

Optimizacija pripreme i karakterizacija poroznog PLA

Artuković, Viktor

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:149:213729>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Viktor Artuković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Viktor Artuković

OPTIMIZACIJA PRIPREME I KARAKTERIZACIJA POROZNOG PLA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Elvira Vidović

Komentor: dr. sc. Anđela Pustak, viši znan. sur.

Članovi povjerenstva: 1. prof. dr. sc. Elvira Vidović

2. izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić

3. dr. sc. Anđela Pustak

Zagreb, srpanj 2024.

Zahvale

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Elviri Vidović i asistentici Andrei Špoljarić mag. ing. cheming. na pomoći i strpljenju tijekom izrade ovog rada.

SAŽETAK

Poli(laktidna kiselina) ili polilaktid (PLA) je polimerni materijal koji je moguće pripremiti iz obnovljivih izvora poput kukuruznog škroba ili šećerne trske zbog čega se sve više primjenjuje kao prikladna zamjena konvencionalnoj plastici na petrokemijskoj osnovi. Najčešća primjena PLA je u medicinske i farmaceutske svrhe te u industriji ambalaže, no brojna istraživanja pokušavaju proširiti njegovu moguću primjenu u drugim industrijskim granama poput automobilske, poljoprivredne, industrije električnih sklopova te industrije pročišćavanja otpadnih voda. PLA se često obrađuje i oblikuje na različite načine kao što su 3D ispis, elektroispredanje, ekspandiranje, fazna separacija i druge kako bi se izradio PLA određenog profila za navedene primjene. Jedan od često zahtijevanih profila PLA za primjene u industriji pročišćavanja otpadnih voda jest izrada poroznog materijala, što je bila ishodišna točka istraživanja ovog rada.

Priprema poroznog materijala iz komercijalnog PLA granulata provedena je procesom fazne separacije pomoću dva sustava otapalo/neotapalo: *i*) kloroform/smjesa *n*-butanola i etanola i *ii*) diklormetan/smjesa *n*-butanola i butil acetata. Prilikom izrade poroznog materijala faznom separacijom mijenjali su se način i uvjeti sušenja, miješanja te količine dodanog neotapala. Praćenje porozne strukture materijala provedeno je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM), a ispitivala su se i mehanička svojstva uzoraka. Određivale su se vrijednosti toplinske vodljivosti, električne otpornosti te kontaktnog kuta. Primjenjivale su se i diferencijalna pretražna kalorimetrija te dinamičko-mehanička analiza. Rezultati pokazuju da je sustav otapalo/neotapalo i dodatak neotapala utjecao na poroznu strukturu materijala. Mehaničko ispitivanje pokazalo je da se sušenjem u običnom sušioniku dobivaju čvršći PLA filmovi, dok se sušenjem u vakuum sušioniku dobivaju žilavi filmovi. Uzorci sustava kloroform/smjesa *n*-butanola i etanola pokazali su manje vrijednosti toplinske vodljivosti dok su uzorci sustava diklormetan/smjesa *n*-butanola i butil acetata pokazali hidrofobno ponašanje.

Ključne riječi: poli(laktidna kiselina); fazna separacija; porozni materijal.

ABSTRACT

Poly(lactic acid) or polylactide (PLA) is a polymer material that can be prepared from renewable sources such as corn starch or sugar cane, which is why it is increasingly used as a suitable replacement for conventional petrochemical-based plastics. The most common application of PLA is for medical and pharmaceutical purposes and in the packaging industry. Still, numerous researchers are trying to expand its application to other industry branches such as automotive, agricultural, electrical, and wastewater treatment. With this, PLA is often processed in various ways, such as 3D printing, electrospinning, foaming, phase separation and others, to produce a specific profile for the specified applications. One of the frequently requested profiles of PLA for use in wastewater treatment is the production of porous carrier material, which was the starting point of this work.

Preparation of porous material from commercial PLA pellets was carried out by phase separation using two solvent/non-solvent systems: *i*) chloroform/mixture of *n*-butanol and ethanol and *ii*) dichloromethane/mixture of *n*-butanol and butyl acetate. During the preparation of porous material by phase separation, the method and conditions of drying, mixing and the amount of non-solvent added were changed. The porous structure of the material was monitored by scanning electron microscopy (SEM). Mechanical properties of materials were tested and differential scanning calorimetry and dynamic-mechanical analysis were carried out. Also, thermal conductivity, contact angle and electrical resistance of materials were measured. The results show that the solvent/non-solvent system and the addition of non-solvent strongly affect the porous structure of the material. Mechanical testing showed that drying in an oven produces stronger PLA films, while drying in a vacuum oven produces tougher films. The samples of the system chloroform/mixture of *n*-butanol and ethanol showed lower thermal conductivity values, while the samples of the system dichloromethane/mixture of *n*-butanol and butyl acetate showed hydrophobic behaviour.

Keywords: poly(lactic acid); phase separation; porous material

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1 Biopolimeri | 2 |
| 2.2 Poli(laktidna kiselina) | 3 |
| 2.3 Sinteza poli(laktidne kiseline) | 3 |
| 2.3.1 Polimerizacija otvaranjem prstena | 4 |
| 2.4 Svojstva poli(laktidne kiseline) | 5 |
| 2.5 Primjena polilaktidne kiseline | 5 |
| 2.6 Izrada poroznog materijala faznom separacijom | 6 |
| 2.7 Izrada i primjena PLA pripremljenog faznom separacijom | 7 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 8 |
| 3.1 Materijali | 8 |
| 3.2 Postupak pripreme poroznog PLA materijala | 8 |
| 3.3 Metode karakterizacije | 13 |
| 3.3.1 Pretražna elektronska mikroskopija | 13 |
| 3.3.2 Mehanička analiza | 14 |
| 3.3.3 Dinamičko-mehanička analiza | 16 |
| 3.3.4 Toplinske metode | 17 |
| 3.3.4.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija | 17 |
| 3.3.4.2 Toplinska vodljivost | 18 |
| 3.3.5 Kontaktni kut | 19 |
| 3.3.6 Električna otpornost | 20 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 22 |
| 4.1 Rezultati pretražne elektronske mikroskopije | 22 |
| 4.2 Mehanička svojstva | 28 |
| 4.2.1 Sustav PLA C | 28 |
| 4.2.2 Sustav PLA D | 36 |
| 4.3 DMA analiza | 44 |
| 4.4 DSC analiza | 54 |
| 4.5 Toplinska vodljivost | 65 |
| 4.6 Kontaktni kut | 68 |
| 4.7 Električna otpornost | 70 |
| 5. ZAKLJUČAK | 73 |
| 6. POPIS OZNAKA | 75 |
| 7. LITERATURA | 77 |

1. UVOD

Polimerni materijali sastavni su dio svakodnevnog života i primjenu nalaze u raznim granama industrije. Konvencionalni polimerni materijali pokazuju ozbiljne negativne utjecaje na okoliš poput povećane koncentracije stakleničkih plinova u zraku koji se oslobađaju prilikom njihove proizvodnje. Danas se tehnologije i istraživanja usmjeravaju prema proizvodnji alternativnih polimernih materijala, prvenstveno biopolimera, koji bi posjedovali kvalitetu i svojstva slična konvencionalnim polimerima, ali koji bi ujedno smanjili štetni utjecaj na okoliš.

Neke od prednosti ovakvih plastika uključuju:

- **Biorazgradivost:** Glavna karakteristika petrokemijski dobivenih polimernih materijala je njihova spora biološka razgradnja. Biorazgradnja je proces u kojem se materijal razgrađuje djelovanjem mikroorganizama čije djelovanje može biti potpomognuto svjetlošću, toplinom ili drugim parametrima. Biorazgradivost omogućuje smanjenje količine polimernih materijala i njihovog štetnog utjecaja u okolišu.
- **Smanjenu uporaba neobnovljivih izvora:** Biopolimeri se dobivaju iz obnovljivih izvora energije kao što su biljke i biomasa. Korištenjem ovakvih sirovina smanjuje se iscrpак fosilnih goriva te emisija stakleničkih plinova koji pokazuju štetan učinak na okoliš.
- **Recikliranje:** Jedan od osnovnih zahtjeva proizvodnje biopolimera je razvoj kvalitete i svojstava koja će omogućiti da proizvodi nakon recikliranja posjeduju visoku kvalitetu, a da je sam postupak recikliranja isplativ.

Porozni polimerni materijali primjenjuju se kao adsorbensi, ionski izmjenjivači, katalizatori i propusni materijali [1]. Na tragu prethodno navedenih razloga sve se više proizvode porozni biopolimeri kao alternativa konvencionalnim poroznim polimerima.

Problemi proizvodnje biopolimera vezani su za složen proizvodni proces, moralne dileme zbog upotrebe hrane kao sirovine u proizvodnji u nekim slučajevima te slabiju kvalitetu konačnog produkta u usporedbi s konvencionalnim materijalima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Biopolimeri

Biopolimerima nazivamo sve biološki razgradive polimere, a dijele se na polimere prirodnog podrijetla i sintetske polimere. Biopolimeri prirodnog podrijetla mogu se dalje podijeliti na polimere ekstrahirane izravno iz biomase i polimere dobivene pomoću prirodnih ili genetski modificiranih mikroorganizama [2]. Biopolimeri ekstrahirani iz biomase dijele se na:

- **Polisaharide:** predstavljaju ugljikohidrate veće molekulske mase u čijoj strukturi su monosaharidi povezani glikozidnim vezama. U stanicama imaju ulogu strukturalne potpore (hitin i celuloza), energetskog izvora (škrob i glikogen) te regulacije bioloških procesa.
- **Proteine:** predstavljaju makromolekule koje su građene od velikog broja lanaca aminokiselina koje su povezane peptidnom vezom. U stanicama imaju strukturnu ulogu (kolagen), ulogu katalizatora (enzimi) te ulogu transporta molekula (hemoglobin).
- **Lipide:** predstavljaju široku skupinu molekula topljivih u nepolarnim organskim otapalima (vosak, kolesterol).

Najpoznatiji primjeri polimera dobivenih pomoću genetski modificiranih organizama su bakterijska celuloza, PHB/HV i PHAs [2].

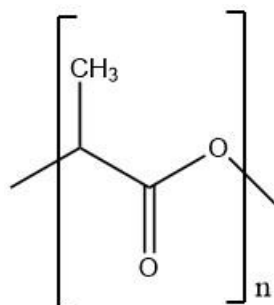
Na slici 1 prikazan je primjer životnog ciklusa biorazgradivog polimernog materijala.



Slika 1. Životni ciklus biorazgradivog polimernog materijala [3]

2.2 Poli(laktidna kiselina)

Poli(laktidna kiselina) (PLA) je reciklabilan, biorazgradivi poliester koji se proizvodi iz obnovljivih sirovina fermentacijom glukoze ili saharoze iz šećerne repe ili kukuruza [4]. Na slici 2 prikazana je osnovna ponavljajuća jedinica unutar strukture poli(laktidne kiseline).



Slika 2. Struktura poli(laktidne kiseline)

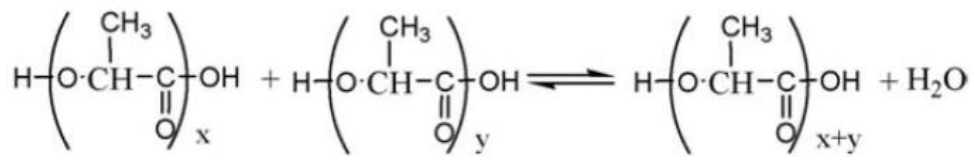
2.3 Sinteza poli(laktidne kiseline)

Sinteza poli(laktidne kiseline) započinje sintezom monomera mliječne kiseline. Mliječna kiselina sintetizira se procesom mikrobne fermentacije ili kemijskom sintezom. Primjenom kemijske sinteze nastaje racemična smjesa L-mliječne kiseline i D-mliječne kiseline, stereoizomera čija je struktura prikazana na slici 3; dok se procesom fermentacije odabirom mikroorganizama može kontrolirati nastala količina pojedinog izomera.



Slika 3. Struktura L-mliječne kiseline (lijevo) i D-mliječne kiseline(desno) [5]

Potom slijedi proces pročišćavanje dobivenog produkta primjenom nanofiltracije ili elektrodijalize. Nakon pročišćavanja, oligo(mliječna kiselina) se sintetizira procesom polikondenzacije dok procesom depolimerizacije nastaje laktid. Iz nastalih L-laktida, D-laktida i mezo-laktida PLA se sintetizira procesom polikondenzacije (slika 4) ili procesom polimerizacije otvaranjem prstena (slika 5), uz dodatak metalnih ili organskih katalizatora [6].

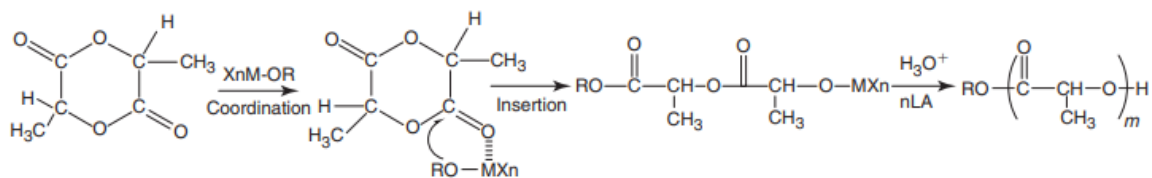


Slika 4. Nastajanje PLA procesom polikondenzacije [7]

U prethodno prikazanoj reakciji polikondenzacije, jedan od produkata reakcije je i voda koja se uklanja iz reakcijske smjese s ciljem pomicanja kemijske ravnoteže u desnu stranu i stvaranja produkata reakcije. Uklanjanje vode tijekom polikondenzacije značajno će utjecati na povećanje iskorištenja reakcije, a time i na molekulsku masu polimera. Tijekom polimerizacije učinkovitost uklanjanja vode se smanjuje zbog porasta viskoznosti pa nastali polimer ima malu molekulsku masu [8]. U svrhu dobivanja produkta velike molekulske mase danas se pretežito primjenjuje polimerizacija otvaranjem prstena.

2.3.1 Polimerizacija otvaranjem prstena

Proces polimerizacije otvaranjem prstena iniciran je ionima. U slučaju PLA, monomer je ciklički dimer laktida mliječne kiseline. Velika molekulska masa konačnog produkta omogućena je kontrolom čistoće laktida. Kao katalizator najčešće se primjenjuju kositar(II)-2-etilheksanoat, a sama reakcija inicira se dodatkom vode ili alkohola. Reakcija se odvija u dva koraka. U prvom koraku nastaje kompleks između monomera i inicijatora nakon čega slijedi preuređivanje kovalentnih veza; tada se monomer ubacuje unutar kisik-metal veze inicijatora, a njegova se ciklička struktura otvara cijepanjem veze acil-kisik, a metal ugrađuje alkoksidnom vezom u lanac (slika 5) [9].



Slika 5. Proces polimerizacije otvaranjem prstena [9]

2.4 Svojstva poli(laktidne kiseline)

PLA je termoplastičan polimer kojeg karakterizira velika čvrstoća, laka obradivost te biokompatibilnost. Mehanička svojstva polilaktidne kiseline, ponajviše tlačna čvrstoća i Youngov modul slične su nekim konvencionalnim polimerima poput polistirena (PS) i polietilentereftalata (PET). Ovisno o mehaničkim svojstvima, PLA može varirati u rasponu od mekih i elastičnih materijala do materijala velike čvrstoće. Tako npr. Youngov modul komercijalnog PLA (92 % L-laktida i 8 % mezo-laktida) iznosi 2,1 GPa, a nakon plastificiranja iznosi 0,7 MPa, dok mu prekidno istežanje raste i do 200 %. Osim toga, promjenom udjela enantiomera unutar strukture PLA također se može utjecati na mehanička svojstva, gdje se povećanjem udjela L-laktida povećava vrijednost Youngovog modula materijala. Stoga je moguće mehanička svojstva PLA lako prilagođavati ovisno o njegovoj primjeni. Talina PLA je viskoelastična, nenjutnovska kapljevina. Semikristalni PLA pokazuje veću viskoznost od amornog PLA što je posljedica razlika u makromolekulnoj strukturi [9].

PLA je vrlo lako otopiti u većini organskih ugljikovodika, primjerice u kloroformu, dioksanu, furanu i drugim kloriranim i fluoriranim spojevima. Za razliku od njih, PLA nije topiv u polarnim otapalima kao što su voda i alkoholi (npr. metanol i etanol) te nepolarnim alkanima (npr. heksan i heptan) [9].

Pokazuje dobra barijerna svojstva prema nekim plinovima kao što su ugljikov dioksid, kisik i vodena para zbog čega se koristi u proizvodnji ambalaže [9].

Površinska energija komercijalnog PLA (92 % L-laktida i 8 % mezo-laktida) iznosi 49 mJ m⁻² što pokazuje hidrofobnije ponašanje u odnosu na druge biopoliestere [9]. Ovo svojstvo može predstavljati problem kad se zahtijeva veća hidrofilnost PLA materijala, npr. u procesu remedijacije i filtracije vode.

2.5 Primjena polilaktidne kiseline

PLA kao biorazgradivi polimer ima vrlo raširenu primjenu od medicine do automobilske industrije. Primjena PLA u medicini i farmaceutskoj industriji moguća je zbog njegove biokompatibilnosti, netoksičnosti i mogućnosti resorpcije metaboličkim putem. Također, zbog navedenih svojstava široku primjenu nalazi i u tkivnom inženjerstvu te proizvodnji medicinskih implantata i konca za šivanje. Primjenjuje se u proizvodnji materijala za 3D printanje te u tekstilnoj industriji. Tkanine izrađene od PLA su prozirne te se mogu

reciklirati. PLA se koristi i u proizvodnji ambalaže, boca, zdjela za hranu, čaša, slamki te vrećica za čaj [10]. Primjena PLA u poljoprivredi temelji se na činjenici da se može lako izvlačiti u folije koje mogu pokriti veliku površinu te zaštititi poljoprivredne površine od korova.

2.6 Izrada poroznog materijala faznom separacijom

Fazna separacija polimerne otopine je proces koji se temelji na odvajanju jednofaznog sustava u kontinuirani višefazni sustav iniciran smanjenjem slobodne energije homogene polimerne otopine i različitom topljivošću polimera u smjesi s otapalom. Nastali višefazni sustav sastoji se od faze koncentracijski bogate polimerom i od faze koncentracijski siromašne polimerom. Nakon isparavanja otapala, faza bogata polimerom se stvrdne i postane spužvasta dok faza siromašna polimerom postaje porozna membrana zarobljena unutar mase stvrdnutog polimera. Na temelju razlike u termodinamičkom stanju otopine polimera fazna separacija može se podijeliti na:

- Faznu separaciju induciranu neotapalom (*eng. nonsolvent induced phase separation, NIPS*) – raspršenje neotapala u stabilnoj otopini polimera mijenja slobodnu energiju sustava i sustav prelazi u nestabilno stanje što dovodi do stvaranja dvofazne strukture s polimerom kao kontinuiranom fazom i otapalom kao dispergiranom fazom na površini.
- Toplinski induciranu faznu separaciju (*eng. thermally induced phase separation, TIPS*) – odvija se procesom brzog hlađenja otopine polimera ili grijanjem polimerne smjese kako bi se isparavanjem otapala potaknulo odvajanje faza.
- Faznu separaciju induciranu parom (*eng. vapor-induced phase separation, VIPS*) – proces koji se odvija u okruženju koncentriranih para neotapala i temelji se na apsorpiranju para neotapala, često vode, iz okolnog zraka. Odvajanje faza započinje prodiranjem neotapala iz okoline u otopinu [11].

Prednosti i mane svakog od navedenih procesa izrade materijala dane su u tablici 1.

Tablica 1. Usporedba procesa fazne separacije [12]

| | NIPS | TIPS | VIPS |
|-----------|---|---|--|
| Prednosti | Mogućnost dobivanja raznolike porozne strukture, visoka selektivnost, niska radna temperatura | Laka kontrola procesa, ujednačena struktura | Kristalizacija |
| Nedostaci | Mnogo radnih parametara, nastanak prstolikih pora, mala čvrstoća | Zahtijeva veliku količinu energije, uporaba otapala: mala molekulska masa, visoka temperatura vrenja, niska hlapljivost | Potrošnja energije, mnogi procesni parametri |

2.7 Izrada i primjena PLA pripremljenog faznom separacijom

U svrhu dobivanja mikroporoznih ultrafiltracijskih PLA membrana za separacijske procese primjenjuju se L-L (tekuće - tekuće) i S-L (kruto - tekuće) fazna separacija [11].

Toplinski inducirana fazna separacija najčešće se koristi prilikom elektroispredanja za razvoj mikroporoznih PLA vlakana. Porozna struktura vlakana koji posjeduju visoku specifičnu površinu zajedno s visokom poroznošću može olakšati difuziju i transport tekućina, primjerice u primjeni nosača lijekova [11].

Porozni polimerni materijali danas se sve više primjenjuju za proizvodnju posuda za čuvanje hrane. Stoga se razvijaju brojne metode u svrhu proizvodnje poroznih polimernih materijala, kao što su elektroispredanje, ekspaniranje i fazna separacija. U svrhu proizvodnje poroznog PLA materijala najčešće se koristi fazna separacija inducirana neotapalom. Prednosti ove metode uključuju jednostavnost te mogućnost obrade na sobnoj temperaturi [13].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

Prilikom izrade poroznog polimernog materijala korištene su sljedeće kemikalije i materijali:

- komercijalne granule PLA 4043D, tvrtke NatureWorks (2 % *D*-izomera, $M_w = 111$ kDa)
- kloroform (99 %, Lach-Ner)
- etanol (96 %, Lach-Ner)
- *n*-butanol (99 %, Lach-Ner)
- diklormetan (99 %, Lach-Ner)
- butil acetat (99 %, Lach-Ner)

3.2 Postupak pripreme poroznog PLA materijala

Cilj je bio pripremiti porozni PLA materijal iz komercijalnih PLA granula faznom separacijom induciranom neotapalom putem dva sustava otapalo/neotapalo. Osnovni podaci o korištenim sustavima dani su u tablicama 2 i 3:

Tablica 2. Odvage i kemikalije za pripremu filma sustavom kloroform/etanol i *n*-butanol (sustav PLA C)

| Kemikalija | Odvaga, g |
|-------------------|------------------|
| PLA granule | 1,0 |
| Kloroform | 33,3 |
| Etanol | 1,0 |
| <i>n</i> -butanol | 1,0 |

Tablica 3. Odvage i kemikalije za pripremu filma sustavom diklormetan/*n*-butanol i butil acetat (sustav PLA D)

| Kemikalija | Odvaga, g |
|-------------------|------------------|
| PLA granule | 1,0 |
| Diklormetan | 33,3 |
| <i>n</i> -butanol | 1,0 |
| Butil acetat | 1,0 |

Nakon pripreme, smjesa se ostavi miješati na magnetsku miješalicu dok se PLA u potpunosti otopi (cca 3-4 sata), nakon čega se u svaki sustav naknadno dodaje 4 ml smjese neotapala (1/1, v/v), osim kod uzoraka kod kojih se ispitivao utjecaj količine neotapala, tj. kod kojih se varirala količina dodanog neotapala. Kao kontrolni, usporedni uzorak poroznog PLA uzet je onaj pripremljen sa 4 mL dodatnog neotapala koji nije dodatno miješan te koji je sušen u digestoru, oznaka tog uzorka je PLA X 04 (legenda: X=C za sustav s kloroformom kao otapalom i X=D za sustav s diklormetanom kao otapalom).

Cilj je bio ispitati utjecaj i režim miješanja, sušenja i utjecaj količine dodanog neotapala za svaki od sustava.

1. Režim miješanja – odabrana su dva režima miješanja nakon dodatka dodatne količine neotapala: magnetskom miješalicom i ultrazvučnim homogenizatorom kako bi se raspršila smjesa neotapala.
2. Utjecaj vremena miješanja – nakon što se PLA otopio i dodala nova količina neotapala, ispitivao se utjecaj vremena miješanja takve smjese na magnetskoj miješalici (tablica 4) i ultrazvučnom homogenizatoru (tablica 5) na karakteristike poroznog PLA materijala.

Tablica 4. Ispitivanje utjecaja vremena miješanja na magnetnoj miješalici

| Uzorak | Vrijeme miješanja, min | Oznaka |
|---------------|-------------------------------|---------------|
| 2 | 5 | PLA X M5 |
| 3 | 15 | PLA X M15 |
| 4 | 30 | PLA X M30 |
| 5 | 60 | PLA X M60 |
| 6 | 90 | PLA X M90 |

Tablica 5. Ispitivanje utjecaja vremena miješanja s ultrazvučnim homogenizatorom (snaga sonde = 50 %)

| Uzorak | Vrijeme miješanja, min | Oznaka |
|---------------|-------------------------------|---------------|
| 7 | 1 | PLA X US1 |
| 8 | 2 | PLA X US2 |
| 9 | 3 | PLA X US3 |
| 10 | 4 | PLA X US4 |
| 11 | 5 | PLA X US5 |

Nakon miješanja, otopina polimera se izlije u kalup (Petrijeva zdjelica) te se ostavi sušiti u digestoru kako bi otapalo potpuno ishlapilo iz smjese.

3. Režim i vrijeme sušenja – nakon pripreme uzorka i dodatka neotapala bez miješanja, ispitan je način sušenja i vrijeme sušenja. Nakon dodatka neotapala u sustav i izlijevanja otopina u kalupe ispitivao se utjecaj režima sušenja u običnom sušioniku pri 30 °C (tablica 6) te sušenja u vakuum sušioniku pri 30 °C i tlaku od 500 mmHg (tablica 7).

Tablica 6. Ispitivanje režima i vremena sušenja u običnom sušioniku

| Uzorak | Vrijeme sušenja | Oznaka |
|---------------|-----------------------------------|---------------|
| 12 | Puno vrijeme sušenja, 6 h | PLA X 6OS |
| 13 | 3 h u sušioniku zatim u digestoru | PLA X 3OS_D |
| 14 | 4 h u sušioniku zatim u digestoru | PLA X 4OS_D |
| 15 | 2 h u sušioniku zatim u digestoru | PLA X 2OS_D |

Tablica 7. Ispitivanje režima i vremena sušenja u vakuum sušioniku

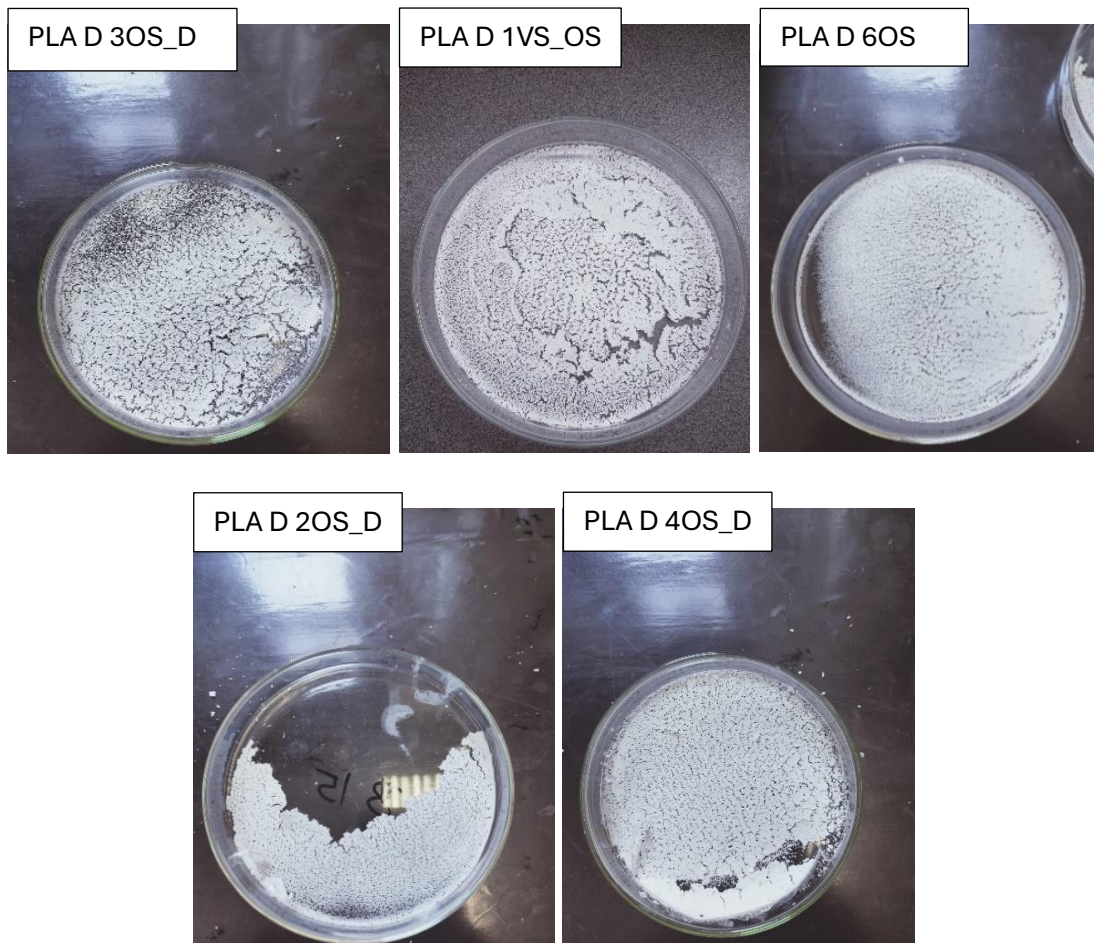
| Uzorak | Vrijeme sušenja | Oznaka |
|---------------|---|---------------|
| 16 | Puno vrijeme sušenja, 4h | PLA X 4VS |
| 17 | 2 h u vakuum sušioniku, zatim običan sušionik | PLA X 2VS_OS |
| 18 | 2 h vakuum sušionik, ostatak digestor | PLA X 2VS_D |
| 19 | 3 h vakuum sušionik, ostatak digestor | PLA X 3VS_D |
| 20 | 1 h vakuum sušionik, ostatak digestor | PLA X 1VS_D |
| 21 | 1 h vakuum sušionik, ostatak sušionik | PLA X 1VS_OS |
| 22 | 3 h vakuum sušionik, ostatak sušionik | PLA X 3VS_OS |

4. Utjecaj količine neotapala – ispitivao se utjecaj količine neotapala (tablica 8) koja se naknadno dodaje u smjesu.

Tablica 8. Ispitivanje utjecaja količine neotapala

| Uzorak | Količina neotapala, ml | Oznaka |
|---------------|-------------------------------|---------------|
| 23 | 1 | PLA X 1ml |
| 24 | 2 | PLA X 2ml |
| 25 | 8 | PLA X 8ml |
| 26 | 10 | PLA X 10ml |
| 27 | 15 | PLA X 15ml |

Pojedini PLA porozni filmovi iz sustava PLA D nisu se mogli uspješno pripremiti (slika 6) te se nisu mogli u potpunosti okarakterizirati.



Slika 6. Neuspjeli uzorci iz sustava PLA D

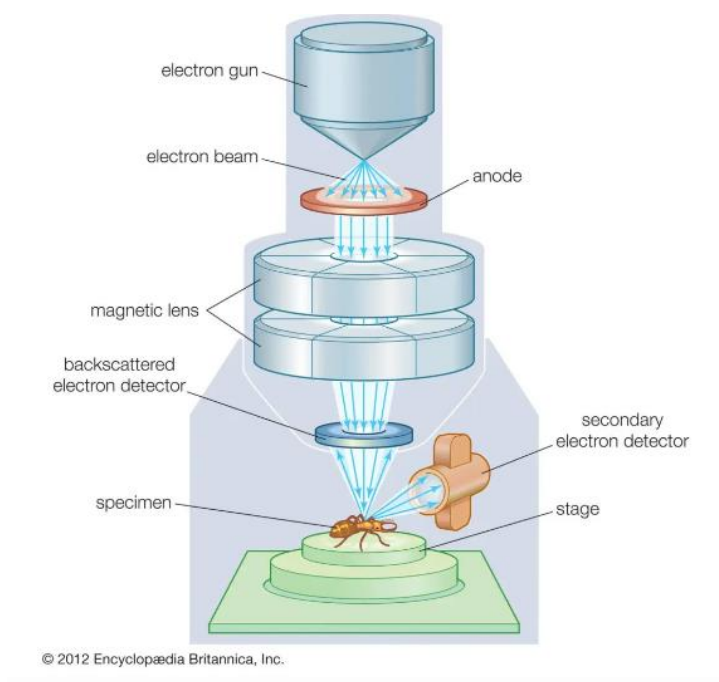
3.3 Metode karakterizacije

3.3.1 Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija je tehnika kojom se može dobiti uvid u strukturu promatranog uzorka na nanometarskoj razini. Najčešće se koriste transmisijski elektronski mikroskop (TEM, *engl. transmission electron microscope*) i pretražni elektronski mikroskop (SEM, *engl. scanning electron microscope*).

Rad pretražnog elektronskog mikroskopa temelji se na ispućavanju zrake elektrona prema površini uzorka koji se nalazi u vakuumu u svrhu izbjegavanja interakcija snopa elektrona sa česticama zraka. Prilikom sudara snopa elektrona s površinom materijala dolazi do oslobađanja sekundarnih elektrona iz uzorka koji u interakciji s detektorom stvaraju sliku [14].

Princip rada pretražnog elektronskog mikroskopa dana je na slici 7:



Slika 7. Princip rada pretražnog elektronskog mikroskopa [15]

Snimanje površine uzoraka poroznih PLA matrica provedeno je pomoću SEM mikroskopa na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Uzorci su prethodno napareni te su snimani pod naponom od 1 kV.

Uzorak je pripremljen krtim lomom te postavljen okomito kako bi se snimila unutrašnjost uzorka. Uzorci su napareni u komori pod atmosferom argona sa zlatom u trajanju od 1

minute te snimani pri naponu od 10 kV. Slika uređaja pretražnog elektronskog mikroskopa VEGA3, tvrtke Tescan nalazi se na slici 8.



Slika 8. Pretražni elektronski mikroskop

3.3.2 Mehanička analiza

Mehanička analiza obuhvaća analizu ponašanja materija pod utjecajem naprezanja. Prilikom djelovanja sile na neki materijal nastaju odgovarajuća naprezanja koja uzrokuju nastanak deformacija. Nastalo naprezanje jednako je omjeru primijenjene sile i površine na koju ta sila djeluje:

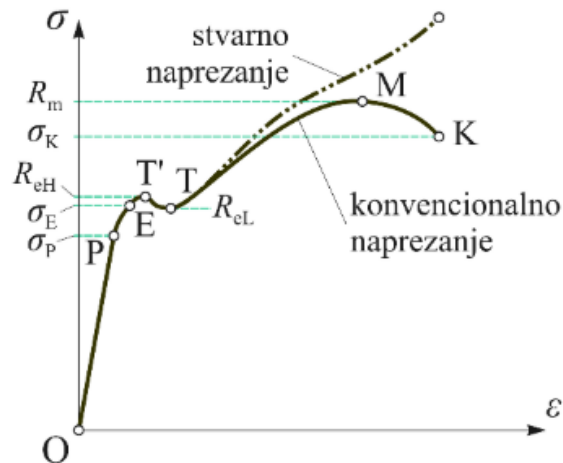
$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Deformacije koje nastaju prilikom djelovanja sile mogu biti plastične ili elastične, a povezane su s ponašanjem materijala nakon prestanka djelovanja sile. Elastična deformacija je najčešće karakterizirana vraćanjem materijala u početno stanje prije naprezanja ili krtnim lomom, dok je plastična deformacija karakterizirana trajnom deformacijom (produljenjem) materijala [16]. Relativno produljenje materijala računa se prema izrazu:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2)$$

Gdje je ε relativno produljenje, L_0 početna duljina materijala, L duljina materijala nakon djelovanja sile.

Omjer naprezanja i relativnog produljenja u linearnom, elastičnom području nazivamo Youngovim ili rasteznim modulom elastičnosti. Rezultati mehaničke analize najčešće se prikazuju pomoću dijagrama koji prikazuje odnos naprezanja i relativnog produljenja. Područje ispod grafičkog prikaza dijagrama prikazuje rad (W) potreban za kidanje materijala, odnosno žilavost materijala. Na slici 9 prikazan je dijagram naprezanje-istezanje za niskouglični čelik:



Slika 9. Dijagram naprezanje-istezanje za niskouglični čelik [17]

Analiza uzoraka provodila se na kidalici Zwick 1445 koja je prikazana na slici 10. Uzorci PLA za analizu su se pripremali rezanjem filma u epruvete širine 1 cm i duljine 10 cm. Brzina izvlačenja na kidalici iznosila je 10 mm min^{-1} . Od svakog uzorka se rezalo 5 epruveta za analizu, a bilježile su se vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja, Youngovog modula elastičnosti te žilavosti.



Slika 10. Mehanička kidalica [18]

3.3.3 Dinamičko-mehanička analiza

Dinamičko-mehanička analiza (DMA) je analiza kojom se prati reološko ponašanje polimernih materijala pri cikličkom deformiranju. Nastala deformacija mijenja se sinusoidalno s vremenom pri istoj frekvenciji [18]. Metodom se dobiju podaci o kutu faznog pomaka ($\tan \delta$) koji predstavlja energiju potrebnu za savladavanje trenja, modul pohrane (E') koji predstavlja komponentu naprezanja koja je u fazi s deformacijom te modul gubitka (E'') koji predstavlja naprezanje vezano za viskoznu komponentu. Primjenom cikličkog naprezanja na idealno elastičnu krutinu deformacija i naprezanje su u fazi. Primjenom cikličkog naprezanja na viskozni materijal dolazi do zaostajanja naprezanja za kut čija vrijednost iznosi $\frac{\pi}{2}$. Djelovanjem cikličkog naprezanja na viskoelastične materijale dolazi do zaostajanja deformacije za kut δ ($0 < \delta < \frac{\pi}{2}$) [19]. DMA analiza uzoraka PLA provedena je na reometru HR 30, tvrtke TA Instruments sa mogućnosti provedbe DMA analize u vlačnom načinu rada prikazanom na slici 11. Uzorak je analiziran pri frekvenciji od 1 Hz u temperaturnom rasponu od 0 do 150 °C uz brzinu zagrijavanja od 3 °C min⁻¹. Dimenzije analiziranih uzoraka su 3,5 cm visina x 1,5 cm širina te debljina uzoraka oko 1 mm.



Slika 11. DMA uređaj

3.3.4 Toplinske metode

3.3.4.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC, *engl. Differential scanning calorimetry*) je toplinska metoda kojom se mjeri toplinski tok povezan sa strukturom i strukturnim promjenama materijala. Metodom se dobiju kvantitativna i kvalitativna obilježja o fizikalnim i kemijskim promjenama ispitivanog materijala. Kod polimernih materijala DSC metodom mogu se dobiti informacije o kristalnosti materijala, temperatura taljenja i temperatura kristalizacije te entalpijama taljenja i kristalizacije kao i temperatura staklastog prijelaza (staklište) koja je specifična za polimere. Staklište je svojstvo amorfnih materijala, a predstavlja stanje u kojem bočni lanci ili segmenti molekule polimernog lanca postaju pokretljivi. Ono predstavlja temperaturu prijelaza materijala iz staklastog stanja u viskoelastično stanje, tj. stanje pokretljivosti molekule [20].

Rad pretražnog diferencijalnog kalorimetra temelji se na dva moguća načina:

- DSC s mogućnošću kompenzacije snage – temelji se na mjerenju razlike u potrebnoj snazi za održavanje uzorka i reference na istoj temperaturi. Uređaj se sastoji od dvije ćelije koje se zagrijevaju odvojeno, a njihove temperature mjere se odvojenim senzorima.
- DSC s toplinskim tokom – uređaj se sastoji od grijača koji povisuje temperaturu ćelija. Nastale razlike temperature u uzorku bilježe se u funkciji temperature [20].

DSC analiza PLA uzoraka provodila se na DSC uređaju s toplinskim tokom (DSC 823^e), tvrtke Mettler Toledo (slika 12). Analiza je provedena zagrijavanjem materijala u temperaturnom rasponu od 0 °C do 200 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C min⁻¹ u atmosferi dušika protoka 50 ml min⁻¹.



Slika 12. Uređaj za DSC analizu [18]

3.3.4.2 Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost (λ) je fizikalna veličina koja predstavlja potrebnu količinu topline za ostvarivanje gradijenta od 1 K u materijalu površine 1 m². Vrijednost toplinske vodljivosti ovisi o vlažnosti, temperaturi, strukturi i gustoći samog materijala. Toplinska vodljivost određuje se eksperimentalno i dana je sljedećim izrazom:

$$\lambda = \frac{Q \times l}{S \times t \times \Delta T} \quad (3)$$

gdje su: Q – toplina, l – duljina vodiča, S – površina, t – vrijeme provođenja topline i ΔT – temperaturna razlika na krajevima vodiča [21].

Plinovi i pare pokazuju male vrijednosti toplinske vodljivosti, dok metali pokazuju velike vrijednosti.

Male vrijednosti toplinske vodljivosti polimera ograničavaju njegovu primjenu u pojedinim granama industrije. Niske vrijednosti toplinske vodljivosti smanjuju mogućnost primjene polimera u područjima gdje se zahtijeva velika brzina odvođenja topline. Proizvodnja polimera velike vrijednosti toplinske vodljivosti važna je u svrhu rješavanja problema disipacije topline kod velikog broja elektroničkih uređaja.

Mjerenje vrijednosti toplinske vodljivosti uzoraka provedeno je pomoću uređaja THB-1, tvrtke Linseis koji je prikazan na slici 13. Mjerenje se temeljilo na postavljanju uzoraka unutar preše gdje se između uzorka ostavlja sonda. Uređaj šalje u sondu struju od 0,056 A koja generira toplinu u trajanju od 30 s. Uzorku se odredila vrijednost toplinske vodljivosti kao srednja vrijednost 10 mjerenja.



Slika 13. Uređaj za mjerenje toplinske vodljivosti [22]

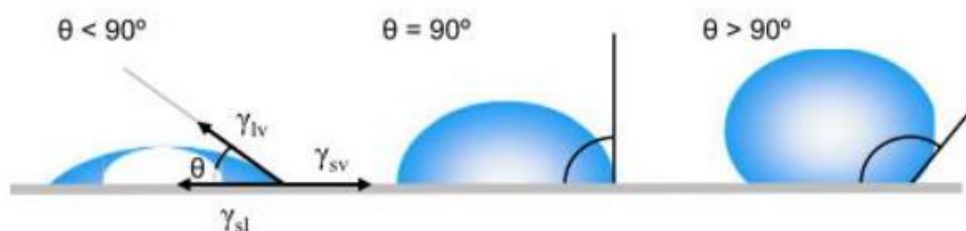
3.3.5 Kontaktni kut

Kontaktni kut geometrijski definiramo kao kut koji zatvara tekućina na granici tri faze na kojoj se dodiruju zrak, krutina i tekućina.

Ravnoteža na granici faza dana je Youngovim izrazom:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \times \cos\theta \quad (4)$$

gdje je γ_{sv} površinska slobodna energija krute faze, γ_{sl} međufazna slobodna energija na granici krutina – kapljevina, γ_{lv} površinska slobodna energija kapljevine, a θ kontaktni kut [23]. Pri određivanju kontaktnog kuta kao ispitne kapljevine najčešće se koriste voda, dijodometan i formamid. Ako kontaktni kut iznosi 0° kapljevina dobro moči površinu materijala i ne dolazi do formiranja kapi na površini. U slučaju korištenja vode kao ispitne kapljevine, ako vrijednost kontaktnog kuta iznosi manje od 90° materijal smatramo hidrofilnim dok iznos veći od 90° govori o hidrofobnom materijalu.



Slika 14. Formiranje kapi na površini materijala i pripadajuće vrijednosti kontaktnog kuta [24]

Mjerenje kontaktnog kuta materijala važno je primjerice u tkivnom inženjerstvu gdje implantati moraju imati hrapavu i poroznu površinu kako bi došlo do urastanja tkiva sa implantatom. Kod ovakvih materijala poželjna je i hidrofilnost površine u svrhu boljeg pričvršćivanja stanica na površini [25].

Hidrofilnost i hidrofobnost membrane važna je pri odabiru materijala za separacijske procese. Membrane napravljene od hidrofilnih polimera kao što je poli(eter-sulfon) koriste se najčešće u procesu reverzne osmoze u svrhu pročišćavanja vode. Membrane napravljene od hidrofobnih polimera kao što je poli(tetrafluoretilen) koriste se u procesima odvajanja plinova te membranske adsorpcije plina [26].

Mjerenje kontaktnog kuta uzoraka provedeno je na goniometru OCA 20 tvrtke DataPhysics metodom viseće kapi (slika 15). Površina uzoraka je odmašćena etanolom i osušena na zraku. Pri mjerenju kontaktnog kuta kao ispitna kapljevina koristila se voda. Vrijednost kontaktnog kuta uzorka izračunata je kao srednja vrijednost 10 mjerenja uz standardnu devijaciju.



Slika 15. Goniometar [18]

3.3.6 Električna otpornost

Električna otpornost predstavlja otpor koji materijal pruža pri prolazu električne struje.

Omski otpor žice računa se prema sljedećoj jednadžbi:

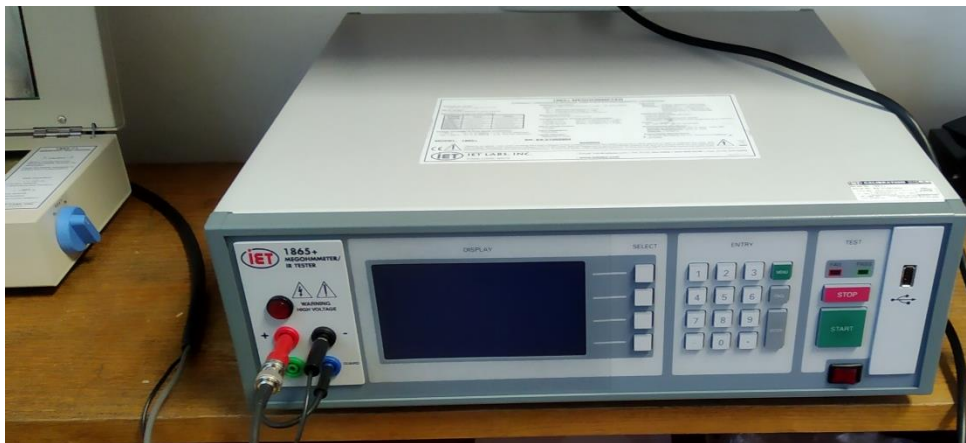
$$R = \rho \times \frac{l}{S} \quad (5)$$

Gdje R označava omski otpor, ρ specifični otpor, l duljinu žice, a S površinu poprečnog presjeka žice. Iz jednadžbe 5 vidljivo je da je otpor struji u žici proporcionalan specifičnom otporu i duljini žice, a obrnuto proporcionalan površini poprečnog presjeka pa je specifični otpor jednak:

$$\rho = \frac{R \times S}{l} \quad (6)$$

Polimeri pokazuju velike vrijednosti električnog otpora zbog čega se pretežito primjenjuju kao izolatori. Međutim nekad postoje i određeni zahtjevi za električni provodljivim polimerima pa se oni često modificiraju kako bi se postigla određena električna provodnost.

Mjerenje električne otpornosti PLA provedeno je na uređaju 1865+ Digital Megohmmeter/IR Tester tvrtke IET LABS prikazanom na slici 16.



Slika 16. Uređaj za mjerenje električne otpornosti

Mjerenje se provodilo tako da se uzorcima najprije izmjerio volumni električni otpor, a zatim se preko izraza 7 izračunala volumna električna otpornost. Izraz 7 dan je od proizvođača uređaja, a glasi:

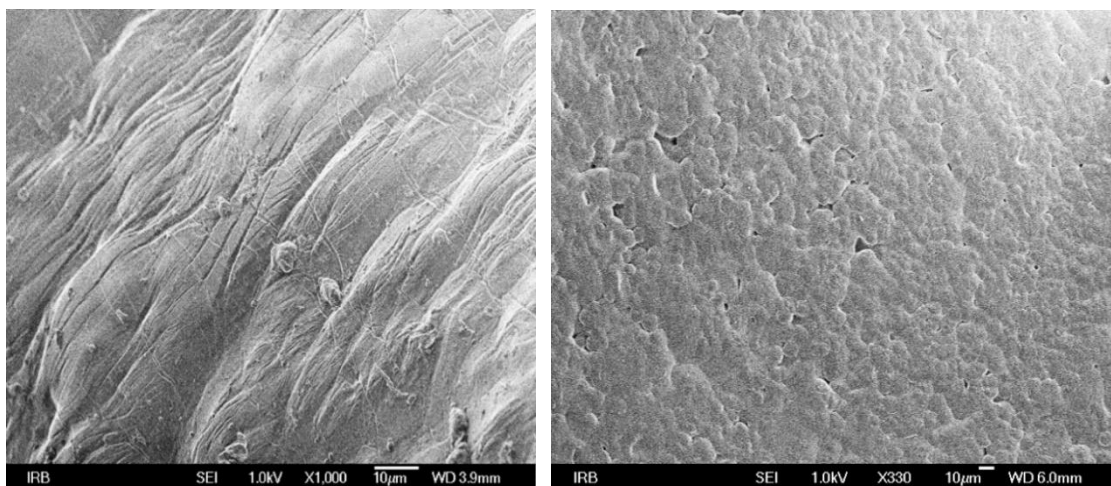
$$\rho_v = \frac{19,6 \times R_v}{l} \quad (7)$$

Gdje ρ_v predstavlja volumnu električnu otpornost, R_v predstavlja volumni električni otpor, a l debljinu uzorka

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Rezultati pretražne elektronske mikroskopije

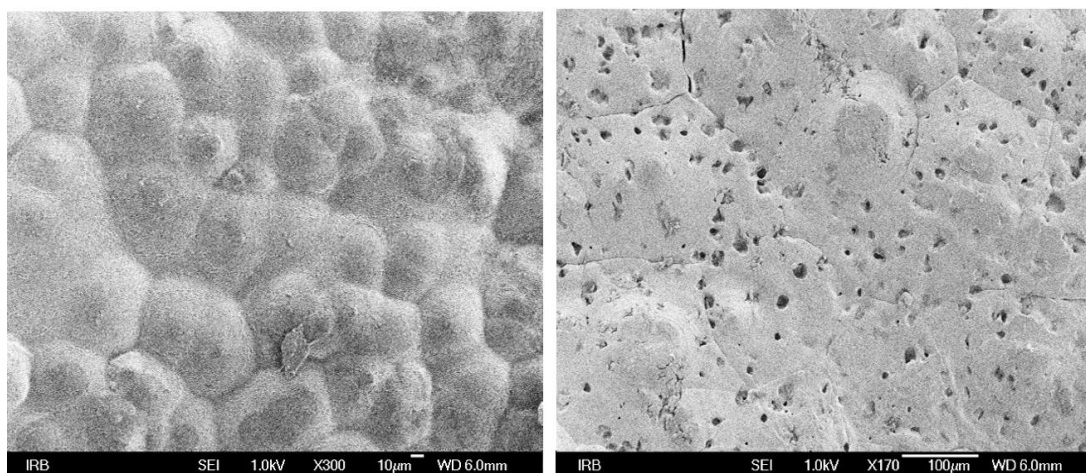
Na slici 17 prikazane su mikrografije površine uzorka PLA C 04 (lijevo) i uzorka koji je dobiven nakon dodatka najveće količine neotapala, PLA C 15ml (desno).



Slika 17. Površinska analiza uzorka PLA C 04 (lijevo) i PLA C 15ml (desno)

Usporedbom mikrografija uzoraka, vidljivo je kako je sa povećanjem količine neotapala poroznost uzorka vidljiva i na površini uzorka.

Na slici 18 prikazana je površinska morfologija uzorka PLA D 04 (lijevo) i uzorka koji je dobiven nakon dodatka najveće količine neotapala, PLA D 15ml (desno).



Slika 18. Površinska analiza uzorka PLA D 04 (lijevo) i PLA D 15ml (desno)

Uspoređujući dva sustava vidljivo je da i u potonjem sustavu sa dodatkom veće količine neotapala dolazi do stvaranja otvorenih pora na površini PLA materijala. Nadalje, usporedbom kontrolnih poroznih filmova PLA C 04 i PLA D 04 (slika 17 i 18, lijevo) kod uzorka sustava PLA D nastaje veći broj pora na površini u odnosu na uzorak iz sustava PLA C. Razlog tome je manja temperatura vrelišta korištenog otapala (diklormetan) koje lakše hlapi uslijed čega se PLA film brže stvrdnjava.

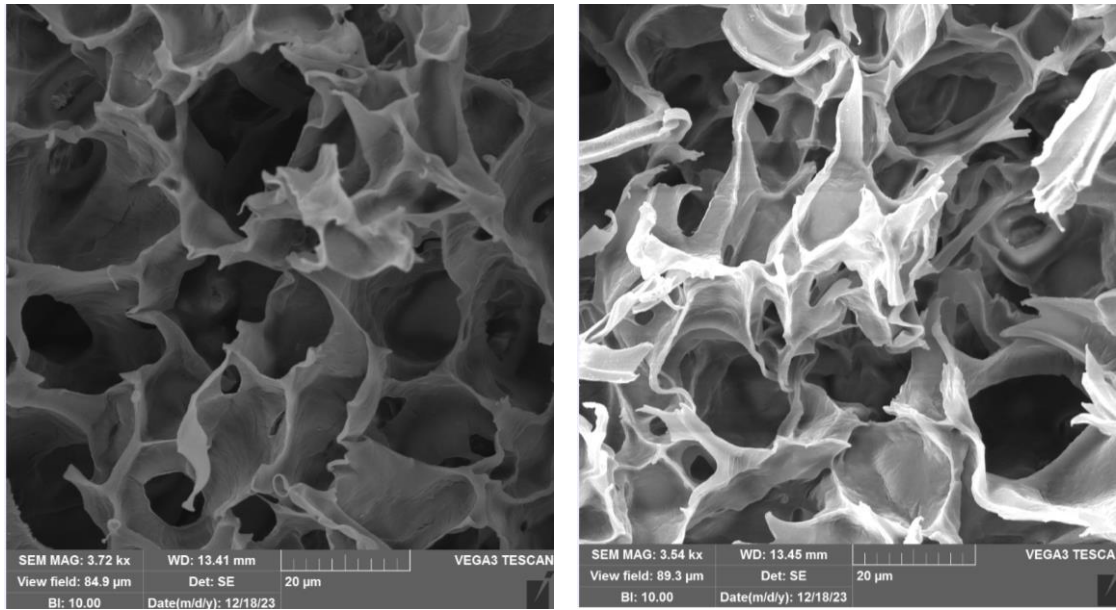
Pojava formiranja većeg broja manjih sferulita kod uzorka sustava PLA D 04 rezultat je veće brzine ekstrakcije otapala zbog čega površinski sloj postaje bogat polimerom te dolazi do brze kristalizacije iz velikog broja malih jezgra. Za razliku od uzorka PLA D 04, kod uzorka PLA C 04 brzina ekstrakcije otapala je manja pa su manje i koncentracija polimera u površinskom sloju te brzina kristalizacije što dovodi do nastanka manjeg broja većih sferulita [27].

Formirane pore u oba uzorka spadaju u skupinu zatvorenih pora dok je na temelju podataka iz tablice 9 razvidno da pore obaju sustava spadaju u skupinu makropora.

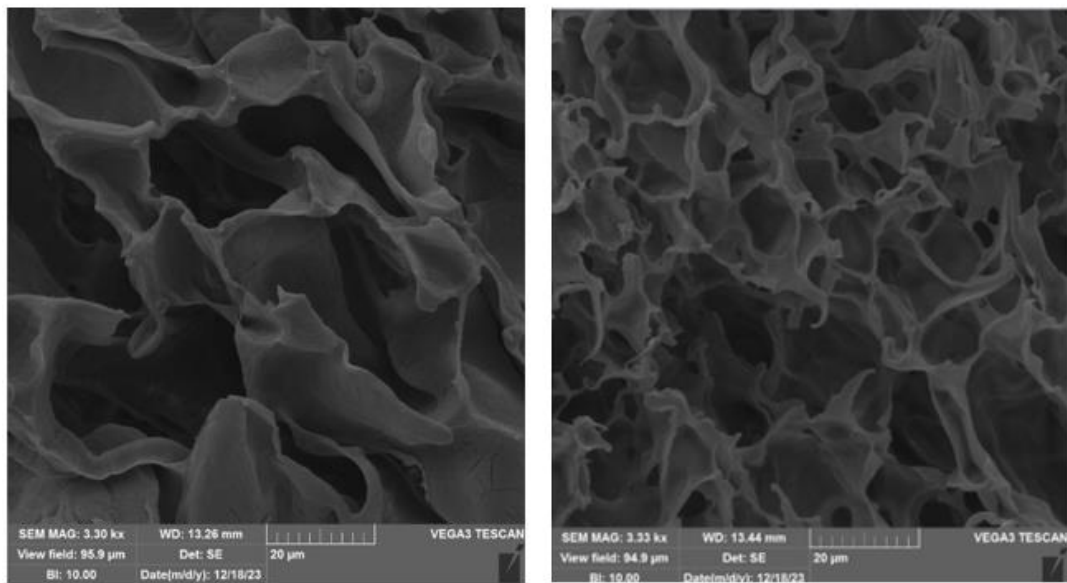
Tablica 9. Klasifikacija pora po veličini prema IUPAC-u [28]

| Tip pora, d [nm] | | | | | |
|--------------------|--------|--------|-------------|-------------|-----------|
| Makro- | Mezo- | Mikro- | Supermikro- | Ultramikro- | Submikro- |
| > 50 | 2 - 50 | < 2 | 0,7 - 2 | < 0,7 | < 0,4 |

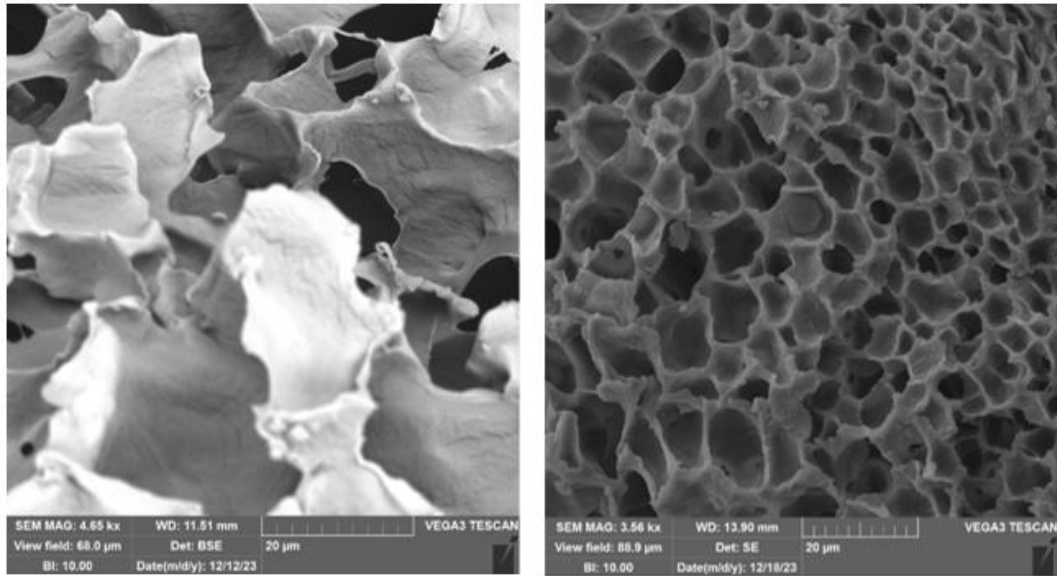
Na slikama 19-24, prikazane su SEM mikrografije uzoraka PLA filmova iz sustava PLA C (lijevo) i PLA D (desno) kojima su varirani uvjeti pripreme.



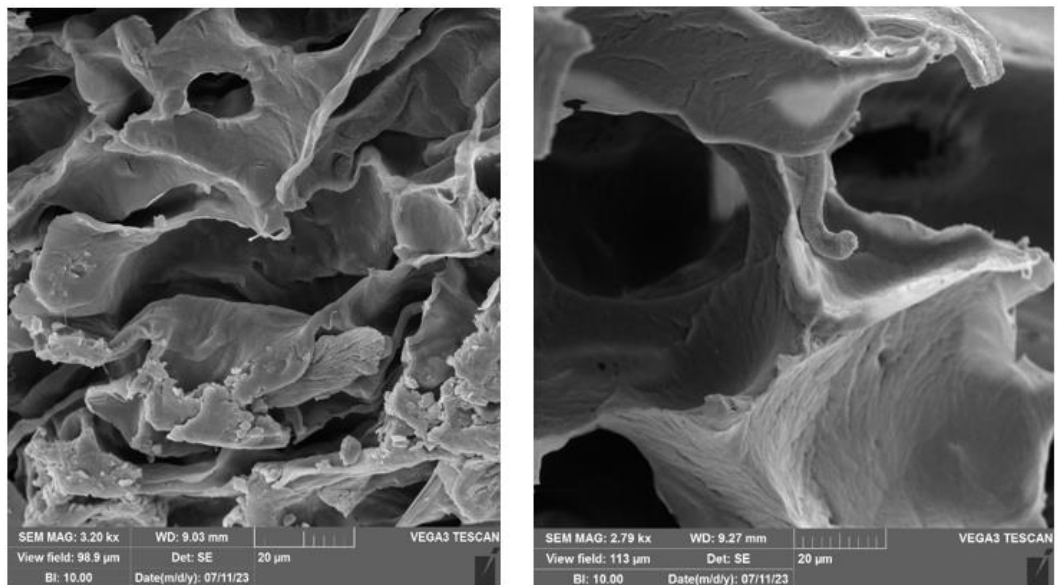
Slika 19. Analiza poprečnog presjeka uzoraka PLA C 04 (lijevo) i PLA D 04 (desno)



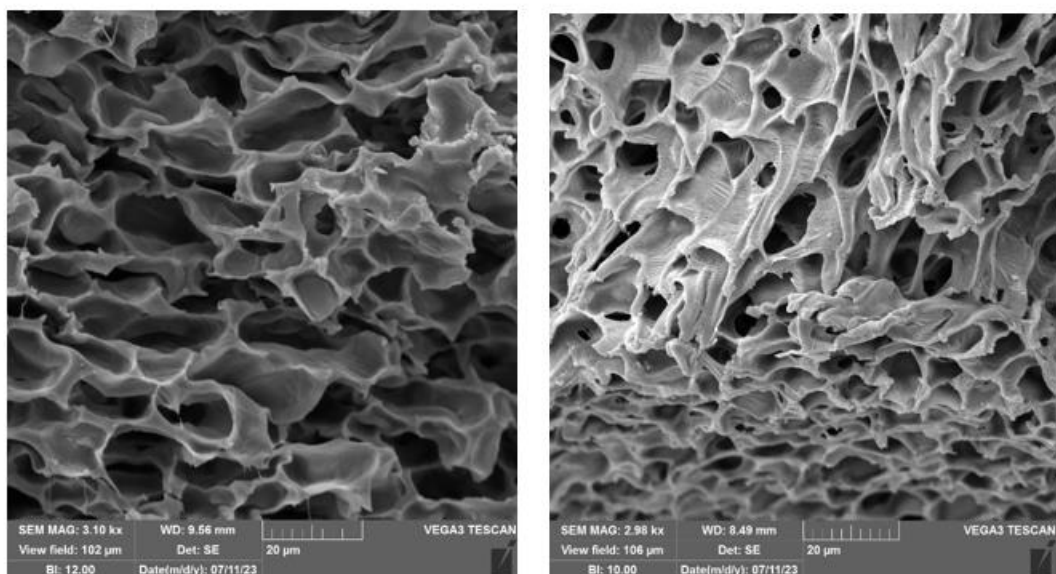
Slika 20. Analiza poprečnog presjeka uzoraka PLA C M30 (lijevo) i PLA D M30 (desno) (miješanje na magnetskoj miješalici 30 minuta.)



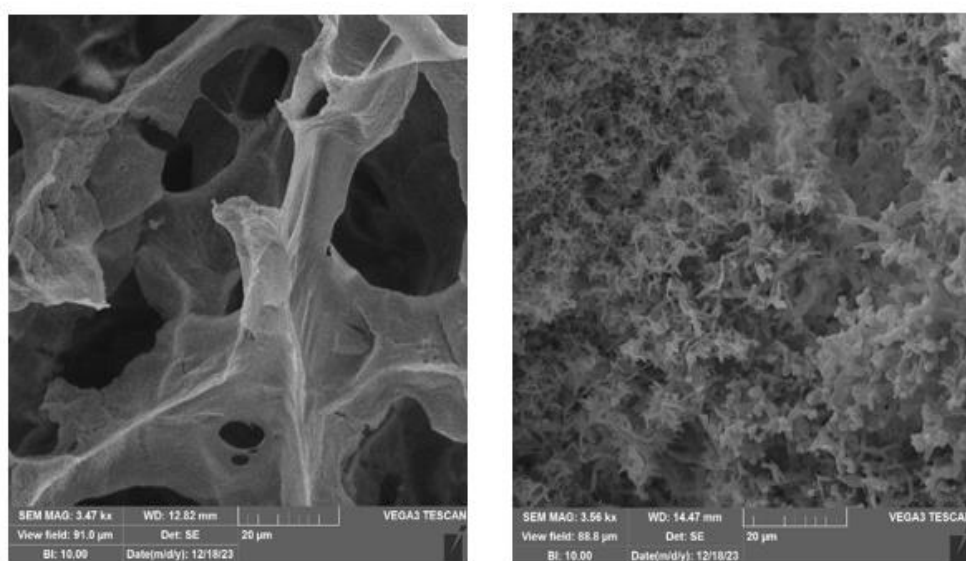
Slika 21. Analiza poprečnog presjeka uzoraka PLA C US3 (lijevo) i PLA D US3 (desno) (miješanje s ultrazvučnim homogenizatorom 3 min)



Slika 22. Analiza poprečnog presjeka uzoraka PLA C 4OS_D (lijevo) i PLA D 4OS_D (desno) (sušenje 4 h u običnom sušioniku, a zatim u digestoru)



Slika 23. Analiza poprečnog presjeka uzoraka PLA C 3VS_D (lijevo) i PLA D 3VS_D (desno) (sušenje 3 h u vakuum sušioniku, a zatim u digestoru)



Slika 24. Analiza poprečnog presjeka uzoraka PLA C 15ml (lijevo) i PLA D 15ml (desno) (maksimalna količina neotapala)

Mikrografije svih snimljenih uzoraka potvrđuju da se unutarnja porozna morfologija postiže bez obzira na uvjete pripreme. Osim toga, u većini slučajeva stvara se asimetrična polimerna membrana, odnosno vidljiv je gradijent veličina pora unutar pripremljene membrane što je karakteristično za NIPS način izrade membrana [29].

Visoko porozna struktura u svim slučajevima izrade membrana omogućena je zbog povećane koncentracije otapala u odnosu na neotapalo tijekom izrade čime se smanjuje i intenzitet ekstrakcije.

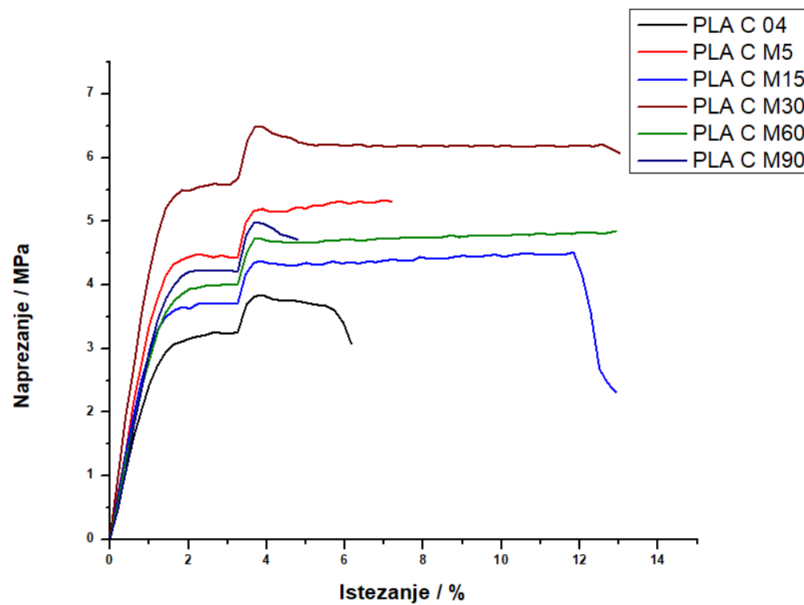
Vidljivo je i kako ovakvim načinom pripreme poroznog PLA materijala dolazi do stvaranja otvorenog poroznog sloja koji se sastoji od velikog broja izduženih šupljina različite veličine. Ovakve membrane mogu se koristiti u procesu ultrafiltracije koloidnih čestica iz otopine male molekulske mase [30].

4.2 Mehanička svojstva

4.2.1 Sustav PLA C

I. Ispitivanje utjecaja miješanja na magnetskoj miješalici

Na slici 25 prikazan je dijagram naprezanje-istezanje uzoraka sustava PLA C kojima je varirano vrijeme miješanja na magnetskoj miješalici.



Slika 25. Dijagram naprezanje-istezanje uzoraka sustava PLA C različitog vremena miješanja na magnetskoj miješalici

U tablici 10 prikazane su vrijednosti prekidne čvrstoće (MPa), prekidnog istežanja (%), Youngovog modula (MPa) te žilavosti (J) uzoraka.

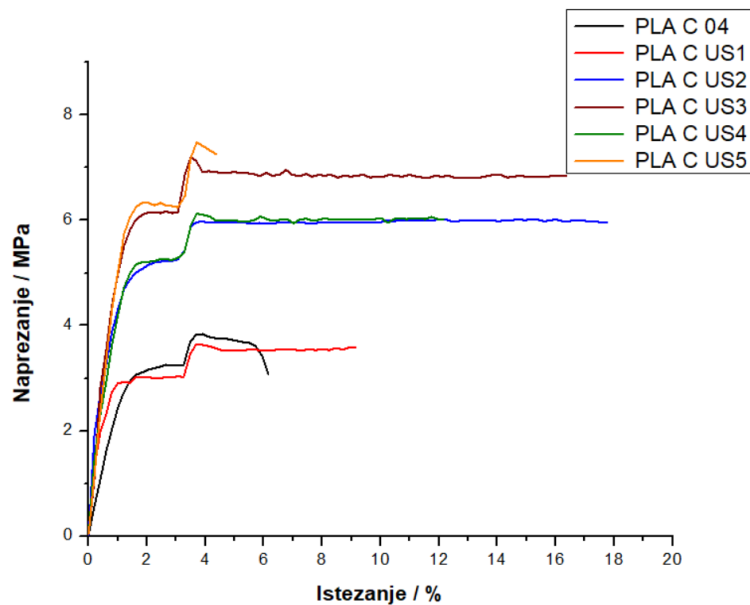
Tablica 10. Mehanička svojstva PLA C uzoraka različitog vremena miješanja na magnetskoj miješalici

| Uzorak | Prekidna čvrstoća / MPa | Prekidno istezanje / % | Youngov modul / MPa | Žilavost / J |
|-----------|-------------------------|------------------------|---------------------|--------------|
| PLA C 04 | 3,14 | 5,08 | 96,40 | 0,06 |
| PLA C M5 | 5,33 | 2,30 | 132,00 | 0,08 |
| PLA C M15 | 4,53 | 11,72 | 108,40 | 0,10 |
| PLA C M30 | 6,18 | 5,04 | 163,00 | 0,20 |
| PLA C M60 | 4,80 | 13,00 | 118,40 | 0,15 |
| PLA C M90 | 4,95 | 4,50 | 128,90 | 0,05 |

Iz rezultata je vidljivo da se dodatnim miješanjem polimerne smjese može povećati čvrstoća krajnjeg materijala, no predugo miješanje ne doprinosi daljnjem poboljšanju čvrstoće materijala. Optimalno vrijeme miješanja na magnetskoj miješalici koje ima pozitivan učinak na prekidnu čvrstoću materijala je oko 30 minuta. Isti pozitivan učinak miješanja vidljiv je i u vrijednostima Youngovog modula i žilavosti materijala, te se prema vrijednostima mehaničkih svojstava uzorak PLA C M30 pokazao najboljim unutar serije filmova pripremljenih miješanjem na magnetskoj miješalici. Svi uzorci pokazuju elastično i plastično ponašanje, te je među njima uzorak PLA C M60 koji ima najveću vrijednost prekidnog istezanja.

II. Ispitivanje utjecaja miješanja s ultrazvučnim homogenizatorom

Na slici 26 prikazan je dijagram naprežanje-istezanje uzoraka sustava PLA C kojima je varirano vrijeme miješanja s ultrazvučnim homogenizatorom.



Slika 26. Dijagram naprezanje-istezanje uzoraka sustava PLA C kojima je varirano vrijeme miješanja s ultrazvučnim homogenizatorom:

U tablici 11 dane su vrijednosti prekidne čvrstoće (MPa), prekidnog istezanja (%), Youngovog modula (MPa) te žilavosti (J) uzoraka.

Tablica 11. Mehanička svojstva PLA C uzoraka koji su se pripremali miješanjem s ultrazvučnim homogenizatorom

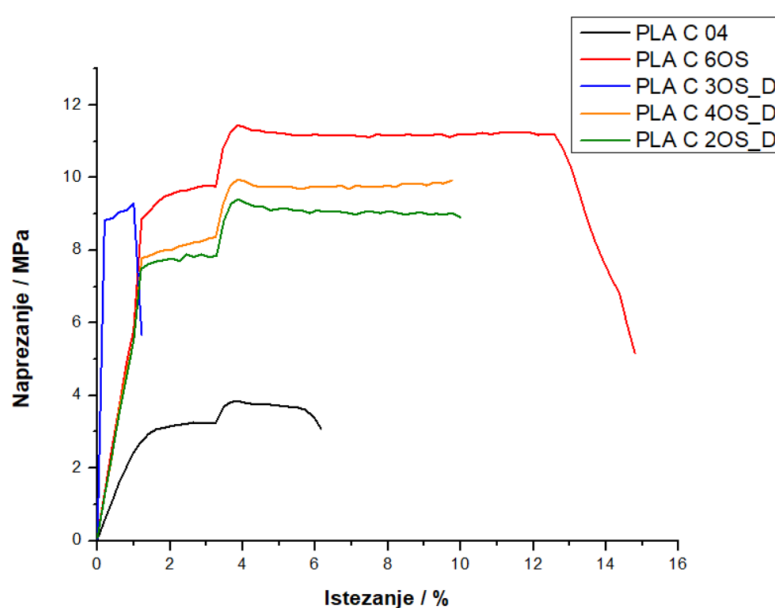
| Uzorak | Prekidna čvrstoća / MPa | Prekidno istezanje / % | Youngov modul / MPa | Žilavost / J |
|-----------|-------------------------|------------------------|---------------------|--------------|
| PLA C 04 | 3,14 | 5,08 | 96,40 | 0,06 |
| PLA C US1 | 3,28 | 10,49 | 57,40 | 0,08 |
| PLA C US2 | 6,03 | 14,24 | 130,20 | 0,26 |
| PLA C US3 | 6,90 | 6,98 | 180,10 | 0,26 |
| PLA C US4 | 6,11 | 7,56 | 138,60 | 0,17 |
| PLA C US5 | 7,50 | 3,82 | 187,20 | 0,05 |

Rezultati su pokazali da dodatnim intenzivnijim raspršivanjem neotapala pomoću ultrazvučnog homogenizatora, polimerni PLA film postaje sve čvršći, te mu raste i rastezni modul. Primijećeno je kako se sa kratkim vremenima raspršivanja neotapala ostvaruje i

veće prekidno istezanje materijala s čime raste i žilavost materijala. Kao i kod slučaja miješanja na magnetskoj miješalici, nakon određenog vremena miješanja postiže se maksimum žilavosti i istezanja, a s povećanjem vremena te vrijednosti opadaju. Primjećuje se da u ovom slučaju čvrstoća materijala ne opada sa vremenom miješanja kao kod miješanja na magnetnoj miješalici.

III. Ispitivanje režima sušenja u običnom sušioniku

Na slici 27 prikazan je dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA C koji su se sušili u običnom sušioniku određeni vremenski period, a zatim u digestoru do konstante mase.



Slika 27. Dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA C koji su se pripremali sušenjem u sušioniku

U tablici 12 prikazane su vrijednosti prekidne čvrstoće (MPa), prekidnog istezanja (%), Youngovog modula (MPa) te žilavosti (J) uzoraka

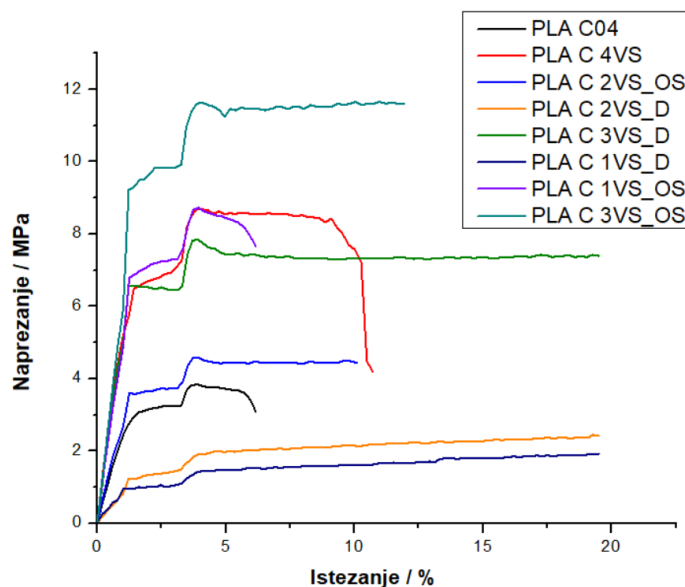
Tablica 12. Mehanička svojstva uzoraka sustava PLA C koji su se pripremali sušenjem u sušioniku:

| Uzorak | Prekidna čvrstoća / MPa | Prekidno istezanje / % | Youngov modul / MPa | Žilavost / J |
|-------------|-------------------------|------------------------|---------------------|--------------|
| PLA C 04 | 3,14 | 5,08 | 96,40 | 0,06 |
| PLA C 6OS | 11,29 | 12,19 | 294,10 | 0,16 |
| PLA C 3OS_D | 9,52 | 4,36 | 274,40 | 0,02 |
| PLA C 4OS_D | 10,03 | 9,81 | 253,70 | 0,07 |
| PLA C 2OS_D | 9,43 | 3,90 | 233,70 | 0,09 |

Iz rezultata je vidljivo da variranje načina i vremena sušenja pokazuje značajan utjecaj na mehanička svojstva materijala, pogotovo na čvrstoću i rastezni modul filma. Potpuno osušeni PLA C 6OS u sušioniku pokazao se mehanički najčvršćim i najžilavijim među ostalima iz ove skupine materijala. Povećanjem vremena sušenja PLA filma u običnom sušioniku, poboljšavaju se i mehanička svojstva pripremljenog materijala.

IV. Ispitivanje režima sušenja u vakuum sušioniku

Na slici 28 prikazan je dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA C koji su se sušili u vakuum sušioniku određeni vremenski period, a zatim u digestoru ili običnom sušioniku.



Slika 28. Dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA C koji su se pripremali sušenjem u vakuum sušioniku, a zatim u digestoru ili običnom sušioniku

U tablici 13 prikazane su vrijednosti prekidne čvrstoće (MPa), prekidnog istezanja (%), Youngovog modula (MPa) te žilavosti (J) uzoraka.

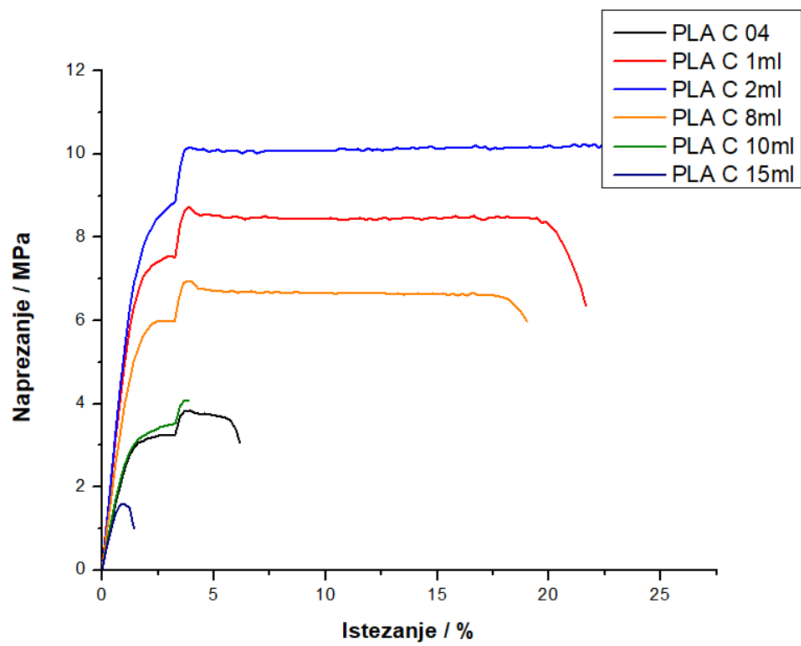
Tablica 13. Mehanička svojstva uzoraka sustava PLA C koji su se sušili u vakuum sušioniku, a zatim u digestoru ili običnom sušioniku

| Uzorak | Prekidna čvrstoća / MPa | Prekidno istezanje / % | Youngov modul / MPa | Žilavost / J |
|--------------|-------------------------|------------------------|---------------------|--------------|
| PLA C04 | 3,14 | 5,08 | 96,40 | 0,06 |
| PLA C 4VS | 8,64 | 5,38 | 210,10 | 0,10 |
| PLA C 2VS_OS | 5,90 | 12,64 | 146,80 | 0,22 |
| PLA C 2VS_D | 3,13 | 54,33 | 43,90 | 0,33 |
| PLA C 3VS_D | 7,85 | 34,49 | 191,40 | 0,34 |
| PLA C 1VS_D | 2,86 | 58,54 | 31,60 | 0,35 |
| PLA C 1VS_OS | 8,45 | 5,18 | 215,70 | 0,06 |
| PLA C 3VS_OS | 11,68 | 10,38 | 298,90 | 0,14 |

Iz rezultata je vidljivo da se sušenjem u vakuum sušioniku dobivaju slabiji materijali u odnosu na običan sušionik, ali se sušenjem u vakuum sušioniku dobivaju istezljiviji materijali te materijali veće žilavosti u odnosu na uzorke sušene u običnom sušioniku i/ili digestoru. Najveća vrijednost prekidnog istezanja uzoraka dobivenih sušenjem u običnom sušioniku izmjerena je kod uzorka PLA C 6OS i iznosi 12,19 % dok sušenjem u vakuum sušioniku ona raste do vrijednosti od 58,54 % (PLA C 1VS_D). Najveća vrijednost žilavosti uzoraka dobivenih sušenjem u običnom sušioniku izmjerena je kod uzorka PLA C 6OS i iznosi 0,16 J dok sušenjem u vakuum sušioniku ona raste do vrijednosti od 0,35 J (PLA C 1VS_D). Osim toga, vidljiv je utjecaj izmjene načina sušenja, gdje je zamjena sušenja u vakuum sušioniku sa sušenjem na zraku dala slabije ali žilavije filmove. Za razliku od toga zamjena sušenja u vakuum sušioniku sa sušenjem u običnom sušioniku daje čvršće filmove.

V. Ispitivanje utjecaja količine neotapala na mehanička svojstva

Na slici 29 prikazan je dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA C kojima se mijenjala količina dodane smjese neotapala.



Slika 29. Dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA C kojima se mijenjala količina dodane smjese neotapala

U tablici 14 prikazane su vrijednosti prekidne čvrstoće (MPa), prekidnog istezanja (%), Youngovog modula (MPa) te žilavosti (J) uzoraka.

Tablica 14. Mehanička svojstva uzoraka sustava PLA C kojima se mijenjala količina naknadno dodane smjese neotapala

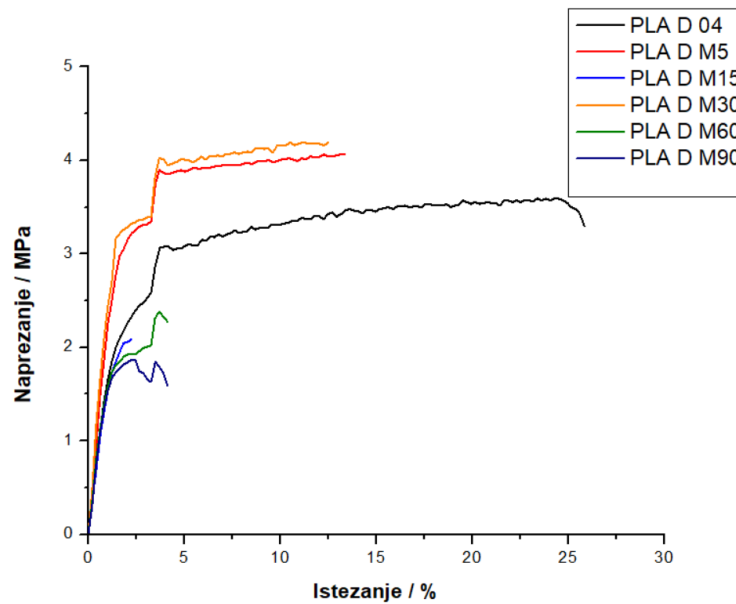
| Uzorak | Prekidna čvrstoća / MPa | Prekidno istezanje / % | Youngov modul / MPa | Žilavost / J |
|---------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------|
| PLA C 04 | 3,14 | 5,08 | 96,40 | 0,06 |
| PLA C 1ml | 8,55 | 5,11 | 223,50 | 0,22 |
| PLA C 2ml | 10,42 | 23,01 | 265,50 | 0,28 |
| PLA C 8ml | 6,75 | 5,09 | 178,30 | 0,28 |
| PLA C 10ml | 3,99 | 4,04 | 103,20 | 0,03 |
| PLA C 15ml | 1,68 | 4,04 | 5,20 | 0,00 |

Iz rezultata vidljivo je da uzorci s manjim volumenom dodatne količine neotapala imaju veću čvrstoću i rastezni modul nego uzorci sa većim količinama neotapala (10 ml i 15 ml). Dodatkom samo 2 ml dodatne smjese neotapala, filmovi su pokazali izrazito dobra mehanička svojstva gdje su čak poboljšana i prekidna čvrstoća i prekidno istezanje. Uzorci s maksimalnom količinom smjese neotapala (10 ml i 15 ml) pokazali su se kao izrazito kruti i slabi. Uz to, s povećanjem količine neotapala, materijali skoro u potpunosti gube plastično područje na dijagramu te imaju samo elastično područje.

Ovakva mehanička svojstva uzoraka s maksimalnom količinom neotapala povezana su s razvijenim porama unutar PLA filma koje su znatno veće nego kod ostalih uzoraka, kao što je prikazano na SEM mikrografijama (slika 24).

4.2.2 Sustav PLA D

I. Ispitivanje utjecaja miješanja na magnetskoj miješalici na mehanička svojstva
Na slici 30 prikazan je dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA D koji su se pripremali miješanjem na magnetskoj miješalici određeno vrijeme.



Slika 30. Dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA D koji su se pripremali miješanjem na magnetskoj miješalici određeno vrijeme

U tablici 15 prikazane su vrijednosti prekidne čvrstoće (MPa), prekidnog istežanja (%), Youngovog modula (MPa) te žilavosti (J) uzoraka.

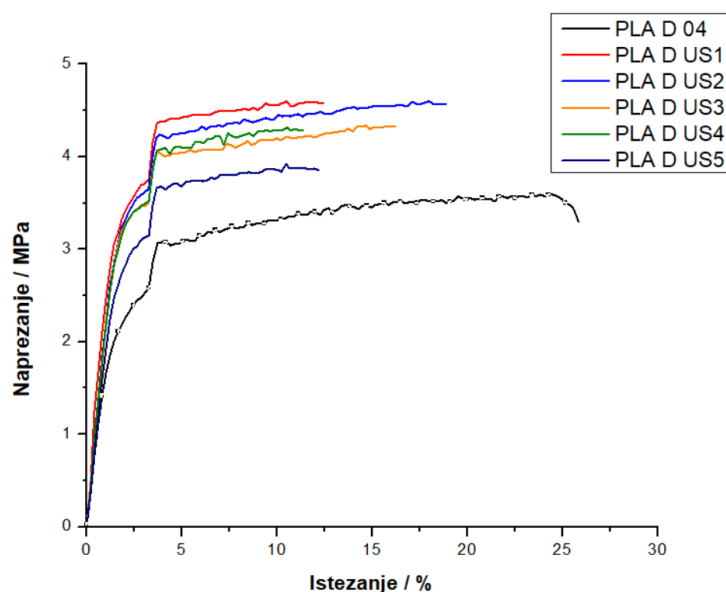
Tablica 15. Mehanička svojstva uzoraka sustava PLA D koji su se pripremali miješanjem na magnetskoj miješalici

| Uzorak | Prekidna čvrstoća / MPa | Prekidno istezanje / % | Youngov modul / MPa | Žilavost / J |
|---------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------|
| PLA D 04 | 3,61 | 23,35 | 27,60 | 0,18 |
| PLA D M5 | 4,09 | 13,48 | 99,60 | 0,14 |
| PLA D M15 | 2,12 | 5,38 | 2,90 | 0,01 |
| PLA D M30 | 4,22 | 11,30 | 101,20 | 0,13 |
| PLA D M60 | 2,41 | 3,86 | 59,60 | 0,03 |
| PLA D M90 | 1,73 | 4,02 | 48,00 | 0,02 |

Iz rezultata je vidljivo da su uzorci iz sustava PLA D koji su dobiveni miješanjem na magnetskoj miješalici slabiji od uzoraka sustava PLA C. Kao i kod sustava PLA C i kod ovog sustava se pokazalo da uzorak dobiven miješanjem na magnetskoj miješalici 30 minuta karakterizira najveća čvrstoća, žilavost i Youngov modul. Povećanjem vremena zamiješavanja u ovom sustavu također pogoršava mehanička svojstva filmova te oni samo pokazuju elastično ponašanje (elastično područje) i ne pokazuju značajnu plastičnu deformaciju prije pucanja.

II. Ispitivanje utjecaja miješanja s ultrazvučnim homogenizatorom

Na slici 31 prikazan je dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA D koji su se pripremali miješanjem s ultrazvučnim homogenizatorom određeno vrijeme.



Slika 31. Dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA D koji su se pripremali miješanjem s ultrazvučnim homogenizatorom određeno vrijeme

U tablici 16 prikazane su vrijednosti prekidne čvrstoće (MPa), prekidnog istezanja (%), Youngovog modula (MPa) te žilavosti (J) uzoraka.

Tablica 16. Mehanička svojstva uzoraka sustava PLA D koji su se pripremali miješanjem s ultrazvučnim homogenizatorom

| Uzorak | Prekidna čvrstoća / MPa | Prekidno istezanje / % | Youngov modul / MPa | Žilavost / J |
|-----------|-------------------------|------------------------|---------------------|--------------|
| PLA D 04 | 3,61 | 23,35 | 27,60 | 0,18 |
| PLA D US1 | 4,34 | 8,54 | 107,40 | 0,11 |
| PLA D US2 | 4,62 | 18,07 | 109,50 | 0,19 |
| PLA D US3 | 3,64 | 16,11 | 82,40 | 0,16 |
| PLA D US4 | 4,33 | 10,81 | 105,10 | 0,11 |
| PLA D US5 | 3,89 | 11,70 | 94,80 | 0,11 |

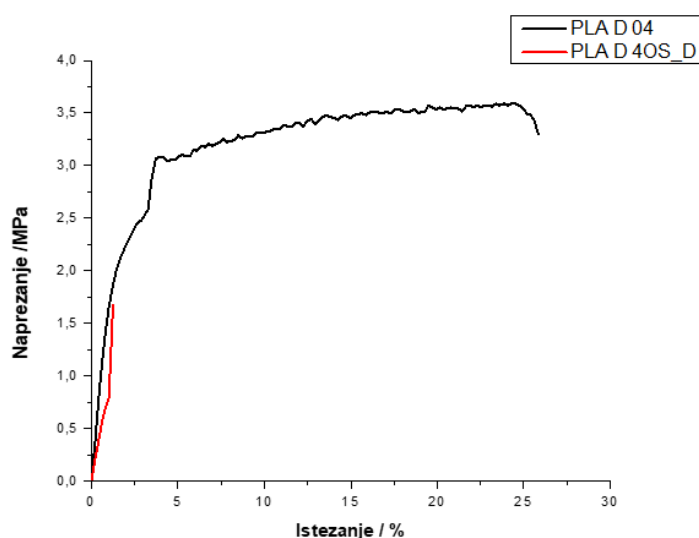
Rezultati pokazuju da su uzorci iz sustava PLA D koji su dobiveni miješanjem s ultrazvučnim homogenizatorom također slabiji od uzoraka sustava PLA C. Ove uzorke karakterizira dobra istezljivost. Prekidno istezanje kao i žilavost uzoraka rastu do vremena miješanja od 2 minute. Povećanjem vremena miješanja dolazi do pada vrijednosti žilavosti

i prekidnog istezanja. Za razliku od toga, čvrstoća materijala ostaje vrlo slična kod svih vremena zamiješavanja, dok su PLA C filmovi sa duljim zamiješavanjem bili sve slabiji.

U ovom sustavu pokazalo se kako intenzivnije zamiješavanje neotapala značajno utječe na mehanička svojstva PLA filmova, dok to nije slučaj u sustavu PLA C.

III. Ispitivanje režima sušenja u običnom sušioniku

Na slici 32 prikazan je dijagram naprezanje-istezanje za uzorak iz sustava PLA D koji se sušio 4 h u sušioniku.



Slika 32. Dijagram naprezanje-istezanje za uzorak iz sustava PLA D koji se pripremao sušenjem u sušioniku

U tablici 17 prikazane su vrijednosti prekidne čvrstoće (MPa), prekidnog istezanja (%), Youngovog modula (MPa) te žilavosti (J) uzoraka.

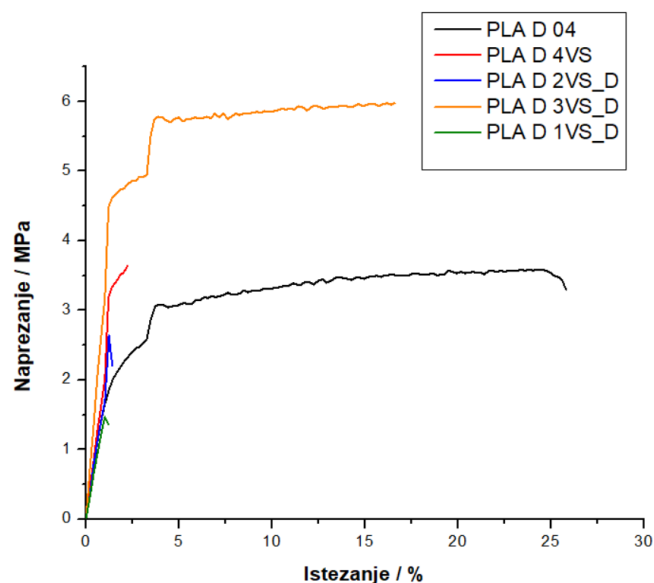
Tablica 17. Mehanička svojstva uzorka sustava PLA D koji se sušio u običnom sušioniku 4 h, a zatim u digestoru.

| Uzorak | Prekidna čvrstoća / MPa | Prekidno istezanje / % | Youngov modul / MPa | Žilavost / J |
|---------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------|
| PLA D 04 | 3,61 | 23,35 | 27,60 | 0,18 |
| PLA D 4OS_D | 0,83 | 4,24 | 1,60 | 0,00 |

Svim uzorcima sustava PLA D koji su se sušili u običnom sušioniku osim uzorka koji se sušio 4 h u sušioniku nisu se mogla odrediti mehanička svojstva zbog neuspjele pripreme kao što je i navedeno prethodno u sekciji postupka pripreme filmova. Iz rezultata je vidljivo kako je uzorak koji se sušio 4 h u sušioniku znatno slabiji od uzorka koji se sušio u digestoru. Navedeni uzorak također karakterizira izrazita krtost. Ovo je u potpunoj suprotnosti od uzorka PLA C koji je u potpunosti sušen u sušioniku koji se pokazao mehanički boljim od kontrolnog uzorka. Razlog lošijih mehaničkih svojstava kod sustava PLA D je manje vrelište otapala pri čemu polimerni lanci nemaju dovoljno vremena kako bi formirali film prije nego otapalo u potpunosti ishlapi. To je i razlog neuspjele pripreme uzoraka (slika 6).

IV. Ispitivanje režima sušenja u vakuum sušioniku

Na slici 33 prikazan je dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA D koji su se sušili u vakuum sušioniku određeni vremenski period, a zatim u digestoru ili običnom sušioniku.



Slika 33. Dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA D koji su se pripremali sušenjem u vakuum sušioniku, a zatim u digestoru ili običnom sušioniku

U tablici 18 prikazane su vrijednosti prekidne čvrstoće (MPa), prekidnog istezanja (%), Youngovog modula (MPa) te žilavosti (J) uzoraka.

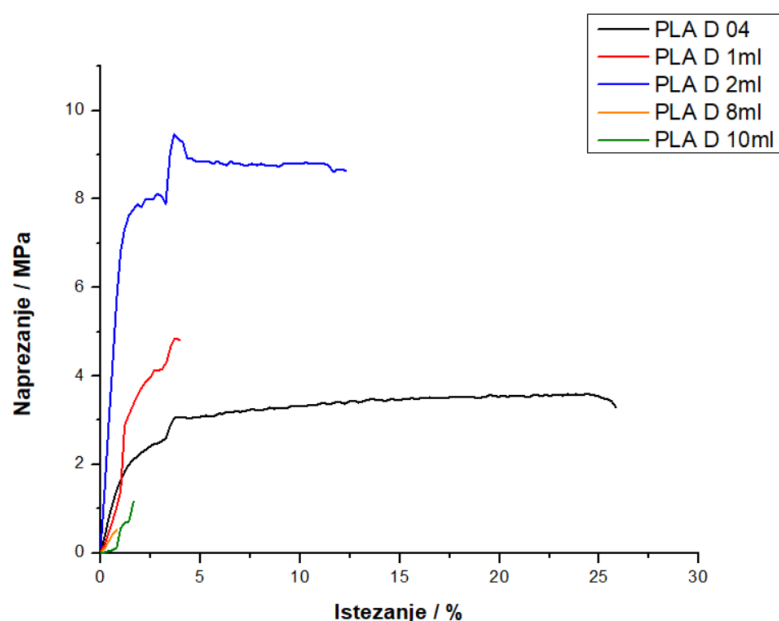
Tablica 18. Mehanička svojstva uzoraka koji su se sušili u vakuum sušioniku, a zatim u digestoru ili običnom sušioniku

| Uzorak | Prekidna čvrstoća / MPa | Prekidno istezanje / % | Youngov modul / MPa | Žilavost / J |
|-------------|-------------------------|------------------------|---------------------|--------------|
| PLA D 04 | 3,61 | 23,35 | 27,60 | 0,18 |
| PLA D 4VS | 3,67 | 5,38 | 4,30 | 0,01 |
| PLA D 2VS_D | 2,69 | 4,52 | 3,50 | 0,01 |
| PLA D 3VS_D | 6,01 | 14,80 | 147,50 | 0,16 |
| PLA D 1VS_D | 1,68 | 4,32 | 2,80 | 0,00 |

Iz rezultata je vidljivo da se sušenjem uzoraka sustava PLA D u vakuum sušioniku dobivaju slabiji i krti materijali izrazito male žilavosti koji pokazuju samo elastično ponašanje (elastično područje). Uzorak koji se sušio tri sata u vakuum sušioniku, a ostatak vremena u digestoru pokazao je bolja mehanička svojstva od kontrolnog PLA D filma.

V. Ispitivanje utjecaja količine neotapala na mehanička svojstva

Na slici 34 prikazan je dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA D kojima se mijenjala količina dodane smjese neotapala:



Slika 34. Dijagram naprezanje-istezanje za uzorke iz sustava PLA D kojima se mijenjala količina dodane smjese neotapala

U tablici 19 prikazane su vrijednosti prekidne čvrstoće (MPa), prekidnog istežanja (%), Youngovog modula (MPa) te žilavosti (J) uzoraka.

Tablica 19. Mehanička svojstva uzoraka kojima se mijenjala količina naknadno dodane smjese neotapala

| Uzorak | Prekidna čvrstoća / MPa | Prekidno istezanje / % | Youngov modul / MPa | Žilavost / J |
|---------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------|
| PLA D 04 | 3,61 | 23,35 | 27,60 | 0,18 |
| PLA D 1ml | 4,85 | 3,72 | 128,50 | 0,03 |
| PLA D 2ml | 9,00 | 5,48 | 233,00 | 0,10 |
| PLA D 8ml | 0,50 | 3,88 | 0,90 | 0,00 |
| PLA D 10ml | 0,75 | 4,68 | 0,10 | 0,00 |

Iz rezultata je vidljivo da se i u ovom sustavu PLA filmova kod maksimalnih količina neotapala (8 ml i 10 ml) dobivaju izrazito kruti i slabi uzorci. Kao i kod sustava PLA C najveću čvrstoću i žilavost pokazao je uzorak s dodanih 2 ml smjese neotapala.

Čisti PLA je izrazito krut i mehanički čvrst materijal kojem prekidno istezanje iznosi 3%, prekidna čvrstoća 140 MPa, a Youngov modul 5-10 GPa [31].

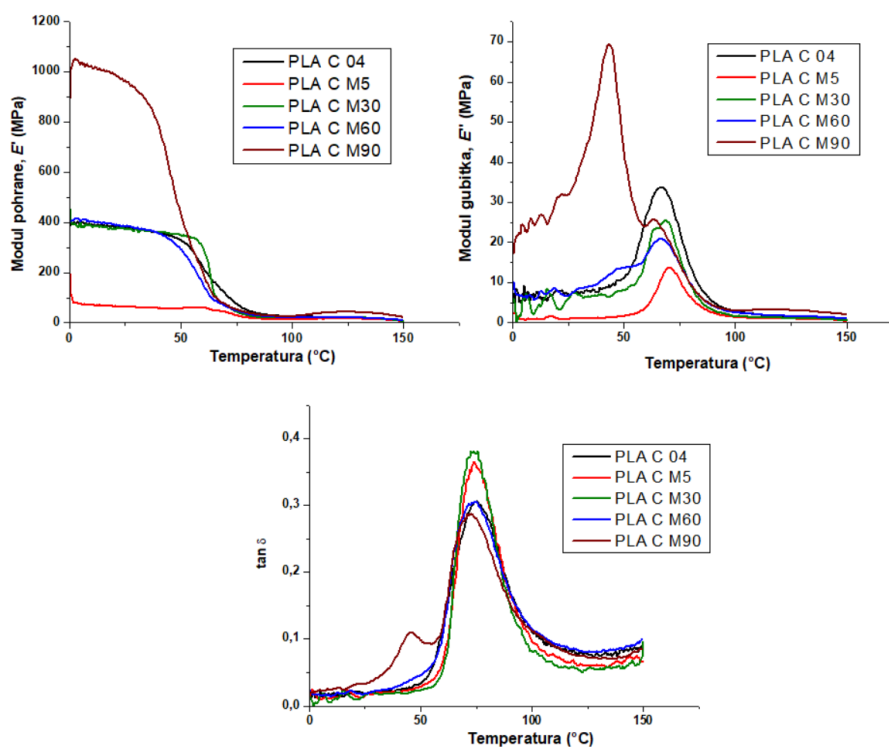
Filmovi sustava PLA C i PLA D nisu pokazali bolju mehaničku čvrstoću u odnosu na čisti PLA, ali ih odlikuje značajnije poboljšana istezljivost i žilavost.

Ukupno gledajući vidimo da su se kao najčvršći pokazali uzorci sustava PLA C koji su se sušili u običnom sušioniku, a karakteriziraju ih i najveće vrijednosti Youngovog modula. Uzorci najveće žilavosti i elastičnosti pripadaju sustavu PLA C, a dobiveni su sušenjem u vakuum sušioniku.

Najžilaviji i najelastičniji uzorci sustava PLA D dobiveni su miješanjem smjese s ultrazvučnim homogenizatorom.

4.3 DMA analiza

Na slici 35 prikazane su temperaturne ovisnosti modula pohrane, modula gubitka i tangensa kuta faznog pomaka uzoraka sustava PLA C koji su se miješali na magnetskoj miješalici.



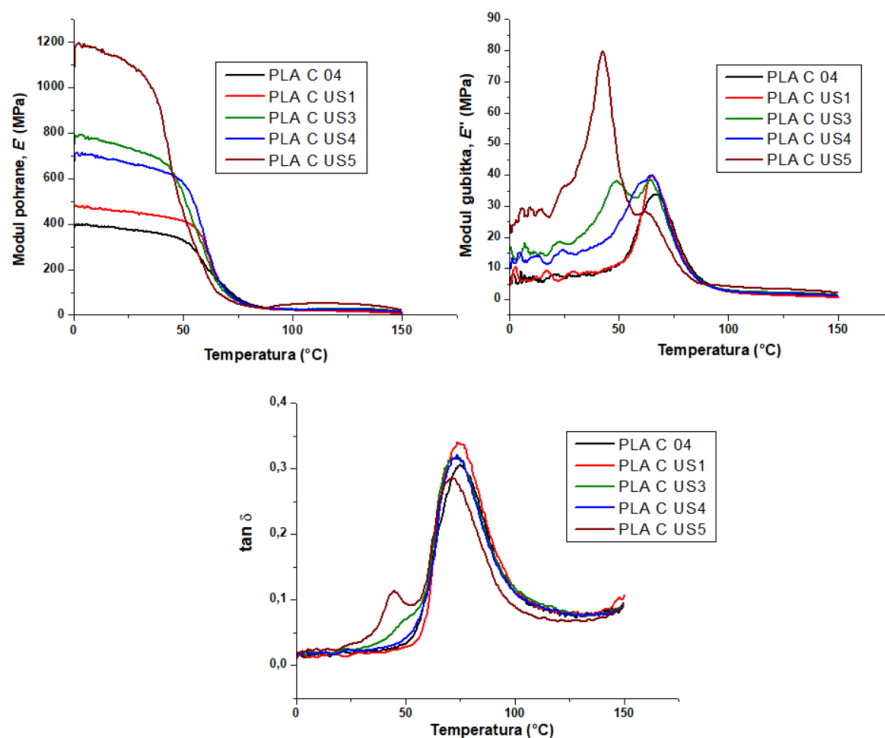
Slika 35. DMA analiza uzoraka sustava PLA C koji su se miješali na magnetskoj miješalici

Iz grafa ovisnosti modula pohrane o temperaturi vidimo da su vrijednosti modula pohrane poroznih PLA filmova manje od vrijednosti modula pohrane neporoznog PLA materijala (5000 MPa) [32]. Vrijednost modula pohrane ispod temperature staklišta povećava se povećanjem vremena miješanja. Povećanje modula pohrane povezano je s većom krutosti materijala, tj. manjom žilavosti. Shodno tome za očekivati je da uzorak PLA C M90 ima najmanju žilavost. Ova pretpostavka potvrđena je i mehaničkom analizom. Nagli pad modula pohrane na oko 50-60 °C vezan je uz staklasti prijelaz i α -relaksaciju amorfnih dijelova unutar strukture PLA. Osim toga, na krivuljama modula pohrane između 100 i 130 °C nema vidljivog karakterističnog prijelaza povećanja modula koje je vezano za pojavu hladne kristalizacije, što je potvrđeno i DSC analizom. Pad modula pohrane i modula gubitka iznad 120 °C vezan je uz početak taljenja PLA.

Iz grafa ovisnosti modula gubitka o temperaturi dolazi do značajnog pomicanja temperature staklišta prema nižim temperaturama u uzorku s najduljim vremenom miješanja, tj. dolazi do značajnije promjene mobilnosti polimernih lanaca.

Iz ovisnosti tangensa kuta faznog pomaka o temperaturi vidljivo je da dolazi do neznatnog pomaka maksimuma pika prema nižim temperaturama što ukazuje na mali porast sadržaja amorfne faze s porastom vremena miješanja uzoraka prilikom pripreve. U tim uzorcima zabilježena je i promjena intenziteta pika odnosno površine ispod krivulje koja se može se povezati sa smanjenjem mobilnosti polimernih lanaca.

Na slici 36 prikazane su temperaturne ovisnosti modula pohrane, modula gubitka i tangensa kuta faznog pomaka uzoraka sustava PLA C koji su se miješali s ultrazvučnim homogenizatorom.



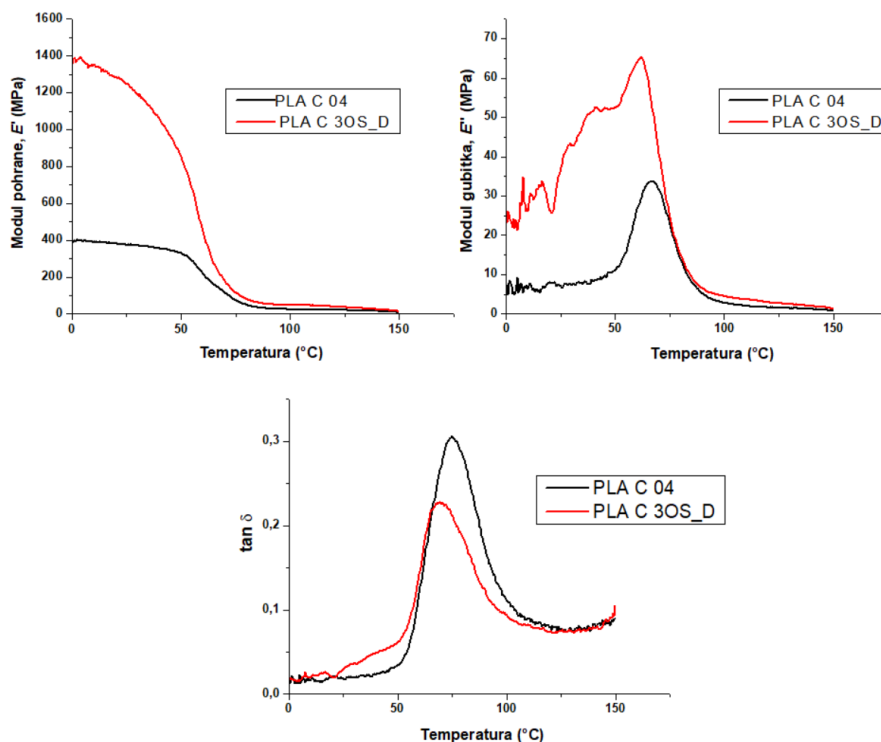
Slika 36. DMA analiza uzoraka sustava PLA C koji su se miješali s ultrazvučnim homogenizatorom

Iz grafa ovisnosti modula pohrane vidimo da se vrijednost modula pohrane ispod temperature staklišta također povećava s povećanjem vremena miješanja. Povećanje modula pohrane povezano je s većom krutosti materijala koja je potvrđena i mehaničkom analizom filmova.

Iz grafa ovisnosti modula gubitka o temperaturi vidljivo je da se s produljenjem vremena miješanja uzoraka u pripravi temperature staklišta pomiču naniže, tj. dolazi do promjene mobilnosti polimernih lanaca.

Kod ovih uzoraka zabilježen je sličan trend glede pomaka maksimuma tangensa kuta faznog pomaka kao u prethodnoj seriji uzoraka, dok je smanjenje njegovog intenziteta odnosno površine ispod krivulje nešto manje izraženo.

Na slici 37 prikazane su temperaturne ovisnosti modula pohrane, modula gubitka i tangensa kuta faznog pomaka uzorka sustava PLA C koji se sušio u običnom sušioniku te kontrolnog uzorka PLA C 04.

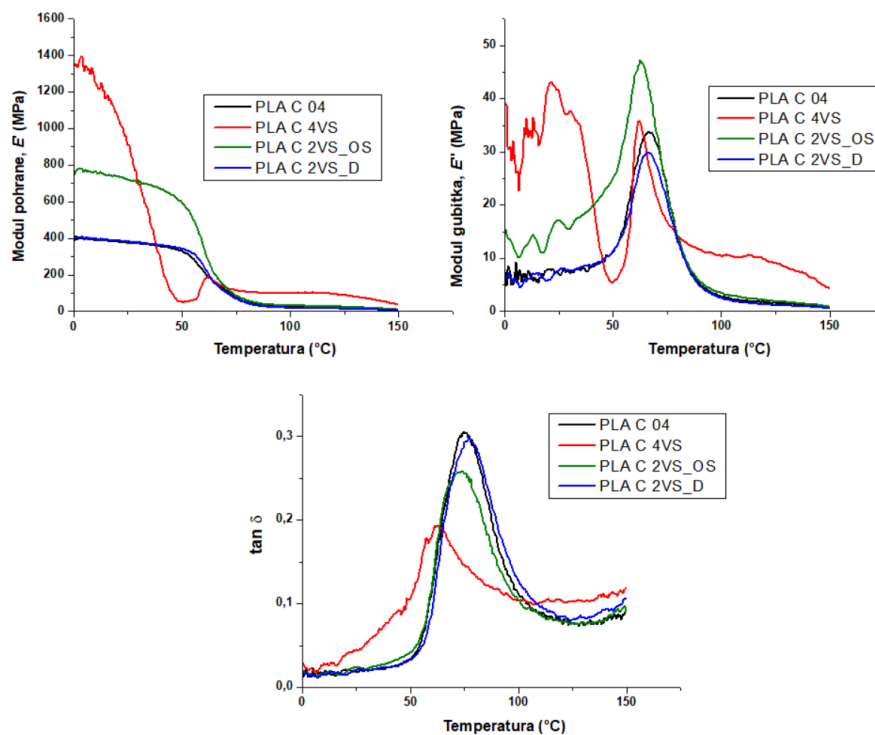


Slika 37. DMA analiza uzorka sustava PLA C koji se sušio u običnom sušioniku te kontrolnog uzorka

Vrijednosti modula pohrane ispod staklišta uzorka PLA C 3OS_D veća je od vrijednosti modula pohrane kontrolnog uzorka PLA C 04. Na temelju veće vrijednosti modula pohrane uzorka PLA C 3OS_D u odnosu na kontrolni uzorak za očekivati je da će on imati manju žilavost što je potvrđeno i mehaničkom analizom.

Iz ovisnosti tangensa kuta faznog pomaka o temperaturi vidljivo je kako uzorak PLA C 3OS_D ima manju površinu ispod krivulje. Dodatno kod tog uzorka maksimum se pojavljuje pri temperaturi od 69,00 °C, dok se kod uzorka PLA C 04 pojavljuje pri temperaturi od 75,06 °C.

Na slici 38 prikazane su temperaturne ovisnosti modula pohrane, modula gubitka i tangensa kuta faznog pomaka uzoraka sustava PLA C koji su se sušili u vakuum sušioniku.



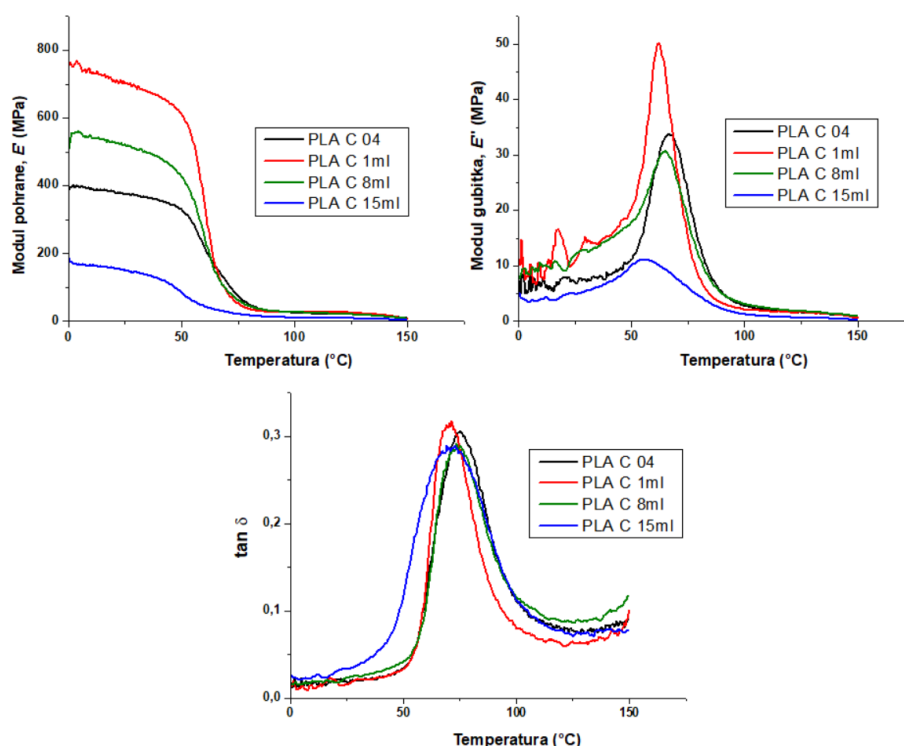
Slika 38. DMA analiza uzoraka sustava PLA C koji su se sušili u vakuum sušioniku

Iz grafa ovisnosti modula pohrane vidimo da su vrijednost modula pohrane uzoraka sušenih u vakuum sušioniku ispod staklastog prijelaza veće od modula pohrane kontrolnog uzorka PLA C 04. Mehanička analiza je pokazala da uzorci sušeni u vakuum sušioniku pokazuju veću žilavost što je suprotno od onog što se očekivalo.

Iz grafa ovisnosti modula gubitka o temperaturi vidljivo je da uzorci sušeni u vakuum sušioniku imaju manje vrijednosti temperature staklišta u odnosu na kontrolni uzorak.

Iz ovisnosti tangensa kuta faznog pomaka o temperaturi vidljivo je da uzorci sušeni u vakuum sušioniku imaju manje površine ispod krivulje u odnosu na kontrolni uzorak.

Na slici 39 prikazane su temperaturne ovisnosti modula pohrane, modula gubitka i tangensa kuta faznog pomaka uzoraka sustava PLA C kojima se mijenjala količina dodanog neotapala



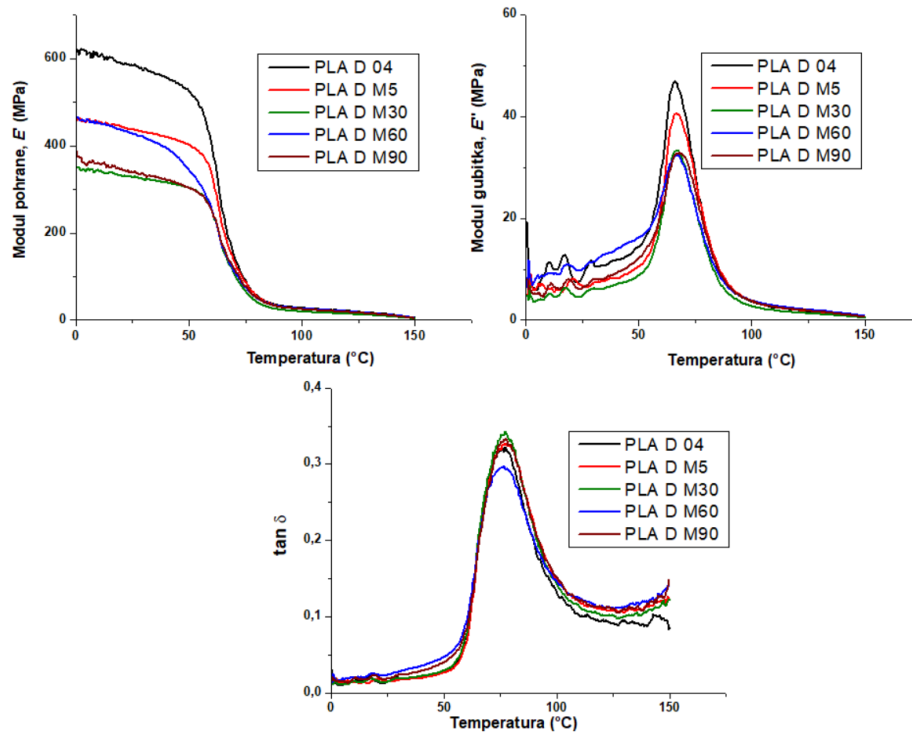
Slika 39. DMA analiza uzoraka sustava PLA C kojima se mijenja količina neotapala

Vrijednost modula pohrane ispod staklišta smanjuje se proporcionalno dodanoj količini neotapala. Manja vrijednost modula pohrane ukazuje na moguću smanjenu krutost materijala, te mehanička analiza pokazuje sukladan trend smanjenja čvrstoće materijala sa povećanjem količine neotapala.

Iz grafa ovisnosti modula gubitka o temperaturi vidljivo je da s povećanjem količine neotapala dolazi do pomicanja staklišta prema nižim temperaturama.

Iz krivulja tangensa kuta faznog pomaka vidljivo je smanjenje površine ispod krivulje s povećanjem količine neotapala (osim kod uzorka PLA C 15ml) što je povezano s boljom apsorpcijom energije.

Na slici 40 prikazane su temperaturne ovisnosti modula pohrane, modula gubitka i tangensa kuta faznog pomaka uzoraka sustava PLA D koji su se miješali na magnetskoj miješalici.



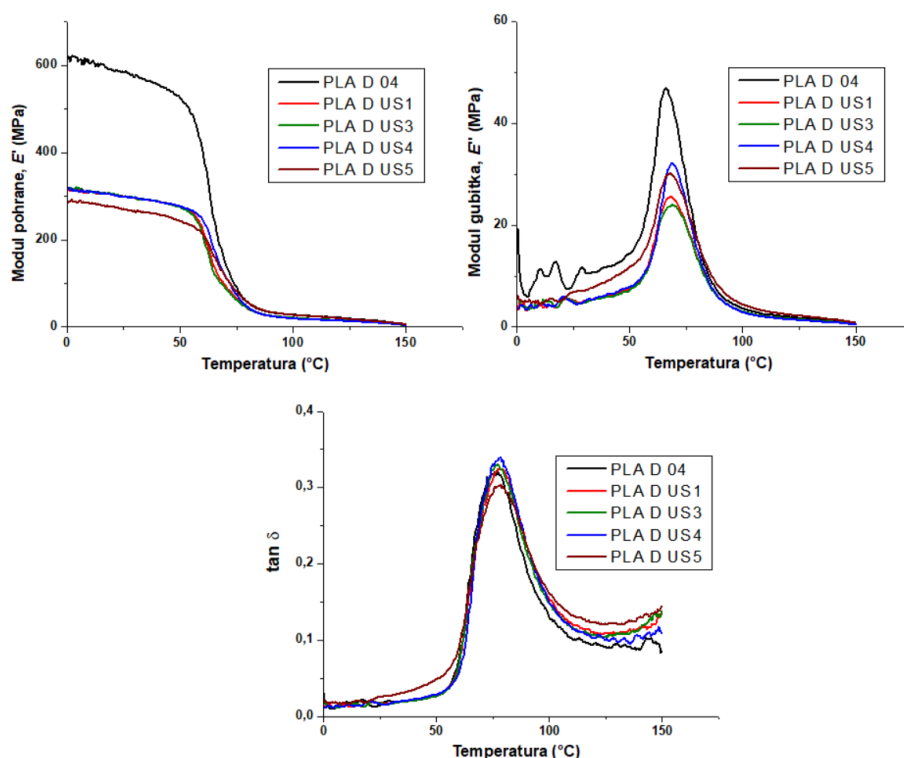
Slika 40. DMA analiza uzoraka sustava PLA D koji su se miješali na magnetskoj miješalici

Iz grafa ovisnosti modula pohrane vidljivo je kako uzorci sustava PLA D pokazuju manje vrijednosti modula pohrane od čistog PLA (5000 MPa) [32]. Međutim, ne postoji jasan trend smanjenja modula pohrane sa povećanjem vremena miješanja na magnetskoj miješalici. Nagli pad modula pohrane na oko 55-60 °C vezan je uz staklište i α -relaksaciju amorfne faze unutar strukture PLA.

Iz grafa ovisnosti modula gubitka o temperaturi vidljivo je kako povećanje vremena miješanja na magnetskoj miješalici ne utječe na mobilnost polimernih lanaca i staklište, tj. ne dolazi do pomicanja vrha krivulje prema višim ili nižim temperaturama.

Iz grafa ovisnosti tangensa kuta faznog pomaka o temperaturi vidljivo je kako uzorci pokazuju dosta veliko preklapanje krivulja odnosno sposobnost disipacije energije. Uzorak PLA D M60 ima najmanju površinu ispod krivulje pa bi on trebao pokazivati najveću sposobnost pohrane energije.

Na slici 41 prikazane su temperaturne ovisnosti modula pohrane, modula gubitka i tangensa kuta faznog pomaka uzoraka sustava PLA D koji su se miješali s ultrazvučnim homogenizatorom.



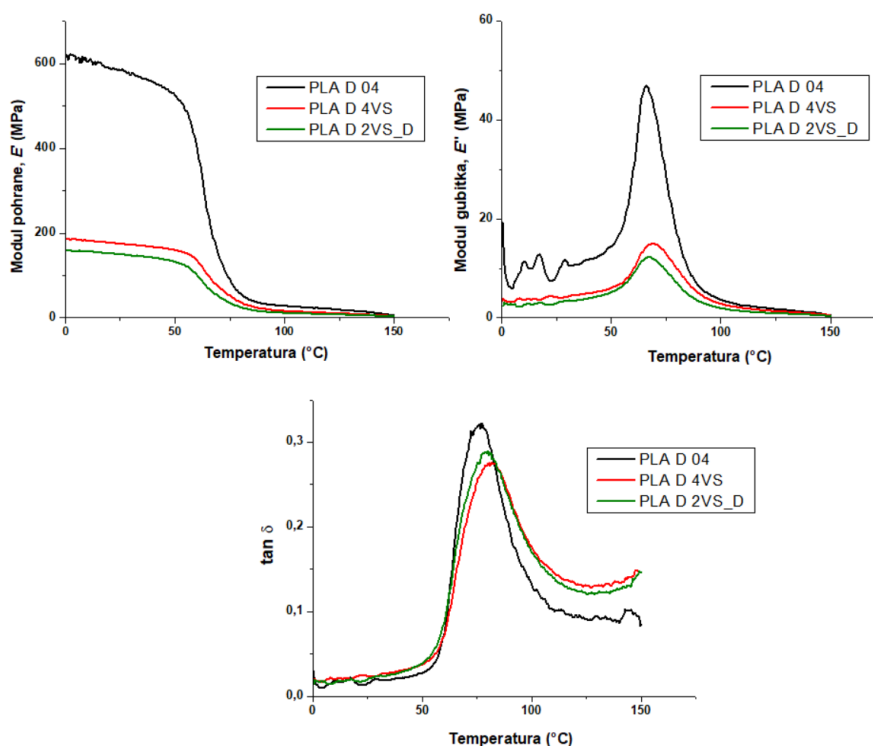
Slika 41. DMA analiza uzoraka sustava PLA D koji su se miješali s ultrazvučnim homogenizatorom

Iz ovisnosti modula pohrane o temperaturi vidljivo je da režim miješanja s ultrazvučnim homogenizatorom značajno utječe na modul pohrane ispod staklišta. Vrijeme miješanja nema utjecaj na modul pohrane.

Iz ovisnosti modula gubitka o temperaturi vidljivo je da zamiješavanjem dolazi do pomicanja staklišta prema višim temperaturama.

Iz grafa ovisnosti tangensa kuta faznog pomaka o temperaturi vidljivo je kako su vrijednosti površine ispod krivulje svih uzoraka gotovo jednake, tj. ne postoji razlika u mogućnosti disipacije ili pohrane energije među uzorcima.

Na slici 42 prikazane su temperaturne ovisnosti modula pohrane, modula gubitka i tangensa kuta faznog pomaka uzoraka sustava PLA D koji su se sušili u vakuum sušioniku.



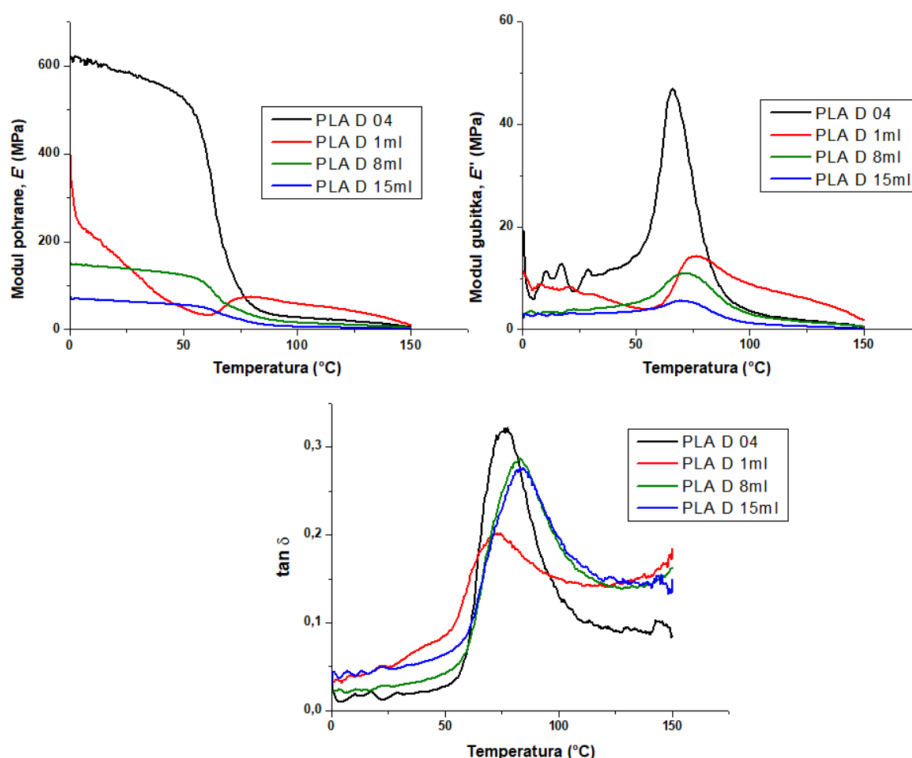
Slika 42. DMA analiza uzoraka sustava PLA D koji su se sušili u vakuum sušioniku

Vrijednosti modula pohrane ispod staklišta PLA D uzoraka sušenih u vakuum sušioniku su manje od modula pohrane kontrolnog uzorka. Na temelju manje vrijednosti modula pohrane uzoraka u odnosu na kontrolni uzorak za očekivati je da će oni imati veću žilavost, međutim mehanička analiza pokazala je kako uzorci sustava PLA D koji su sušeni u vakuum sušioniku imaju manju žilavost u odnosu na kontrolni uzorak. Razlog takvog ponašanja je način izrade poroznog filma te lakša hlapivost otapala. Naime, zbog hlapivosti otapala polimerni lanci se ne stignu međusobno posložiti te ostaju stvrdnuti na nekim dijelovima. Shodno tome, kad se formira film, on je krt, brzo se lomi te se ne isteže što objašnjava manju žilavost dobivenu mehaničkom analizom.

Iz grafa ovisnosti modula gubitka o temperaturi vidljivo je da uzorci sušeni u vakuum sušioniku imaju veće vrijednosti staklišta u odnosu na kontrolni uzorak.

Iz ovisnosti tangensa kuta faznog pomaka o temperaturi vidljivo je da uzorci sušeni u vakuum sušioniku imaju manje površine ispod krivulje u odnosu na kontrolni uzorak. Uzorke koji pokazuju ovakvo ponašanje karakterizira i veća mogućnost pohrane energije.

Na slici 43 prikazane su temperaturne ovisnosti modula pohrane, modula gubitka i tangensa kuta faznog pomaka uzoraka sustava PLA D kojima se mijenjala količina dodanog neotapala.



Slika 43. DMA analiza uzoraka sustava PLA D kojima se mijenja količina neotapala

Vrijednost modula pohrane ispod staklišta PLA smanjuje se proporcionalno dodanoj količini neotapala. Manja vrijednost modula pohrane ukazuje na moguću smanjenu krutost i čvrstoću materijala, koja je dokazana mehaničkom analizom. Iz grafa je vidljivo kako povećanjem količine neotapala dolazi do porasta staklišta što je povezano s činjenicom da se s većom količinom neotapala povećava i poroznost materijala koja je dokazana SEM analizom te se može zaključiti kako veće pore i ukupni porast poroznosti materijala utječu na njegova mehanička svojstva.

Iz krivulja tangensa kuta faznog pomaka vidljivo je da dodatak najmanje količine neotapala pomiče staklište naniže dok dodatak većih količina neotapala pomiče staklište prema višim temperaturama. Tu je značajna uloga nastalih pora kao što je prethodno pojašnjeno.

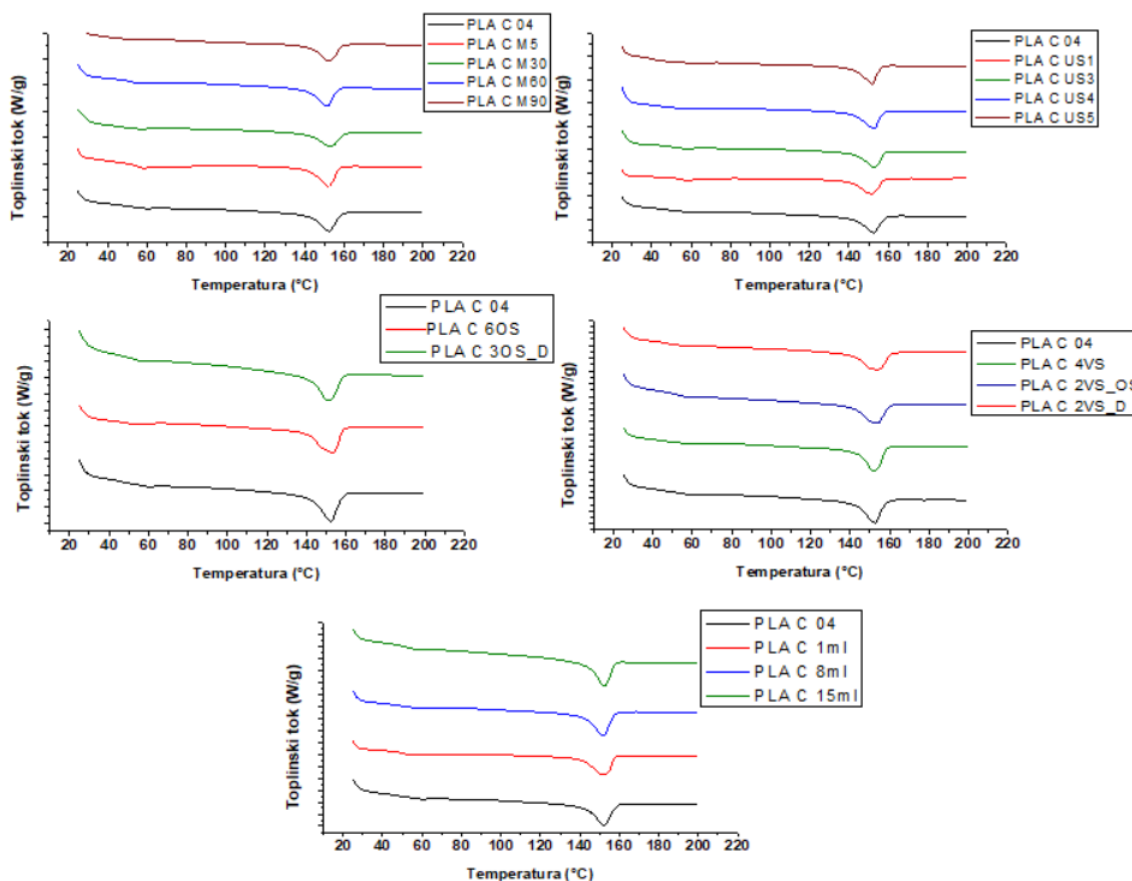
DMA analizom moguće je odrediti staklište polimera iz grafa ovisnosti tangensa kuta faznog pomaka i modula gubitka o temperaturi. Vrijednosti staklišta uzoraka svih poroznih filmova dani su u tablici 20.

Tablica 20. Vrijednosti staklišta iz DMA analize

| Uzorak, sustav C | $T_{g(\tan \delta)}$, °C | $T_{g(E'')}$, °C | Uzorak, sustav D | $T_{g(\tan \delta)}$, °C | $T_{g(E'')}$, °C |
|------------------|------------------------------|----------------------|------------------|------------------------------|----------------------|
| PLA C 04 | 75,06 | 68,97 | PLA D 04 | 77,01 | 65,97 |
| PLA C M5 | 74,01 | 70,46 | PLA D M5 | 78,01 | 66,98 |
| PLA C M30 | 72,47 | 68,51 | PLA D M30 | 76,95 | 66,46 |
| PLA C M60 | 72,97 | 66,47 | PLA D M60 | 76,51 | 66,44 |
| PLA C M90 | 72,00 | 42,44 | PLA D M90 | 77,52 | 67,49 |
| PLA C US1 | 73,49 | 64,99 | PLA D US1 | 77,47 | 67,96 |
| PLA C US3 | 72,99 | 64,46 | PLA D US3 | 78,01 | 69,01 |
| PLA C US4 | 73,51 | 64,95 | PLA D US4 | 78,05 | 68,51 |
| PLA C US5 | 70,48 | 42,44 | PLA D US5 | 78,49 | 67,51 |
| PLA C 3OS_D | 69,00 | 61,96 | | | |
| PLA C 4VS | 62,93 | 61,96 | PLA D 4VS | 82,08 | 68,96 |
| PLA C 2VS_OS | 73,48 | 62,45 | | | |
| PLA C 2VS_D | 76,96 | 65,97 | PLA D 2VS_D | 80,03 | 67,00 |
| PLA C 1ml | 71,48 | 61,95 | PLA D 1ml | 74,02 | 76,47 |
| PLA C 8ml | 73,51 | 64,48 | PLA D 8ml | 83,03 | 70,95 |
| PLA C 15ml | 68,99 | 55,92 | PLA D 15ml | 84,56 | 68,98 |

4.4 DSC analiza

Rezultati DSC analize uzoraka PLA C tijekom prvog ciklusa zagrijavanja prikazani su na termogramima na slici 44.



Slika 44. DSC analiza sustava PLA C

Prema termogramima PLA filmova utjecaj načina pripreme poroznog filma vidljiv je u temperaturama staklišta polimera, dok je slabije izražen u temperaturama i entalpijama taljenja. Specifično toplinsko ponašanje PLA je dodatno restrukturiranje polimernih lanaca koje se pojavljuje u procesu zagrijavanja te se naziva hladna kristalizacija, međutim u prikazanim termogramima poroznih PLA filmova nije moguće zapaziti pojavu hladne kristalizacije.

U tablici 21. dane su vrijednosti staklišta, tališta te specifičnih entalpija taljenja uzoraka sustava PLA C.

Tablica 21. Vrijednosti temperatura staklišta, temperatura taljenja te specifičnih entalpija taljenja uzoraka sustava PLA C

| Uzorak | T_g, °C | T_m, °C | H_m, Jg⁻¹ |
|---------------|-----------------------------|-----------------------------|--|
| PLA C 04 | 57,61 | 152,83 | 3,35 |
| PLA C M5 | 53,50 | 152,17 | 3,28 |
| PLA C M30 | 57,06 | 153,67 | 2,80 |
| PLA C M60 | 52,44 | 151,5 | 3,16 |
| PLA C M90 | 48,06 | 152,33 | 3,18 |
| PLA C US1 | 54,10 | 151,83 | 2,96 |
| PLA C US3 | 53,07 | 153,33 | 3,14 |
| PLA C US4 | 52,20 | 153,17 | 3,35 |
| PLA C US5 | 47,70 | 151,83 | 3,12 |
| PLA C 6OS | 48,44 | 153,50 | 3,95 |
| PLA C 3OS_D | 52,22 | 152,50 | 3,21 |
| PLA C 4VS | 53,32 | 152,17 | 3,25 |
| PLA C 2VS_OS | 55,42 | 154,33 | 3,27 |
| PLA C 2VS_D | 51,57 | 154,00 | 3,17 |
| PLA C 1ml | 49,84 | 151,67 | 3,21 |
| PLA C 8ml | 49,49 | 151,83 | 3,30 |
| PLA C 15ml | 51,34 | 152,67 | 3,44 |

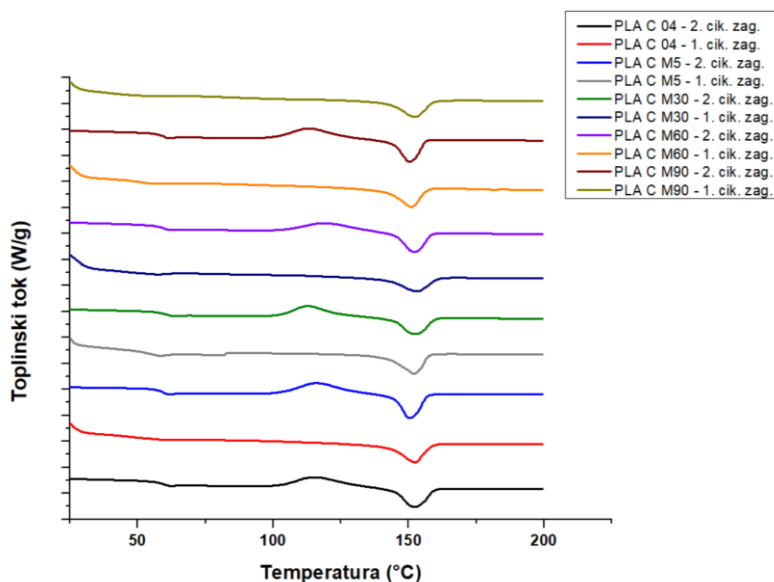
Iz rezultata je vidljivo da povećanje vremena miješanja na magnetskoj miješalici dolazi do pomicanja staklišta prema nižim temperaturama što je dokazano i DMA analizom. Talište se neznatno mijenja povećanjem vremena miješanja.

Povećanjem vremena miješanja smjese s ultrazvučnim homogenizatorom dolazi do snižavanja staklišta i povećanja specifične entalpije taljenja uzoraka što je skladu s rezultatima DMA analize.

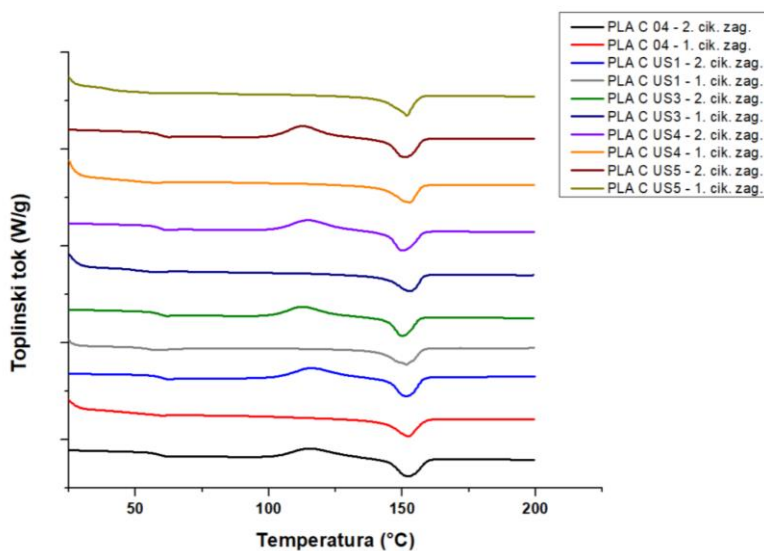
Sušenjem uzoraka u običnom sušioniku dolazi do značajnog snižavanja staklišta (što je potvrđeno i DMA analizom).

Sušenje u vakuum sušioniku te dodatak veće količine neotapala ne pokazuje velik utjecaj na promjenu karakterističnih temperatura i entalpija uzoraka.

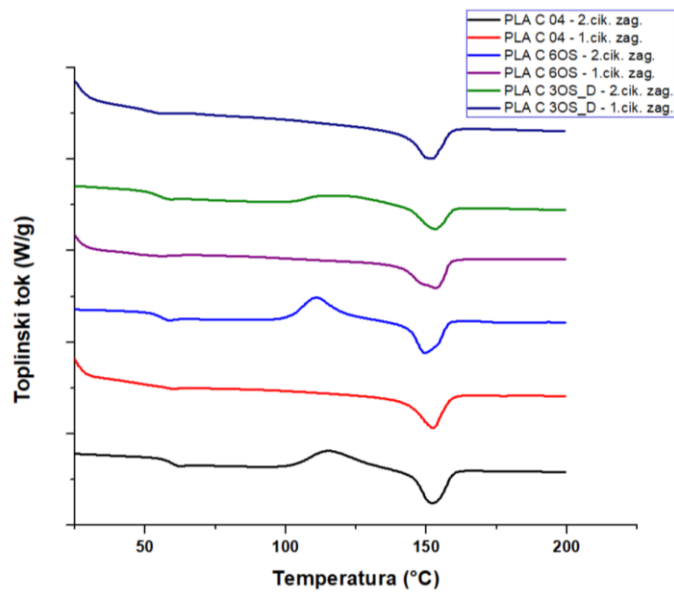
Na sljedećim slikama prikazani su termogrami prvog i drugog ciklusa zagrijavanja za uzorke sustava PLA C.



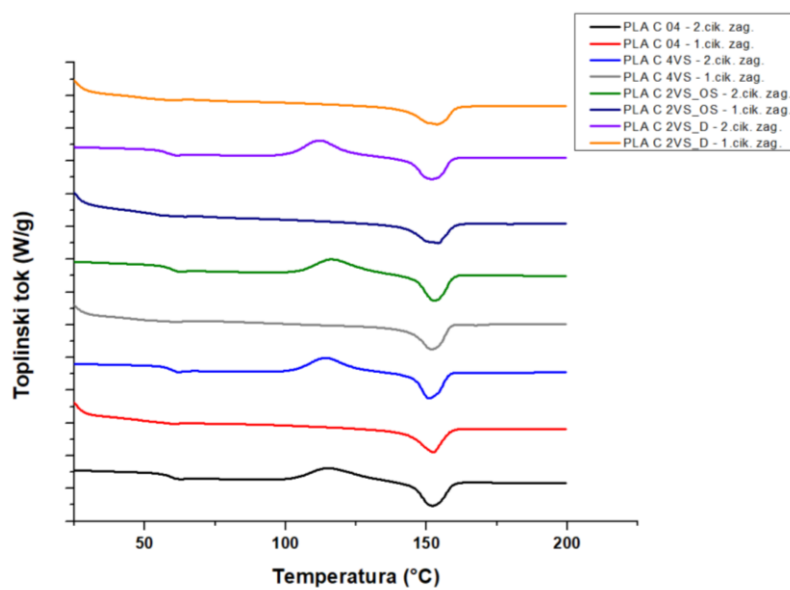
Slika 45. Usporedba prvog i drugog ciklusa zagrijavanja uzoraka sustava PLA C koji su se miješali na magnetskoj miješalici



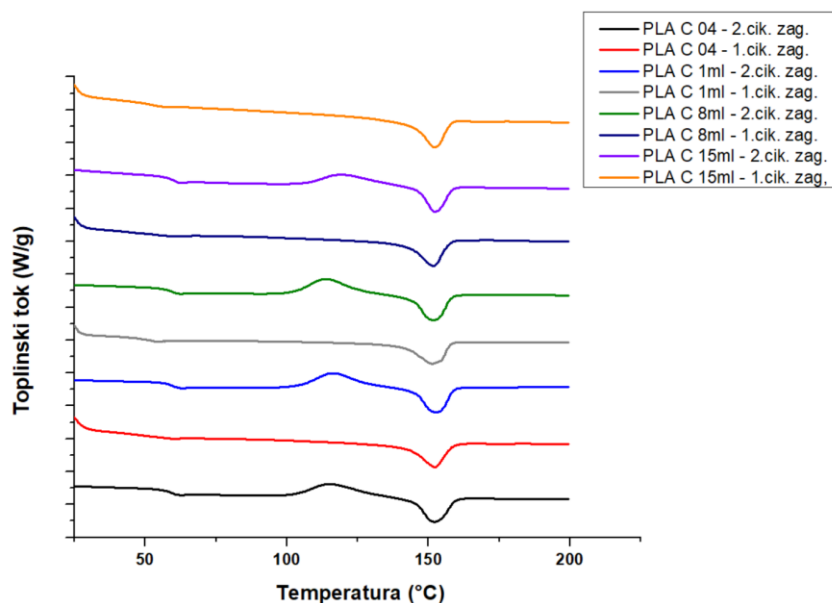
Slika 46. Usporedba prvog i drugog ciklusa zagrijavanja uzoraka sustava PLA C koji su se miješali s ultrazvučnim homogenizatorom



Slika 47. Usporedba prvog i drugog ciklusa zagrijavanja uzoraka sustava PLA C koji su se sušili u običnom sušioniku



Slika 48. Usporedba prvog i drugog ciklusa zagrijavanja uzoraka sustava PLA C koji su se sušili u vakuum sušioniku



Slika 49. Usporedba prvog i drugog ciklusa zagrijavanja uzoraka sustava PLA C s različitom količinom dodanog neotapala

Nakon prvog ciklusa zagrijavanja narušava se pripremljena porozna struktura materijala te gube zaostala neotapala i otapalo korišteno prilikom pripreme. Drugi ciklus zagrijavanja je napravljen kako bi vidjeli je li došlo do toplinskih promjena originalnog materijala uslijed prethodne pripreme.

Iz grafičkih prikaza vidljivo je kako se tijekom drugog ciklusa zagrijavanja uzoraka sustava PLA C uočava egzotermni pik između temperatura staklišta i taljenja. Egzotermni pik označava pojavu hladne kristalizacije prije taljenja što ukazuje da se u prvom ciklusu zagrijavanja gubi porozna struktura postignuta u pripravi te da se u PLA matrici vraća karakteristična struktura.

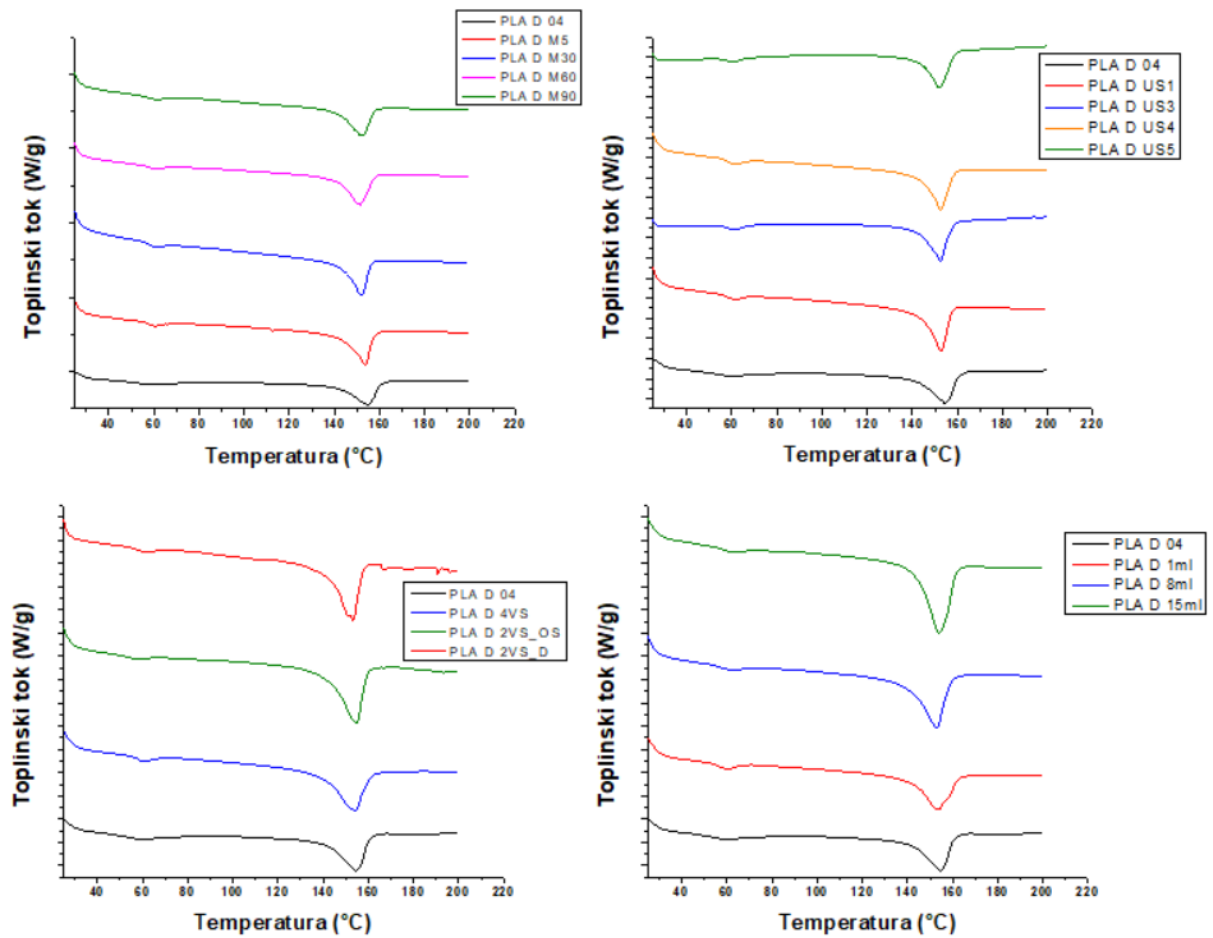
Vrijednosti dobivenih karakterističnih temperatura i entalpija iz dijagrama drugog ciklusa zagrijavanja dane su u tablici 22.

Tablica 22. Vrijednosti karakterističnih temperatura i entalpija uzoraka sustava PLA C u drugom ciklusu zagrijavanja

| Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $T_m, ^\circ\text{C}$ | $T_{cc}, ^\circ\text{C}$ | H_m, Jg^{-1} | H_{cc}, Jg^{-1} |
|--------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| PLA C 04 | 59,38 | 152,17 | 116,00 | 2,13 | -5,04 |
| PLA C M5 | 58,99 | 150,67 | 116,33 | 3,78 | -3,85 |
| PLA C M30 | 60,20 | 152,67 | 113,17 | 3,20 | -3,45 |
| PLA C M60 | 59,33 | 152,33 | 119,67 | 2,40 | -4,46 |
| PLA C M90 | 59,30 | 150,83 | 114,17 | 2,45 | -6,14 |
| PLA C US1 | 59,42 | 151,67 | 116,17 | 3,54 | -3,76 |
| PLA C US3 | 59,16 | 150,50 | 113,33 | 3,10 | -3,54 |
| PLA C US4 | 59,31 | 150,67 | 115,5 | 2,60 | -5,68 |
| PLA C US5 | 59,21 | 151,50 | 113,00 | 2,50 | -5,77 |
| PLA C 6OS | 55,52 | 149,83 | 111,00 | 3,21 | -3,97 |
| PLA C 3OS_D | 54,59 | 153,33 | 116,83 | 2,89 | -1,78 |
| PLA C 4VS | 58,92 | 151,17 | 114,33 | 3,41 | -3,54 |
| PLA C 2VS_OS | 59,07 | 153,00 | 116,67 | 3,90 | -3,47 |
| PLA C 2VS_D | 57,95 | 152,17 | 112,33 | 3,62 | -3,85 |
| PLA C 1ml | 59,85 | 153,00 | 116,50 | 3,70 | -3,79 |
| PLA C 8ml | 59,10 | 152,00 | 114,17 | 3,66 | -4,13 |
| PLA C 15ml | 59,73 | 152,67 | 119,67 | 3,30 | -2,62 |

Na temelju vrijednosti karakterističnih temperatura i entalpija moguće je zaključiti kako ni različiti načini sušenja filmova niti intenzivno ultrazvučno zamiješavanje u pripremi ne uzrokuje značajnije razlike u toplinskom ponašanju originalnog PLA materijala. Na primjeru staklišta vidljivo je da su vrijednosti u rasponu od 57,95 °C do 60,20 °C. Jedina iznimka su uzorci PLA C 6OS i PLA C 3OS_D koji pokazuju nešto niže vrijednosti staklišta, 55,52 °C i 54,59 °C. Zanimljivo, uzorak PLA C 6OS pokazuje i najveća odstupanja temperature tališta i hladne kristalizacije. Razlike entalpija taljenja i hladne kristalizacije u uzorcima su u rasponu od 4,67 Jg⁻¹ do 8,59 Jg⁻¹.

Rezultati DSC analize uzoraka PLA D tijekom prvog ciklusa zagrijavanja prikazani su na termogramima na slici 50.



Slika 50. DSC analiza uzoraka sustava PLA D

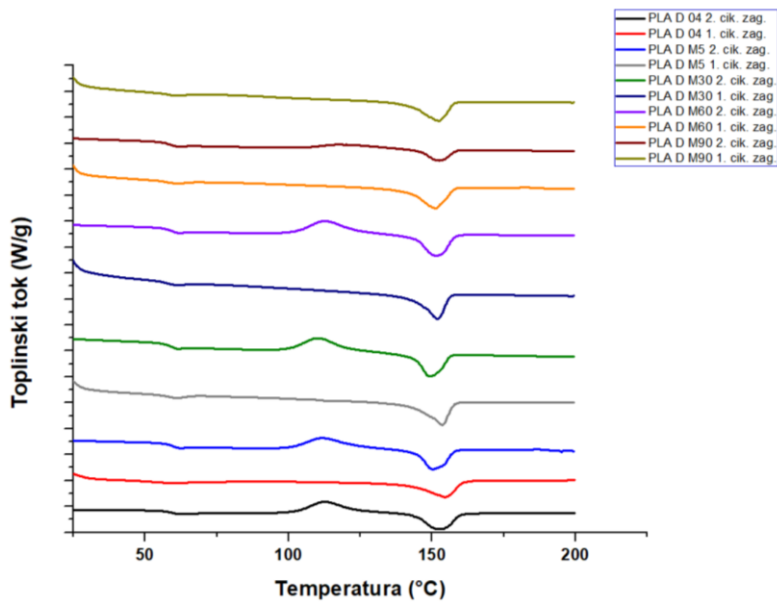
U tablici 23 dane su vrijednosti temperatura staklišta, temperatura tališta te specifičnih entalpija taljenja uzoraka sustava PLA D.

Tablica 23. Vrijednosti temperatura staklišta temperatura taljenja te specifičnih entalpija taljenja uzoraka sustava PLA D

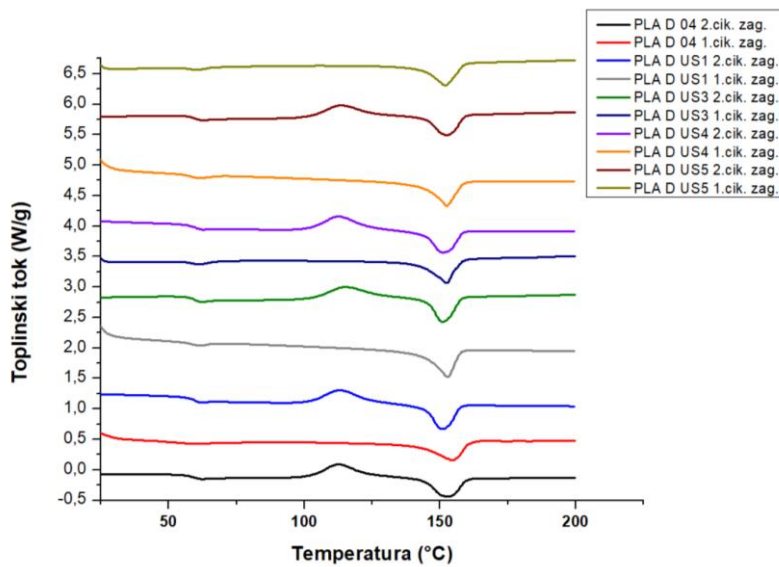
| Uzorak | T_g, °C | T_m, °C | H_m, Jg⁻¹ |
|---------------|-----------------------------|-----------------------------|--|
| PLA D 04 | 55,00 | 154,67 | 3,25 |
| PLA D M5 | 58,27 | 153,83 | 3,29 |
| PLA D M30 | 58,15 | 152,17 | 3,72 |
| PLA D M60 | 58,02 | 151,50 | 3,48 |
| PLA D M90 | 58,04 | 152,83 | 3,08 |
| PLA D US1 | 58,49 | 153,00 | 3,43 |
| PLA D US3 | 57,68 | 152,50 | 3,32 |
| PLA D US4 | 58,28 | 152,83 | 3,15 |
| PLA D US5 | 63,31 | 151,83 | 3,03 |
| PLA D 4VS | 57,83 | 154,33 | 3,70 |
| PLA D 2VS_OS | 54,68 | 155,00 | 5,62 |
| PLA D 2VS_D | 57,93 | 153,50 | 3,95 |
| PLA D 1ml | 56,63 | 153,83 | 3,35 |
| PLA D 8ml | 57,93 | 153,17 | 4,39 |
| PLA D 15ml | 59,39 | 154,50 | 6,06 |

Uzorci sustava PLA D pokazuju porast staklišta u odnosu na uzorak PLA D 04, pri čemu je najveći porast zabilježen u uzorku PLA D US5. To je suprotan trend u odnosu na sustav PLA C. Istovremeno uzorak PLA D 04 pokazuje za 2,61 °C niže staklište u odnosu na PLA C 04. Tališta su dosta bliska u svim uzorcima. Vrijednosti entalpija taljenja su slične osim nešto većih vrijednosti u uzorku PLA D 2VS_OS i uzorcima s najvećim udjelima dodanog neotapala.

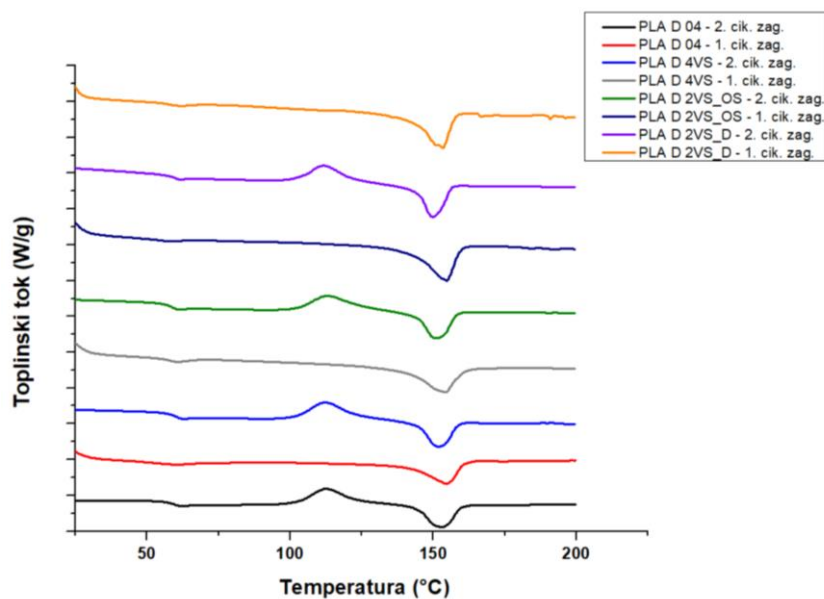
Na sljedećim slikama prikazani su usporedni dijagrami prvog i drugog ciklusa zagrijavanja za uzorke sustava PLA D.



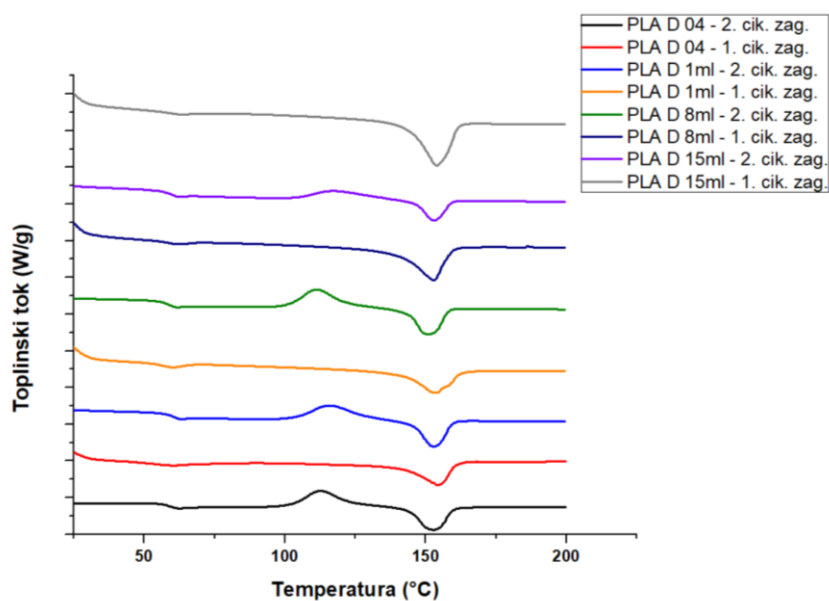
Slika 51. Usporedba prvog i drugog ciklusa zagrijavanja uzoraka sustava PLA D koji su se miješali na magnetskoj miješalici



Slika 52. Usporedba prvog i drugog ciklusa zagrijavanja uzoraka sustava PLA D koji su se miješali s ultrazvučnim homogenizatorom



Slika 53. Usporedba prvog i drugog ciklusa zagrijavanja uzoraka sustava PLA D koji su se sušili u vakuum sušioniku



Slika 54. Usporedba prvog i drugog ciklusa zagrijavanja uzoraka sustava PLA D s različitom količinom dodanog neotapala

Iz prikazanih termograma vidljivo je da i uzorci sustava PLA D pokazuju karakterističnu pojavu egzotermnog pika između staklišta i taljenja kod drugog ciklusa zagrijavanja.

Vrijednosti dobivenih karakterističnih temperatura i entalpija iz dijagrama drugog ciklusa zagrijavanja dane su u tablici 24.

Tablica 24. Vrijednosti karakterističnih temperatura i entalpija uzoraka sustava PLA D

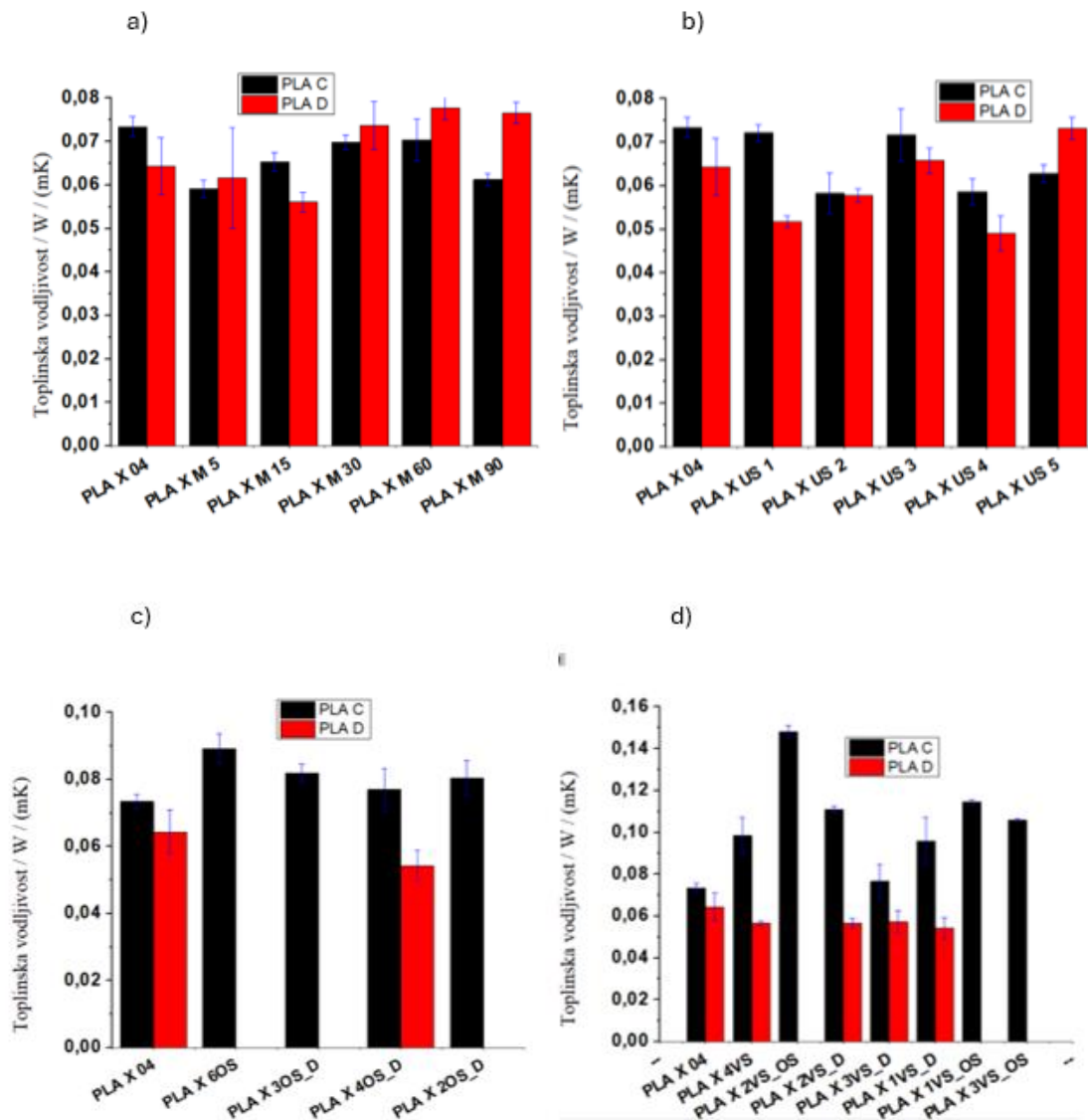
| Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $T_m, ^\circ\text{C}$ | $T_{cc}, ^\circ\text{C}$ | H_m, Jg^{-1} | H_{cc}, Jg^{-1} |
|--------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| PLA D 04 | 59,69 | 152,83 | 112,83 | 1,88 | -5,02 |
| PLA D M5 | 59,49 | 150,50 | 112,17 | 3,32 | -3,75 |
| PLA D M30 | 59,26 | 149,67 | 110,83 | 3,35 | -4,26 |
| PLA D M60 | 58,82 | 151,83 | 112,83 | 3,90 | -3,87 |
| PLA D M90 | 59,27 | 152,67 | 118,83 | 1,90 | -1,40 |
| PLA D US1 | 59,22 | 151,17 | 113,50 | 3,57 | -3,52 |
| PLA D US3 | 59,35 | 151,17 | 115,50 | 2,54 | -4,90 |
| PLA D US4 | 59,65 | 151,50 | 113,00 | 3,34 | -3,60 |
| PLA D US5 | 59,30 | 152,67 | 113,67 | 3,16 | -3,18 |
| PLA D 4VS | 59,79 | 152,17 | 112,67 | 3,50 | -3,74 |
| PLA D 2VS_OS | 58,78 | 151,50 | 113,50 | 3,44 | -3,71 |
| PLA D 2VS_D | 59,35 | 150,17 | 112,17 | 3,59 | -3,49 |
| PLA D 1ml | 60,05 | 153,17 | 116,17 | 3,43 | -3,37 |
| PLA D 8ml | 58,62 | 151,83 | 111,67 | 2,34 | -5,69 |
| PLA D 15ml | 59,73 | 152,67 | 119,67 | 3,30 | -2,62 |

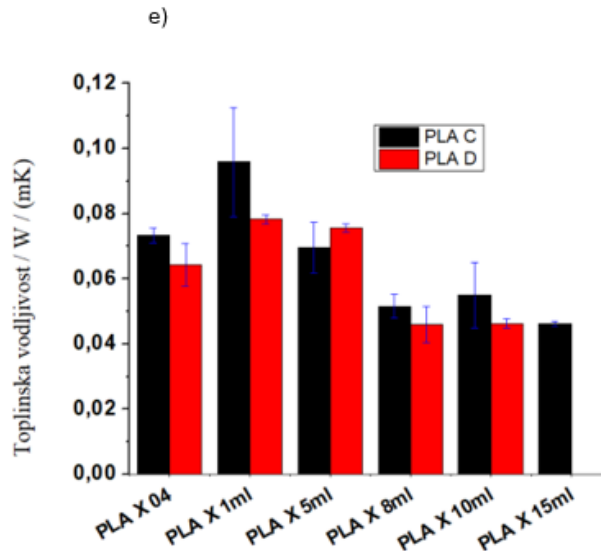
Na temelju vrijednosti karakterističnih temperatura taljenja, hladne kristalizacije, staklastog prijelaza te entalpija taljenja i hladne kristalizacije moguće je zaključiti kako ni dodatne termičke obrade filma niti intenzivno ultrazvučno zamiješavanje nemaju utjecaj na toplinsko ponašanje originalnih PLA D materijala.

Na primjeru staklišta vidljivo je da su kod sustava PLA D razlike u temperaturama manje nego kod sustava PLA C i kreću se u rasponu od 58,62 °C do 60,05 °C. Razlike entalpija taljenja i hladne kristalizacije uzoraka su u rasponu od 5,92 Jg⁻¹ do 7,77 Jg⁻¹.

4.5 Toplinska vodljivost

Na slici 55 prikazan je utjecaj vremena miješanja uzoraka na magnetskoj miješalici (a), ultrazvučnom homogenizatoru (b), utjecaj sušenja uzoraka u običnom sušioniku (c), vakuum sušioniku (d) te utjecaj količine neotapala (e) na toplinsku vodljivost uzoraka.





Slika 55. Usporedba vrijednosti toplinske vodljivosti uzoraka

Manji broj analiziranih uzoraka sustava PLA D u odnosu na sustav PLA C rezultat je neuspjele pripreme i nemogućnosti potpune karakterizacije tih uzoraka.

Iz rezultata je vidljivo kako je toplinska vodljivost svih uzoraka značajno manja (u rasponu od $0,04 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ do $0,15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) od toplinske vodljivosti čistog amorfnog komercijalnog PLA materijala ($0,2082 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) zbog ostvarene porozne strukture filma [33]. Na temelju toga svi pripremljeni filmovi su izvrsni toplinski izolatori.

Kod uzoraka sustava PLA D povećanjem vremena miješanja na magnetskoj miješalici toplinska vodljivost najprije opada sa $0,065 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ na $0,055 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ do vremena miješanja od 15 minuta, a zatim raste do $0,075 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Kod uzoraka sustava PLA C zabilježen je porast toplinske vodljivosti s vremenom miješanja do vremena od 60 minuta.

Miješanjem smjese na ultrazvučnoj sondi nije zabilježen jednoznačni trend promjene vrijednosti toplinske vodljivosti uzoraka sustava PLA C kao ni uzoraka sustava PLA D s promjenom vremena miješanja kao što je bio slučaj kod miješanja na magnetskoj miješalici, a vrijednost toplinske vodljivosti uzoraka nalazi se između $0,05 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ i $0,075 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

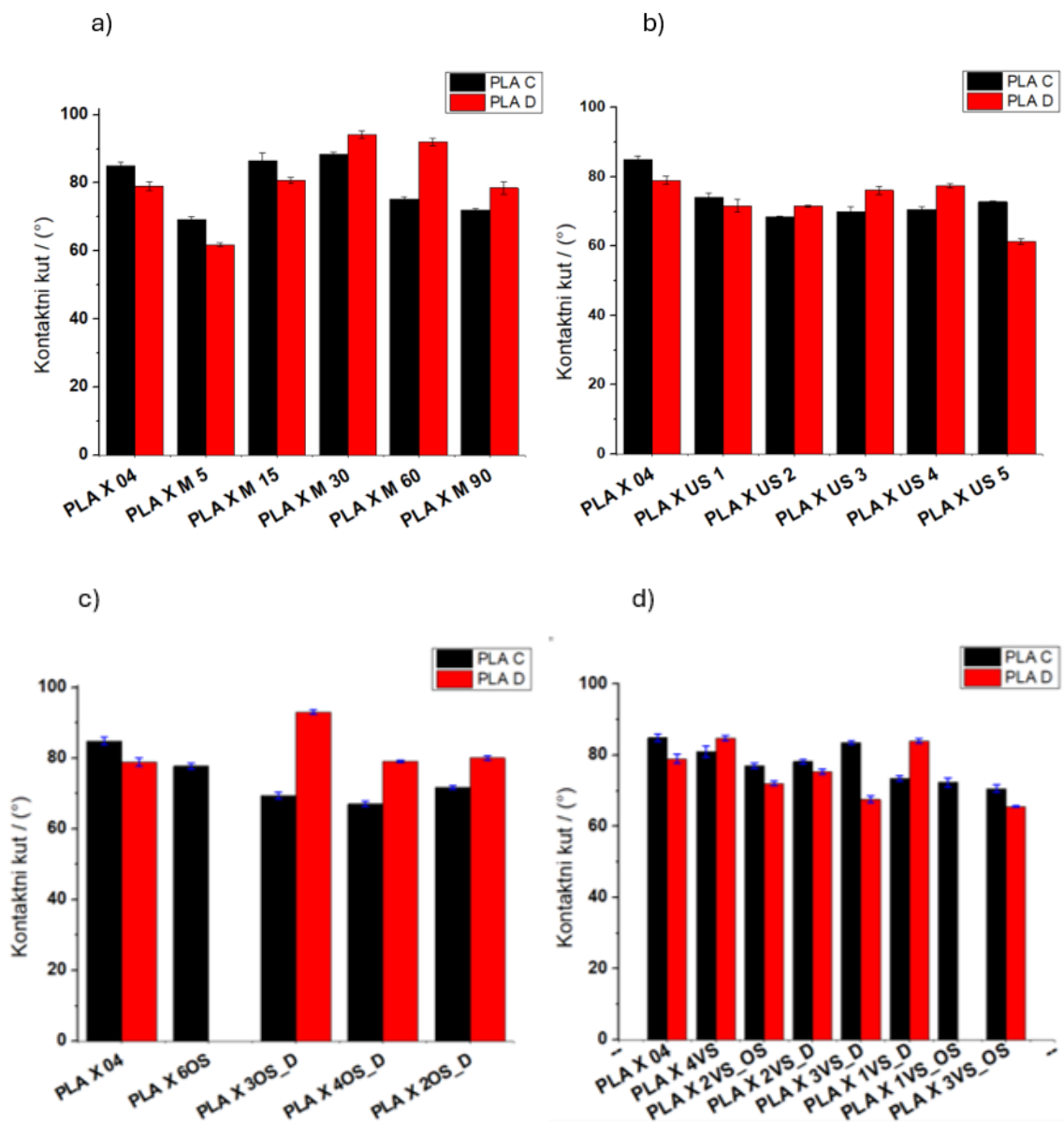
Sušenjem uzoraka sustava PLA D u običnom sušioniku i vakuum sušioniku nije došlo do promjene vrijednosti toplinske vodljivosti dok je kod uzoraka sustava PLA C zabilježen porast njenih vrijednosti do $0,1482 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ koja je izmjerena uzorku PLA C 2VS_OS.

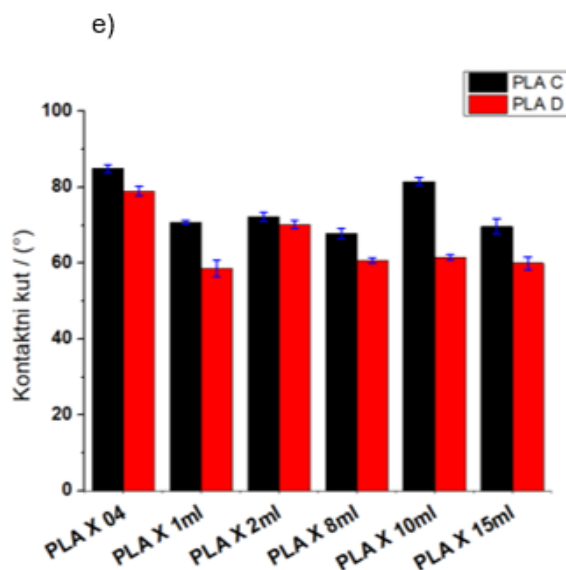
Ovim načinom sušenja moguće je da je povećana hlapivost otapala te su zaostale pore manje ili zbijenije te zbog manje količine uklopljenog zraka PLA filmovi bolje provode toplinu.

Kod maksimalnih količina dodanog neotapala (8 ml, 10 ml i 15 ml) došlo je do smanjenja toplinske vodljivosti uzoraka sustava PLA C i PLA D. Smanjenje toplinske vodljivosti s porastom količine neotapala povezano je s većom poroznosti materijala jer zrak u porama ima puno manju toplinsku vodljivost od krutine te doprinosi smanjenju ukupne toplinske vodljivosti materijala, a nastajanje pora dovodi i do nastanka zavojite krute strukture čime se produljuje put prijenosa topline kroz krutinu tj. dolazi do smanjenja temperaturnog gradijenta.

4.6 Kontaktni kut

Na slici 56 prikazan je utjecaj vremena miješanja uzoraka na magnetskoj miješalici (a), ultrazvučnom homogenizatoru (b), utjecaj sušenja uzoraka u običnom sušioniku (c), vakuum sušioniku (d) te utjecaj količine neotapala (e) na vrijednosti kontaktnog kuta uzoraka.





Slika 56. Usporedba vrijednosti kontaktnog kuta uzoraka

Vrijednosti kontaktnog kuta nisu pokazale jasnu ovisnost o korištenom sustavu otapalo/neotapalo kao niti drugim variranim uvjetima tijekom postupka pripreve poroznih materijala. Vrijednosti kontaktnog kuta su u području od granice hidrofobnosti prema izraženije hidrofilnim. Površine uzoraka PLA D M30, PLA D M60 i PLA D 3OS_D pokazuju najhidrofobniji karakter, a u potonjem zabilježena vrijednost od $94,18^\circ$ najveća je vrijednost od svih uzoraka. Hidrofobniji karakter površine uzoraka PLA D povezan je s činjenicom da diklormetan ima veću brzinu isparavanja od kloroforma. Isparavanjem otapala nastaju zračni džepovi odnosno hrapavija površina koja dodatno doprinosi povećanju hidrofobnosti površine [34].

Iz grafa a) vidljivo je da kod oba sustava dolazi do povećanja kontaktnog kuta s vremenom miješanja na magnetskoj miješalici do 30 minuta. Daljnjim povećanjem vremena miješanja dolazi do smanjivanja kontaktnog kuta.

Porastom vremena miješanja uzoraka sustava PLA D s ultrazvučnim homogenizatorom dolazi do blagog rasta kontaktnog kuta do vremena od 4 minute.

Sušenjem u vakuum sušioniku i običnom sušioniku nisu se previše promijenile vrijednosti kontaktnog kuta, a ne postoji ni trend promjene koji bi se mogao pripisati utjecaju sušenja.

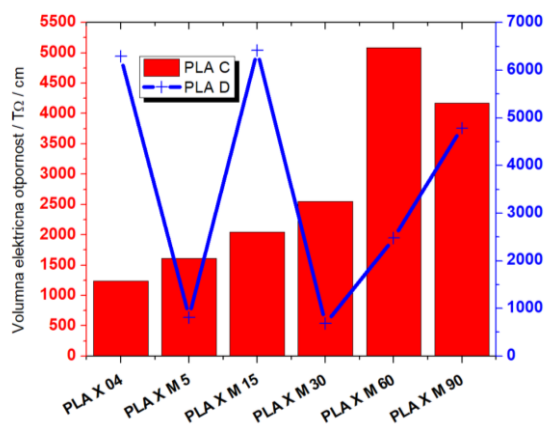
Porastom količine dodanog neotapala i poroznosti uzoraka PLA D došlo je do smanjenja kontaktnog kuta. Kako je ranije SEM analizom dokazano, dodatkom većih količina

neotapala dolazi do razvijenije poroznosti površinskog sloja. Formirane pore na površini uzorka omogućuju kapljici vode bolje prodiranje u poroznu strukturu materijala zbog čega dolazi do smanjenja kontaktnog kuta.

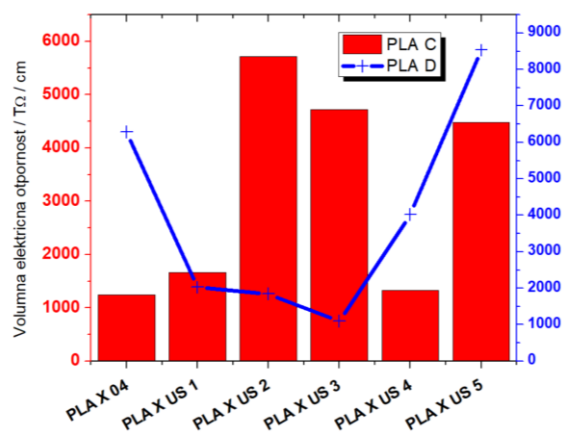
4.7 Električna otpornost

Na slici 57 prikazan je utjecaj vremena miješanja uzoraka na magnetskoj miješalici (a), ultrazvučnom homogenizatoru (b), utjecaj sušenja uzoraka u običnom sušioniku (c), vakuum sušioniku (d) te utjecaj količine neotapala (e) na vrijednosti volumne električne otpornosti uzoraka sustava PLA C i PLA D.

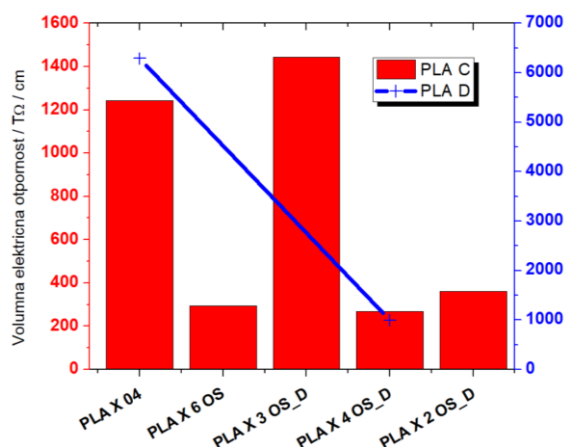
a)



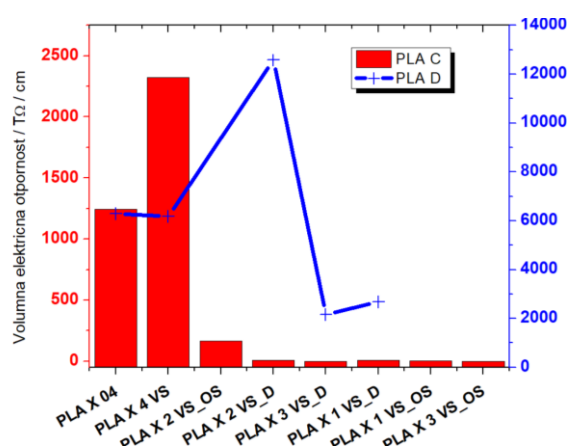
b)



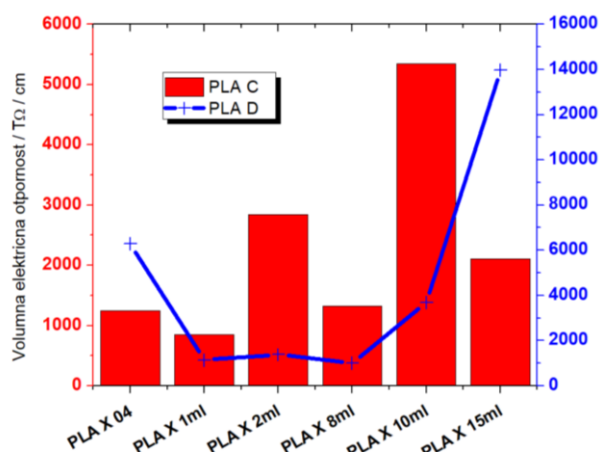
c)



d)



e)



Slika 57. Usporedba vrijednosti volumne električne otpornosti uzoraka

Neporozni PLA materijal je dobar električni izolator čija volumna električna otpornost iznosi $10^8 \Omega\text{cm}^{-1} - 10^{15} \Omega\text{cm}^{-1}$ [35]. Formiranjem poroznog PLA filma izolacijska svojstva se poboljšavaju. Rezultati pokazuju da kod sustava PLA D povećanjem vremena miješanja na magnetskoj miješalici najprije dolazi do smanjenja volumne električne otpornosti (izuzetak je uzorak PLA D M15), a zatim do njenog povećanja porastom vremena miješanja s 30 minuta na 90 minuta. Kod uzoraka iz sustava PLA C vidi se postepeni rast vrijednosti volumne električne otpornosti povećanjem vremena miješanja na magnetskoj miješalici do vremena miješanja od 60 minuta.

Uzorci sustava PLA D pokazuju isti trend promjene volumne električne otpornosti povećanjem vremena miješanja na magnetskoj sondi gdje se ona najprije smanjuje do vremena miješanja od 3 minute, a zatim raste do vremena od 5 min. Kod uzoraka sustava PLA C vidljiv je porast volumne električne otpornosti do vremena od 2 min nakon čega slijedi smanjenje njenih vrijednosti povećanjem vremena miješanja (izuzetak je uzorak PLA C US4).

Kod uzoraka sustava PLA C i PLA D koji su sušeni u običnom sušioniku došlo je do smanjenja volumne električne otpornosti (izuzetak je uzorak PLA C 3OS_D). Od svih uzoraka najmanje vrijednosti volumne električne otpornosti izmjerene su uzorcima sustava PLA C koji su se sušili u vakuum sušioniku ($42,1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1} - 9,20 \text{ T}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Sušenjem su zaostale pore manje ili zbijenije što poboljšava električnu provodnost, no svejedno ostaje

električno nevodljiv. Utjecaj sušenja bio je vidljiv i na povećanje toplinske vodljivosti zbog istih razloga.

Povećanjem količine dodanog neotapala te poroznosti materijala došlo je i do povećanja volumne električne otpornosti uzoraka sustava PLA D dok kod sustava PLA C povećanje količine dodanog neotapala nije utjecalo na promjenu volumne električne otpornosti.

5. ZAKLJUČAK

Cilj je bio pripremiti porozne PLA filmove faznom separacijom iz komercijalnog PLA granulata pomoću dva sustava otapalo/neotapalo: *i*) kloroform/smjesa *n*-butanola i etanola i *ii*) diklormetan/smjesa *n*-butanola i butil acetata te ispitati utjecaj miješanja, sušenja i dodatka neotapala na krajnja svojstva filmova.

Svojstva su se ispitivala pomoću pretražne elektronske mikroskopije, dinamičko-mehaničke analize te diferencijalne pretražne kalorimetrije. Ispitivala su se i mehanička svojstva te su se mjerile vrijednosti kontaktnog kuta, električne otpornosti i toplinske vodljivosti.

Neovisno o načinu pripreme svi uzorci sustava kloroform/smjesa *n*-butanola i etanola uspješno su pripremljeni dok priprema nekih uzoraka sustava diklormetan/smjesa *n*-butanola i butil acetata koji su se sušili u vakuum sušioniku i u koje je dodana veća količina neotapala nije uspjela.

Analiza uzoraka pokazuje sljedeće rezultate:

- SEM analizom utvrđeno je kako se unutarnja porozna morfologija postiže bez obzira na uvjete pripreme. Osim toga, u većini slučajeva stvara se asimetrična polimerna membrana, odnosno vidljiv je gradijent veličina pora unutar pripremljene membrane. Najbolja poroznost postiže se dodatkom veće količine neotapala, a uzorci sustava diklormetan/smjesa *n*-butanola i butil acetata pokazuju bolju poroznost.
- Mehaničkom analizom utvrđeno je da pripremljene uzorke karakterizira manja čvrstoća, ali veća elastičnost od čistog PLA materijala. Uzorke sustava kloroform/smjesa *n*-butanola i etanola koji su se sušili u običnom sušioniku karakterizira najveća čvrstoća i najveće vrijednosti Youngovog modula (233,70 MPa – 294,10 MPa). Uzorci najveće žilavosti (0,06 J – 0,35 J) i elastičnosti pripadaju sustavu kloroform/smjesa *n*-butanola i etanola, a dobiveni su sušenjem u vakuum sušioniku.
- DMA analiza pokazala je kako, u usporedbi s čistim PLA materijalom, pripremljene PLA filmove karakteriziraju niže vrijednosti modula pohrane. DMA analizom nije uočeno karakteristično povećanje modula pohrane između 100 °C i 130 °C koje je vezano za pojavu hladne kristalizacije. DSC analiza je pokazala pojavu hladne

kristalizacije tijekom drugog ciklusa zagrijavanja koja nije uočljiva tijekom prvog ciklusa zagrijavanja. DSC analiza je pokazala da način pripreme ne mijenja previše temperaturna svojstva uzoraka. Jedina veća promjena zabilježena je kod uzoraka sustava kloroform/smjesa *n*-butanola i etanola sušenih u običnom sušioniku kojima su se značajnije promijenile temperature staklišta što je potvrđeno i DMA analizom.

- Mjerenje toplinske vodljivosti pokazalo je kako uzorci imaju manju toplinsku vodljivost od čistog PLA. Uzorcima sustava kloroform/smjesa *n*-butanola i etanola koji su se sušili u vakuum sušioniku izmjerene su najveće vrijednosti toplinske vodljivosti ($0,0985 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1} - 0,1482 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Povećanjem količine dodanog neotapala smanjila se toplinska vodljivost uzoraka.
- Površine uzoraka sustava diklormetan/smjesa *n*-butanola i butil acetata koji su se miješali na magnetskoj miješalici 30 i 60 minuta i uzorka koji se sušio 3 sata u običnom sušioniku, a zatim u digestoru pokazuju hidrofoban karakter ($91,94^\circ - 94,18^\circ$). Najveća hidrofilnost površine postigla se kod uzoraka sustava diklormetan/smjesa *n*-butanola i butil acetata kojima je dodana najveća količina neotapala ($58,58^\circ - 65,58^\circ$).
- Uzorke karakteriziraju velike vrijednosti volumne električne otpornosti. Najmanja vrijednost volumne električne otpornosti izmjerena je uzorcima sustava kloroform/smjesa *n*-butanola i etanola koji su se sušili u vakuum sušioniku ($42,1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1} - 9,20 \text{ T}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

6. POPIS OZNAKA

PLA – poli(laktidna) kiselina

PHB/HV – Polihidroksibutirat-hidroksivalerat

PHAs – polihidroksialkanoati

PS – polistiren

PET – polistirentereftalat

NIPS (*eng. nonsolvent induced phase separation*) – fazna separacija inducirana neotapalom

TIPS (*eng. thermally induced phase separation*) – toplinski inducirana fazna separacija

VIPS – (*eng. vapor-induced phase separation*) – fazna separacija inducirana parom

TEM – transmisijski elektronski mikroskop

SEM – pretražni elektronski mikroskop

σ – naprezanje

F – sila

A – površina

ε – relativno produljenje

L_0 – početna duljina uzorka

L – duljina uzorka nakon prestanka djelovanja sile

W – rad

DMA – dinamičko – mehanička analiza

$\tan \delta$ – tangens kuta faznog pomaka

E' – modul pohrane

E'' – modul gubitka

DSC (*engl. Differential scanning calorimetry*) – diferencijalna pretražna kalorimetrija

λ – toplinska vodljivost

Q – toplina,

l – duljina vodiča

S – površina

t – vrijeme provođenja topline

ΔT – temperaturna razlika na krajevima vodiča

γ_{sv} – površinska slobodna energija krute faze

γ_{sl} – međufazna slobodna energija na granici krutina – kapljevina

γ_{lv} – površinska slobodna energija kapljevine

θ – kontaktni kut

R – omski otpor

ρ – specifični otpor

l – duljina žice

S – površina poprečnog presjeka žice

ρ_v – volumna električna otpornost

R_v – volumni električni otpor

IUPAC – (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry) – Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju

d – promjer pora

T_g – temperatura staklišta

T_m – temperatura taljenja

T_{cc} – temperatura hladne kristalizacije

H_{cc} – specifična entalpija hladne kristalizacije

H_m – specifična entalpija taljenja

7. LITERATURA

- [1] Roque-Malhebre R.M.A., Surface Area and Porosity Characterization of Porous Polymers, u: Silverstein M. S., Cameron N., Hillmyer N., Porous Polymers, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, (2011) 175.
- [2] Ghanbarzadeh B., Almasi H., Biodegradable Polymers, u: Chamy R., Rosenkranz F., Biodegradation – Life of Science, Rijeka, Hrvatska, Intechopen, (2013) 141– 160.
- [3] Barić G., Biorazgradljivi polimerni materijali, Polimeri, 25(4) (2004) 142-144.
- [4] Hagen R., Polymers for a Sustainable Environment and Green Energy: Carbohydrate-Based Polymer Building Blocks & Biopolymers, u: Matyjaszewski K., Moller M., Polymer Science: A Comprehensive Reference. Amsterdam, Nizozemska, Elsevier, (2012) 231-236
- [5] Stefaniak K., Masek A., Green Copolymers Based on Poly(Lactic Acid)-Short Review, Materials, 4(18) (2021) 5254.
- [6] Ali W., Ali H., Gillani S. et al., Polylactic acid synthesis, biodegradability, conversion to microplastics and toxicity: a review, Environmental Chemistry Letters, 21(3) (2023) 1761-1786.
- [7] Maharana T., Mohanty B., Negi Y. S., Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability, Progress in Polymer Science, 34(1) (2009) 99–124.
- [8] Moniz Xavier A. M., Study of lactic acid polycondensation and lactide production, (2010) Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule, Diplomski rad
- [9] Averous L., Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications, u: Naceur Belgacem M., Gandini A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Amsterdam, Nizozemska, Elsevier, (2008) 433–448.
- [10]<https://www.gianeco.com/en/faq-detail/1/5/what-are-the-applications-of-pla> (pristup 2. ožujka 2024.)
- [11] Chen T., Zhao X., Weng Y., Self-assembled polylactic acid (PLA):synthesis, properties and biomedical applications, Frontiers in Chemistry, (2022) 10

- [12] Dong X., Lu D., Harris T. A. L., Escobar I. C., Polymers and Solvents Used in Membrane Fabrication: A Review Focusing on Sustainable Membrane Development, *Membranes*, 11(5) (2021) 309
- [13] Liu W., Huang N., Yang J., Peng L., Li J., Chen W., Characterization and application of porous polylactic acid films prepared by nonsolvent-induced phase separation method, *Food Chemistry*, 373(B) (2022) 131525
- [14]<https://www.labaratuar.com/hr/testler/malzeme/sem-analizi-sem-eds-analizi/>
(pristup:3.3.2024.)
- [15]<https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>
(pristup:1.6.2024.)
- [16] Matijašić G., Uvod u mehaničko procesno inženjerstvo, Zagreb, Hrvatska, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, (2022) 166
- [17] Plazibat B., Matoković A., Vetma A., Nauka o čvrstoći, Split, Hrvatska, Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za stručne studije, (2019) 10
- [18] Tomašić V., Rogošić M., Kurajica S., Matijašić G., Katalog opreme, Zagreb, Hrvatska, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2007)
- [19] Govorčin Bajsić E., Dinamičko mehanička analiza (DMA). Zagreb, Hrvatska, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Nastavni materijali
- [20] Govorčin Bajsić E., Toplinska analiza, Zagreb, Hrvatska, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Nastavni materijali
- [21]<https://www.enciklopedija.hr/clanak/toplinska-provodnost>
(pristup: 10.3.2024.)
- [22]<https://www.youtube.com/watch?v=X8TjVTnXDtc>
(pristup: 12.3.2024.)
- [23]<https://www.nanoscience.com/techniques/tensiometry/contact-angle-measurements-and-wettability/>
(pristup: 3.6.2024.)
- [24] Yuan Y., Randall Lee T., Contact Angle and Wetting Properties. u: Bracco G., Holst B. (Eds.) *Surface Science Techniques*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2013) 3-34

- [25] Chang H. I., Wang Y., Cell Responses to Surface and Architecture of Tissue Engineering Scaffolds, u: Eberli D. Regenerative Medicine and Tissue Engineering - Cells and Biomaterials, InTech, (2011) 570–581
- [26]<https://www.biolinscientific.com/blog/hydrophilic-and-hydrophobic-membranes-whats-the-difference>
(pristup: 3.6.2024.)
- [27] Basko A., Lebedeva T., Yurov M., Ilyasova A., Elyashevich G., Lavrentyev V., Kalmykov D., Volkov A., Pochivalov K., Mechanism of PVDF Membrane Formation by NIPS Revisited: Effect of Precipitation Bath Nature and Polymer-Solvent Affinity, *Polymers*, 15(21) (2023) 4307
- [28] Zdravkov B. D., Čermák J., Šefara M., Janků J., Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, *Open Chemistry*, 5(2) (2007) 385–395
- [29] Macaraeg Garcia J. U., Understanding Membrane Formation in Nonsolvent-Induced Phase Separation, University of California, Santa Barbara, (2020) 13
- [30] Smolders C. A., Reuvers A. J., Boom R. M., Wienk I. M., Microstructure in phase-inversion membranes: Part I, Formation of Macrovoids, *Journal of Membrane Science* 73(2-3) (1992) 259–275
- [31] Subramanian S., Raja Ganesh A P., Bajaj G., John A. E., Chandran S., Kumar V. V., Ramakrishna S., A review on the recent applications of synthetic biopolymers in 3D printing for biomedical applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 34(12) (2023) 61–83
- [32] Cristea M., Ionita D., Iftime M. M., Dynamic Mechanical Analysis Investigations of PLA-Based Renewable Materials: How Are They Useful?, *Materials*, 13(22) (2020) 5302
- [33] Wieme T., Duan L., Mys N., Cardon L., D’hooge D. R., Effect of Matrix and Graphite Filler on Thermal Conductivity of Industrially Feasible Injection Molded Thermoplastic Composites, *Polymers*, 11(1) (2019) 87
- [34] Zhong L., Gong, X., Phase separation-induced superhydrophobic polylactic acid films, *Soft Matter*, 15(46) (2019) 9500–9506

[35]<https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=ab96a4c0655c4018a8785ac4031b9278&ckck=1>

(pristup: 24.6.2024.)