općenito, PLA može kristalizirati u tri kristalna oblika: α , β i γ , koji se razlikuju u konformaciji i simetričnosti. [28]. U procesu ekstruzije i injekcijskog prešanja stupanj kristalnosti PLA može se povećati dodatkom nukleatora. [29] U ovom slučaju nastaje α -oblik kristala.

Iz tablice 2 vidljivo je da čisti LLDPE i PLA imaju približno jednak stupanj kristalnosti χ_c . LLDPE je semikristalan polimer. Lanci LLDPE-a sadrže dugačke blokove etilena koji kristaliziraju. Stupanj kristalnosti ovisi o sadržaju α – olefina u kopolimeru. Do kristalizacije uglavnom dolazi u ortorompskom obliku. Elementarni strukturni blokovi u sferolitima su lamele. Lamelle su mali, ravni kristaliti nastali presavijenim linearnim segmentima u lancima LLDPE – a. Lamelle su međusobno povezane polimernim lancima koji prelaze iz jedne lamelle u drugu. Takvi polimerni lanci vežu susjedne lamelle pri čemu pridonose mehaničkim svojstvima odnosno čvrstoći sferolita. Kristalne lamelle unutar sferolita i između sferolita daju LLDPE – u potrebnu krutost, dok velika amorfnu područja između lamela, koje čine više od 60% volumena sferolita, daju fleksibilnost. Prisutnost monomera α – olefina u lancu LLDPE – a usporava savijanje polietilenskih lanaca tijekom kristalizacije što rezultira smanjenjem debljine lamela i povećanjem broja molekula koje povezuju susjedne lamelle. [30]



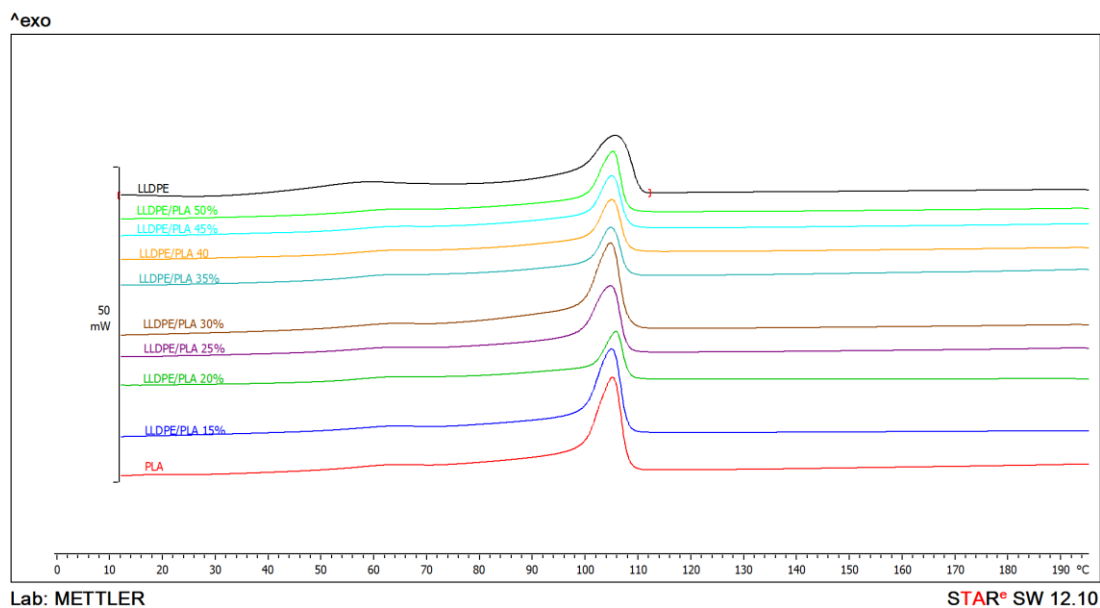
Slika 16. DSC krivulje nakon 2. ciklusa zagrijavanja čistog LLDPE-a, čistog PLA i polimernih mješavina LLDPE/PLA

Tablica 2. Prikaz rezultanata dobivenih DSC mjerenjem u 2. ciklusu zagrijavanja

UZORAK	$T_g / ^\circ\text{C}$ (PLA)	$T_m / ^\circ\text{C}$ (LLDPE)	$T_m / ^\circ\text{C}$ (PLA)	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$ (LLDPE)	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$ (PLA)	$\chi_c / \%$ (LLDPE)	$\chi_c / \%$ (PLA)
LLDPE	-	121,4	-	131,67	-	44,94	-
PLA	62,4	-	176,4	-	39,79	-	42,46
LLDPE/PLA 85/15	62,0	123,0	174,0	92,45	7,49	31,55	7,99
LLDPE/PLA 80/20	62,0	123,2	174,1	83,72	7,77	28,57	8,29
LLDPE/PLA 75/25	62,0	123,2	174,2	87,65	11,12	29,91	11,87
LLDPE/PLA 70/30	62,0	123,7	175,0	68,36	13,4	23,33	14,3
LLDPE/PLA 65/35	61,0	123,1	175,0	30,55	30,53	10,43	32,58
LLDPE/PLA 60/40	61,0	123,0	175,0	37,54	27,5	12,81	29,35
LLDPE/PLA 55/45	60,3	123,0	175,4	42,25	25,11	14,42	26,8
LLDPE/PLA 50/50	61,0	123,0	175,0	54,8	20,97	18,7	22,38

Povećanjem udjela PLA u LLDPE/PLA mješavinama dolazi do smanjenja χ_c LLDPE-a, jedno od mogućih objašnjenja je smještanje amorfne faze PLA u kristalnu fazu LLDPE-a i narušavanje njegove kristalne strukture. S druge strane povećanjem udjela LLDPE-a u PLA dolazi do smanjenja stupnja kristalnosti PLA i to smanjenje je više izraženo nego kod LLDPE-a. Prema istraživanju Bhasney-a i sur. [31] te Balakrishnan-a i sur. [32] LLDPE djeluje kao plastifikator te povećava pokretljivost lanaca u amorfnoj fazi PLA uslijed čega dolazi do preuređenja lanaca transformacijom dugačkih lanaca u kraće lance nakon kristalizacije. Tijekom zagrijavanja čistog PLA i mješavine LLDPE/PLA uočava se egzotermni prijelaz nakon staklastog prijelaza, koji se naziva hladna kristalizacija (T_{cc}), a ona se odvija na nižoj temperaturi od temperature taljenja. Za čisti PLA temperatura T_{cc} iznosi $96,0^{\circ}\text{C}$, a entalpija hladne kristalizacije $6,27 \text{ Jg}^{-1}$. U tablici 3. prikazane su vrijednosti temperature T_{cc} i ΔH_{cc} za LLDPE/PLA mješavine. Kod LLDPE/PLA mješavina s manjim udjelom PLA manje se gubi toplina u procesu kristalizacije. Dakle, dodatkom PLA kristalna faza je stabilnija, a time polimerni lanci gube na fleksibilnosti i organiziraju se u uređene strukture.

Iz DSC krivulja dobivenih nakon 2. ciklusa hlađenja (slika 17) vidljiv je jedan egzotermni prijelaz vezan za kristalizaciju u LLDPE/PLA mješavinama. Temperatura kristalizacije (T_c) za čisti LLDPE i PLA iznosi $99,1^{\circ}\text{C}$ odnosno $104,7^{\circ}\text{C}$, a entalpije kristalizacije (ΔH_c) $123,73 \text{ Jg}^{-1}$ odnosno $16,75 \text{ Jg}^{-1}$ (tablica 3).



Slika 17. DSC krivulje nakon 2. ciklusa hlađenja čistog LLDPE-a, čistog PLA i polimernih mješavina LLDPE/PLA

S obzirom da je za LLDPE/PLA mješavine dobiven jedan egzotermni prijelaz odnosno jedna temperatura kristalizacije (T_c), može se zaključiti da se T_c LLDPE-a i PLA preklapaju što može ukazivati na uspostavljanje odgovarajućih interakcija između LLDPE-a i PLA. Na osnovi rezultata prikazanih u tablici 3 može se zaključiti da porastom udjela PLA dolazi do snižavanja entalpija kristalizacije (ΔH_c) do udjela PLA od 40 mas %. ΔH_c predstavlja promjenu ukupne topline koja se oslobađa prilikom hlađenja, kada se polimerni lanci organiziraju u kristalnu strukturu.

Vrijednosti ΔH_c -a smanjuju se dodatkom PLA. Veća entalpija obično ukazuje na stabilniju kristalnu fazu, jer se pri kristalizaciji oslobađa više topline, pa bi prema tome stabilnije bile mješavine koje imaju manji udio PLA.

Tablica 3. Prikaz rezultanata dobivenih DSC mjerenjem nakon 2. ciklusu zagrijavanja/hlađenja

UZORAK	T_{cc} °C	ΔH_{cc} Jg-1	T_c °C	ΔH_c Jg-1
LLDPE	-	-	104,7	123,73
PLA	96,0	6,27	99,1	16,75
LLDPE/PLA 85/15	95,0	4,79	105,7	93,20
LLDPE/PLA 80/20	95,0	5,42	105,5	90,13
LLDPE/PLA 75/25	95,2	5,36	105,3	85,33
LLDPE/PLA 70/30	96,2	7,78	105,2	79,55
LLDPE/PLA 65/35	95,3	15,62	106,1	50,48
LLDPE/PLA 60/40	95,0	14,36	105,1	51,17
LLDPE/PLA 55/45	95,4	12,98	105,3	58,43
LLDPE/PLA 50/50	97,0	11,96	105,7	59,63

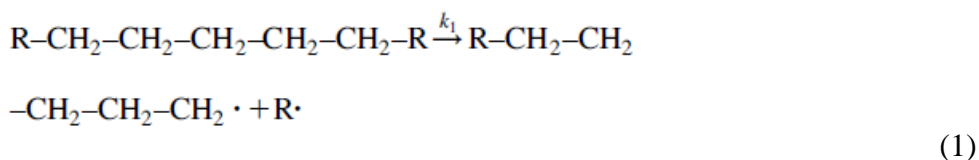
4.2 Rezultati termogravimetrijske analize

Tehnikom termogravimetrijske analize (TGA) pratila se toplinska stabilnost čistog LLDPE-a i PLA te mješavina LLDPE/PLA.

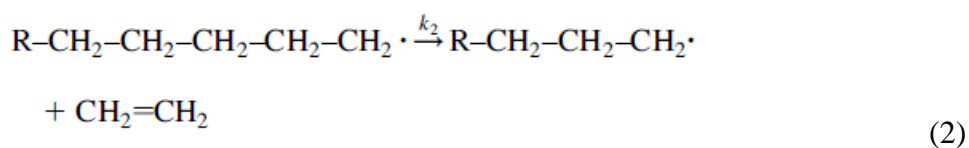
Na slici 18 i 19 prikazane su TG i DTG krivulje za čisti LLDPE i PLA te LLDPE/PLA mješavine. Čisti LLDPE kao i PLA razgrađuje se u jednom stupnju toplinske razgradnje, dok se LLDPE/PLA mješavine razgrađuju u dva stupnja razgradnje. Prvi stupanj razgradnje vezan je za toplinsku razgradnju PLA, a drugi stupanj razgradnje za toplinsku razgradnju LLDPE-a. Gubitak težine odgovarao je razgradnji slabih kemijskih veza u molekularnim lancima

Prema istraživanjima Yoshia i Kikuo-a toplinska razgradnja PE odvija se lančanom reakcijom, mehanizmom slobodnih radikala. U prvom stupnju reakcije, inicijaciji, dolazi do pucanja slabih veza u polimernom lancu i nasumičnog cijepanja C-C veze, što dovodi do nastajanja slobodnih radikala (reakcija (1)). U reakciji propagacije, nastaje monomer etilen (reakcija (2)). Reakcijom terminacije dolazi do disproporcioniranja (reakcija (3)) ili kombinacije dvaju radikala uz nastajanje kraćih lanaca radikala alkena (reakcija (4)).

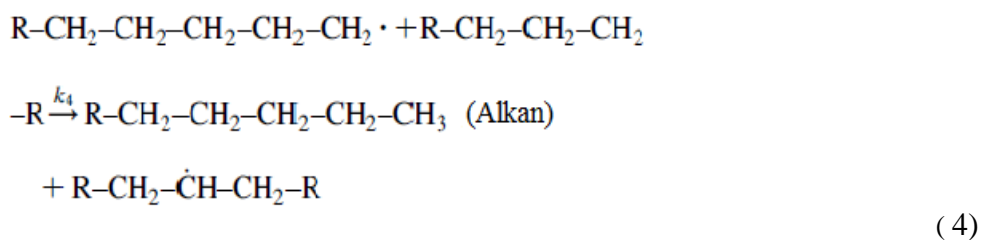
Inicijacija:



Propagacija :



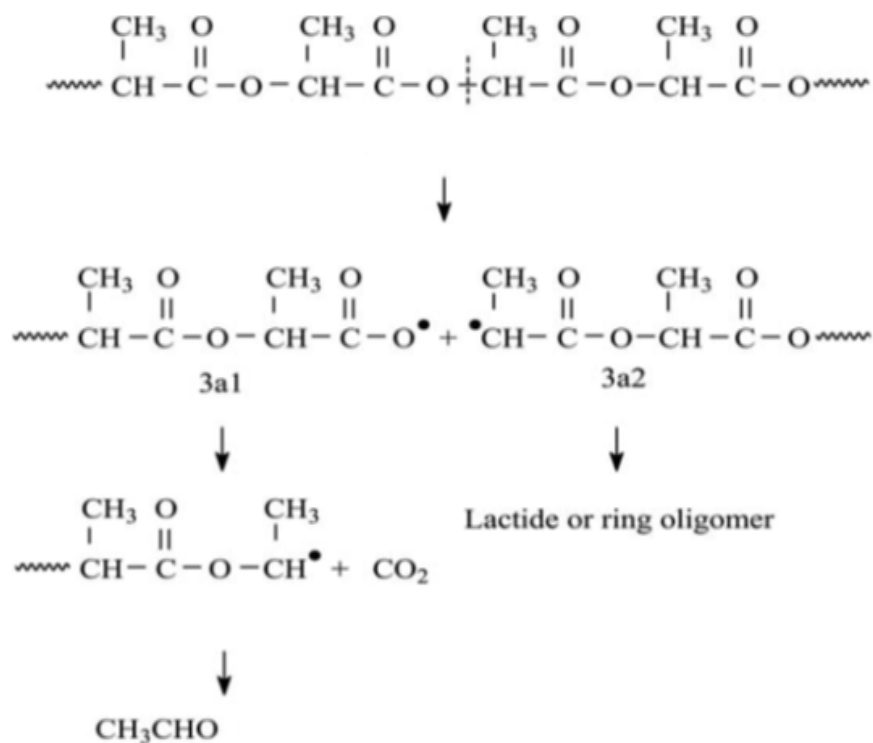
Terminacija:



Shema 1. Toplinska razgradnja PE radikalnim mehanizmom. [33]

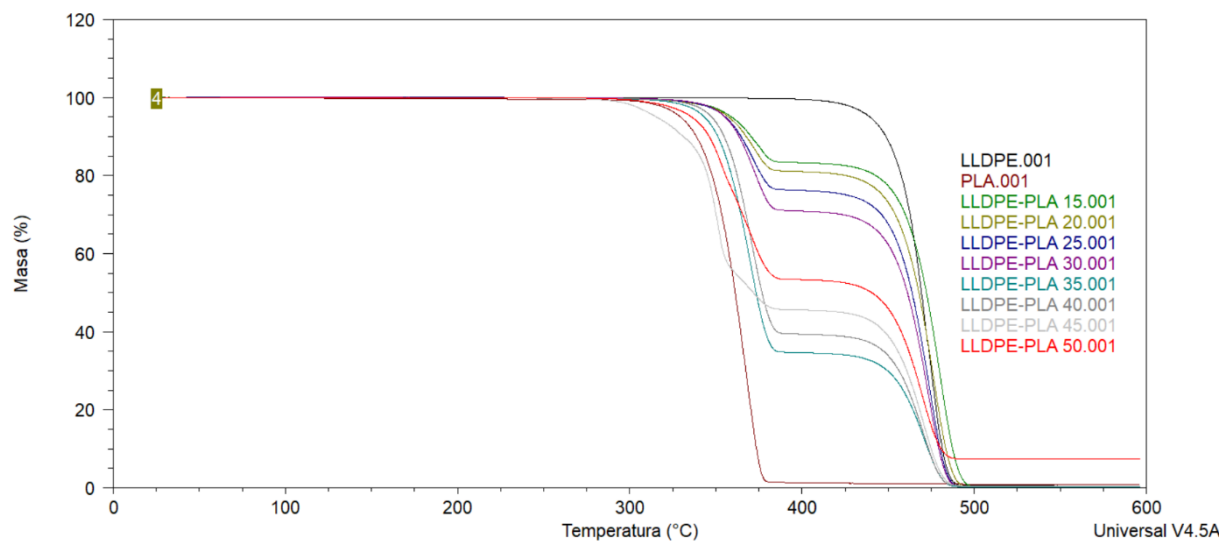
Razgradnja PLA ne ovisi samo o njegovim karakteristikama (stupnju kristalnosti, molekulskoj masi, morfologiji, molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi) nego i o prisustvu vode i vlage, temperaturi, pH faktoru, djelovanju kisika ili o vrsti i aktivnosti mikroorganizama. [34] Temperatura je također jedan od čimbenika koji ima utjecaj na razgradnju PLA. Jedan od glavnih nedostataka PLA je njegova ograničena toplinska stabilnost posebno na temperaturama iznad 190 °C. [35] To je uglavnom zbog toplinski nestabilnih esterskih skupina prisutnih u PLA odgovornih za razgradnju polimera. [36] Toplinska razgradnja PLA obično je pojačana djelovanjem vlage, kisika, metalnih katalizatora ili mehaničkih sila. [37] Ovisno o kombinaciji čimbenika razgradnje, razgradnja PLA utjecajem povišene temperature može biti toplinska razgradnja, termo-oksidativna (utjecaj temperature i kisika) ili termo-mehanička razgradnja (utjecaj temperature i mehaničke sile). [38] U inertnoj atmosferi do toplinske razgradnje dolazi na T_m kad dolazi do prijelaza polimera iz krutog u viskozno stanje. U slučaju PLA do toplinske razgradnje ovisno o njegovoj molekulskoj masi dolazi na temperaturama od 159–178 °C. [39]

Toplinska razgradnja PLA odvija se također radikalskim mehanizmom kako je prikazano na shemi 2. [40] Gubitak mase odgovara razgradnji slabih kemijskih veza u molekulskim lancima. [41-43]

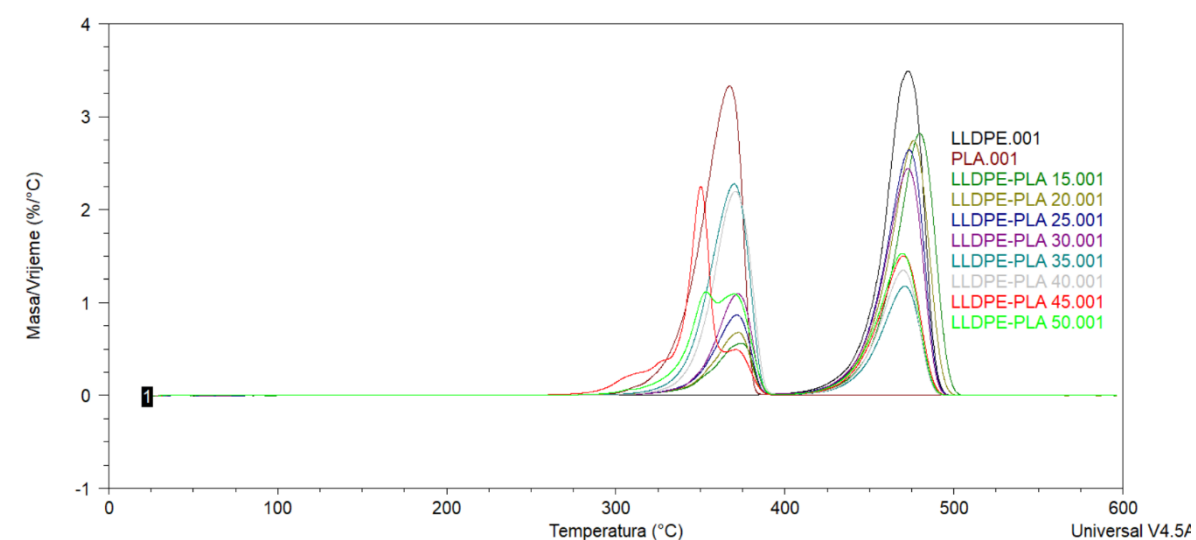


Shema 2. Toplinska razgradnja PLA radikalskim mahanizmom. [40]

TG i DTG krivulje za čisti LLDPE i PLA te njihove mješavine različitog omjera prikazane su na slici 18 i 19, a vrijednosti dobivene iz krivulja prikazane su u tablici 4. Pojava jednog maksimuma na DTG krivulji čistog LLDPE-a ukazuje da se razgradnja LLDPE-a odvija u jednom stupnju razgradnje u relativno kratkom temperaturnom području. Također se i toplinska razgradnja čistog PLA odvija u jednom stupnju razgradnje kako je prikazano na slici 19.



Slika 18. TG krivulje za čisti LLDPE, PLA i LLDPE/PLA mješavine



Slika 19. DTG krivulje za čisti LLDPE, PLA i LLDPE/PLA mješavine

Iz TG i DTG očitane je temperatura početka razgradnje ($T_{5\%}$), kraj toplinske razgradnje (T_k) te promjena mase u prvo (Δ_{mPLA}) i drugom (Δ_{mLLDPE}) stupnju toplinske razgradnje, temperatura maksimalne brzine razgradnje (T_{maxPLA} i $T_{maxLLDPE}$) te ostatak (R) na 600°C, rezultati su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Vrijednosti dobivene TG analizom

UZORAK	$T_{5\%}$ °C	T_k °C	Δ_{mPLA} %	Δ_{mLLDPE} %	$T_{max,PLA}$ °C	$T_{max,LLDPE}$ °C	R (600 °C) %
LLDPE	446,6	490,5	-	99,19	-	472,8	0,52
PLA	347,0	380,2	98,04	-	367,4	-	0,88
LLDPE/PLA 85/15	353,5	490,1	16,64	83,01	374,6	478,0	0,29
LLDPE/PLA 80/20	354,3	486,4	18,78	80,84	373,0	476,7	0,18
LLDPE/PLA 75/25	354,4	483,43	23,51	76,01	371,5	473,3	0,24
LLDPE/PLA 70/30	355,6	482,9	28,80	70,76	371,8	472,7	0,19
LLDPE/PLA 65/35	352,0	481,2	65,07	34,41	370,0	470,8	0,26
LLDPE/PLA 60/40	354,1	480,4	60,33	38,92	370,6	470,3	0,49
LLDPE/PLA 55/45	337,7	481,0	54,21	45,09	350,5	470,3	0,47
LLDPE/PLA 50/50	339,6	480,1	44,04	46,15	353,2	469,1	7,38

Temperatura početka razgradnje čistog LLDPE-a (446,6 °C) viša je od čistog PLA (347,0 °C), što znači da je LLDPE toplinski stabilniji od PLA. Oba polimera potpuno se razgrađuju što se vidi iz promjene mase Δ_m u tablici 4.

Iz DTG krivulja prikazanih na slici 19 vidljivo je da se toplinska razgradnja LLDPE/PLA mješavina odvija u dva stupnja razgradnje (dva pika na DTG krivuljama). Prvi stupanj razgradnje vezan je za razgradnju PLA-a dok je drugi stupanj vezan za razgradnju LLDPE-a. Temperatura početka razgradnje LLDPE/PLA mješavina neznatno raste povećanjem udjela PLA do 40 mas. % PLA, što se ukazuje na povećanje toplinske stabilnosti u ovim mješavinama. Daljnjim povećanjem udjela PLA toplinska stabilnost pada.

Povećanjem udjela PLA-a u LLDPE/PLA mješavinama linearno se povećava gubitak mase koji odgovara PLA-u (Δ_{mPLA}), a istovremeno se linearno smanjuje gubitak mase LLDPE-a (Δ_{mLLDPE}) do udjela PLA od 30 mas. %.

Sve LLDPE/PCL mješavine gotovo se potpuno razgrađuju što je vidljivo iz ostatka nakon 600 °C. Temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje za LLDPE kao i PLA u LLDPE/PLA mješavinama pomiču se prema nižim temperaturama.

5. ZAKLJUČAK

- ✓ Na DSC krivuljama LLDPE/PLA mješavina dobivena su dva endotermna prijelaza što ukazuje na nemješljivost LLDPE-a i PLA-a.
- ✓ LLDPE u mješavinama djeluje kao plastifikator uslijed čega dolazi do smanjenja T_g -a i smanjenja stupnja kristalnost u mješavinama s većim udjelom LLDPE-a
- ✓ Stupanj kristalnosti LLDPE-a se smanjuje što može biti posljedica smještanja amorfne faze PLA u kristalnu fazu LLDPE-a i narušavanja kristalne strukture
- ✓ U svim mješavinama dobiven je jedan egzotermni prijelaz vezan za kristalizaciju jer dolazi do preklapanja endoterma kristalizacije LLDPE-a i PLA što može ukazivati na određene interakcije pri kristalizaciji
- ✓ Čisti LLDPE i PLA se razgrađuju u jednom stupnju toplinske razgradnje
- ✓ Mješavine LLDPE/PLA razgrađuju se u dva stupnja toplinske razgradnje
- ✓ LLDPE toplinski je stabilniji od PLA
- ✓ Početak razgradnje LLDPE/PLA mješavina raste pri manjim udjelima PLA

6. POPIS SIMBOLA

T_m – talište ili temperatura taljenja

T_g – staklište ili temperatura staklastog prijelaza

T_c – kristalište ili temperatura kristalizacije

T_{cc} – temperatura hladne kristalizacije

ΔH_m^0 – izmjerena entalpija taljenja

ΔH_m^{100} – entalpija taljenja potpuno kristalnog polimera

ΔH_c – entalpija kristalizacije

χ_c – stupanj kristalnosti

$T_{5\%}$ – temperatura početka razgradnje pri gubitku mase od 5%

T_{max} – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje

T_k – temperatura kraja razgradnje

R (600 °C) – kruti ostatak nakon 600 °C

7. LITERATURA

- [1] Hrnjak-Murđić, Z., Materijali za predavanje iz kolegija "Polimeri i polimerizacijski procesi", fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [2] Govorčin Bajsić, E., Materijali iz kolegija "Polimerne mješavine", Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- [3] Leja K., Lewandowicz G, Polymers Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review, 2009
- [4] Janković, M., Poligonometrija. Tehnička knjiga, Zagreb 1951.-M . Janković, Inženjerska geodezija, I dio. Liber, Zagreb 1982.-5. Macarol, Praktična geodezija. Tehnička knjiga, Zagreb 1985.,568 (<https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimeri.pdf>)
- [5] Janović, Z. ,Polimerizacije i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
- [6] RAM, Arie; Fundamentals of Polymer Engineering, 1997, 61-104.
- [7] Bonato, J., Šabalja, Đ., Tehnologijski razvoj i prve primjene polimernih materijala, Scientific Journal of Maritime Research 26 (2012), 307-313.
- [8] Barić, G.: Biorazgradljivi polimerni materijali, Polimeri 25(2004)4, 142-144.
- [9] <https://www.worldwildlife.org/stories/the-problem-with-plastic-in-nature-and-what-you-can-do-to-help>, pristup 20.07.2023.
- [10] Visakh P.M. , Martinez Morlanes M.J. , Polyethylene-Based Blends, Composites and Nanocomposites , Scrivener Publishing LLC, Canada, 2015, 175-176.
- [11] Defoor F, Groeninckx G, Schouterden P, Van der Heiden A. Polymer 1992,33-38.
- [12] I. Krupa, A.S. Luyt, Thermal and mechanical properties of LLDPE cross-linked, Polymer Institute, Slovak Academy of Science, 2000.
- [13] David J. Lohse, Polyolefins, in Applied polymer Science: 21st Century, 2000, 80.
- [14] Ahmed J., Varshney S. K., International Journal of Food Properties, : Polylactides-Chemistry, Properties and Green Packaging Technology, 2010, 37-58.
- [15] Ahmed, J., Zhang J., Song Z., Varshney S.K., Thermal properties of polylactides: effect of molar mass and nature of lactide isomer, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2009,95, 957–964.
- [16] Jamshidi, K., Hyon, S.-H., Ikada, Y. Thermal characterization of polylactides, Polymer, 1988, 29, 2229–2234.
- [17] <https://www.biofutura.com/en/sustainable-packaging/bioplastic/bioplastic-salad-bowls>, pristup 31.07.2023.
- [18] https://ecoleaf.qa/?bclid=PAAaYyBwW15fUdUk1UfVmx6fofIWYqMDYw1lwtVyotfJ4cYH10Hmrru6Szy1s_aem_AQXJdYFFTCkg0i117ugXumvbY84kRnwIx20D9A4qmbDYVLt hYzSYTAKI3dvlDKIGIKs, pristup 31.07.2023.

- [19] Govorčin Bajsić, E., skripta iz kolegija "Polimerne mješavine", Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2012
- [20] Utracki L. A., Polymer Blends Handbook, 2002, 340, 578-631.
- [21] Menczel, J.D. , Prime, R.B., Bair, H.E., Thermal analysis of polymers, Fundamentals and Applications, 2009
- [22] Govorčin Bajsić, E., Materijali iz kolegija "Karakterizacija materijala", Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2023.
- [23] Porfyrus, Athasios D., et al. "Enhancing the UV/heat stability of LLDPE irrigation pipes via different stabilizer formulations." SPE Polymers 2.4 ,2021, 336-350.
- [24] Kalb. B.; Pennings, A. J. General crystallization behavior of poly(L-lactic acid). Polymer, 21 (1980) 607-612.
- [25] Fischer EW, Sterzel HJ, Wegner G (1973) Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reaction. Colloid Polym Sci 251, 980–990.
- [26] Jiang-Ping He, Hua-Ming Li, Xia-Yu Wang, Yong Gao, European Polymer Journal, 2006, 42, 1128.
- [26] Yoshio T., Kikuo S., Thermal decomposition products of polyethylene, Journal of Polymer Science, 6 (1968) 415-424.
- [27] P. Choudhary, S. Mohanty, S. K. Nayak, L. Unnikrishnan. Poly (Llactide)/ polypropylene blends: Evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics. J. Appl. Polym. Sci. 121 (6) ,2011, 3223-3237.
- [28] Di Lorenzo, M.L. Crystallization behavior of poly(l-lactic acid). Eur. Polym. J. 2005, 41, 569–575.
- [29] Lunt, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. Polym. Degrad. Stab. 1998, 59, 145–152.
- [30] Y. V. Kissin, Polyethylene, Linear Low Density, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1 (2015) 1 – 33.
- [31] Balakrishnan, H. , Hassan ,A., Wahit, M. U. , Yussuf, A. A. , Razak, S. B. A. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: mechanical, thermal and morphological properties. Mater. Des. 31 (7) ,2010, 3289-3298.
- [32] Bhasney, S.M., Patwa, R., Kumar A., Katiyar, V. Plasticizing effect of coconut oil on morphological, mechanical, thermal, rheological, barrier, and optical properties of poly (lactic acid): A promising candidate for food packaging. J. Appl. Polym. Sci. 134 (41), 2017, 45390.
- [33] Yoshio T., Kikuo S., Thermal decomposition products of polyethylene, Journal of Polymer Science, 6 ,1968, 415-424.

- [34] Kale, G.; Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Selke, S.E.; Singh, S.P. Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview. *Macromol. Biosci.* 2007, 7, 255–277.
- [35] Jamshidi, K.; Hyon, S.-H.; Ikada, Y. Thermal characterization of polylactides. *Polymer* 1988, 29, 2229–2234.
- [36] Gupta, M.C.; Deshmukh, V.G. Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid Part I. *Colloid Polym. Sci.*, 1982, 260, 308–311.
- [37] Oliveira, M.; Santos, E.; Araújo, A.; Fechine, G.J.; Machado, A.V.; Botelho, G. The role of shear and stabilizer on PLA degradation. *Polym. Test.* 2016, 51, 109–116.
- [38] Cuadri, A.; Martín-Alfonso, J. Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal properties. *Polym. Degrad. Stab.* 2018, 150, 37–45.
- [39] Lucas, N.; Bienaime, C.; Belloy, C.; Queneudec, M.; Silvestre, F.; Nava-Saucedo, J.-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques—A review. *Chemosphere* 2008, 73, 429–442.
- [40] Kopinke, F. D.; Remmler, M.; Mackenzie, K.; Moder, M.; Wachsen, O. Thermal decomposition of biodegradable polyesters -11. *Poly(lactic acid)Polym. Degrad. Stab.* 1996, 53, 329.
- [41] D. Aydemir and D. J. Gardner, ‘Biopolymer blends of polyhydroxybutyrate and polylactic acid reinforced with cellulose nanofibrils’, *Carbohydrate Polymers*, 250, 2020, 116867.
- [42] M. A. Abdelwahab, A. Flynn, B.-S. Chiou, S. Imam, W. Orts, and E. Chiellini, ‘Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA–PHB blends’, *Polymer Degradation and Stability*, 9, 2012 1822–1828.
- [43] I. Armentano, E. Fortunati, N. Burgos, F. Dominici, F. Luzi, S. Fiori, A. Jimenez, K. Yoon, J. Ahn, S. Kang, and J. M. Kenny, ‘Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems’, *Express Polym. Lett.*, 9, 2015, 583–596.