

# Struktura i svojstva polikaprolakton/dijatoma kompozita

---

**Tomić, Andrea**

**Master's thesis / Diplomski 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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:305839>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Andrea Tomić

## **DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja Andrea Tomić

Predala je izraden diplomski rad dana: 24. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

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

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

Diplomski ispit održat će se dana: 27. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Andrea Tomić

**STRUKTURA I SVOJSTVA POLIKAPROLAKTON/DIJATOM KOMPOZITA**

Diplomski rad

Mentorica: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Mirela Leskovic  
prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić  
izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Zagreb, rujan 2024.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, akademske godine 2023./2024.*

## *Zahvale*

*Velika hvala mojoj mentorici prof. dr. sc. Mireli Leskovic na pomoći, strpljenju i savjetima tijekom izrade ovog rada, kao i na nesebičnom prenošenju znanja.*

*Posebna hvala mojim roditeljima, sestrama i braći što su mi uvijek bili oslonac i podrška za vrijeme trajanja moga studija. Velika hvala i mom Mati na strpljenju, podršci, motivaciji i razumijevanju. Hvala vam što ste mi uljepšali ovo poglavlje života. Bez vas ne bih mogla ništa.*

*Hvala mojim prijateljima i kolegama na prijateljstvu, predanosti, strpljivosti i uzajamnom pomaganju.*

*Također, veliko hvala i svim ostalim meni bliskim ljudima koji su na bilo koji način doprinijeli završetku mog studija i izradi ovog diplomskog rada.*

*A iznad svega, hvala dragom Bogu što mi je podario život, obitelj, prijatelje i kolege! Hvala Mu što me vodio kroz svaki dan moga studija.*

## STRUKTURA I SVOJSTVA POLIKAPROLAKTON/DIJATOM KOMPOZITA

### Sažetak

Adhezija na međupovršini polimer/punilo ključni je čimbenik koji određuje svojstva višekomponentnih sustava kao što su polimerni kompoziti. Cilj ovog diplomskog rada bio je istražiti međupovršinska, mehanička i toplinska svojstva polikaprolaktona (PCL) uz dodatak punila dijatoma (0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 3,0 i 5,0 %) pripremljenih zamješavanjem u talini. Utjecaj dodatka punila dijatoma na svojstva PCL kompozita istražen je primjenom tehnika kontaktnog kuta, diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), termogravimetrijske analize (TGA) i rasteznog ispitivanja.

Svojstva međupovršine kompozita procijenjena su na osnovi proračunatih vrijednosti parametara adhezije; termodinamičkog rada adhezije, slobodne međupovršinske energije i koeficijenta razlijevanja. Dobivene vrijednosti parametara adhezije dovedene su u vezu s mehaničkim i toplinskim svojstvima istraživanih nanokompozita.

Povećanjem udjela punila dijatoma poboljšavaju se mehanička svojstva i toplinsku stabilnost PCL-a, što se može pripisati boljoj međupovršinskoj adheziji između punila dijatoma i PCL matrice.

Ključne riječi: polikaprolakton, PCL, dijatom, kompozit, DSC, TGA, binarni sustav, adhezija, parametri adhezije, mehanička svojstva

# STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYCAPROLACTONE/DIATOM COMPOSITES

## Abstract:

Adhesion at the polymer/filler interface is a key factor determining the properties of multicomponent systems such as polymer composites. The aim of this work was to investigate the interfacial, mechanical and thermal properties of polycaprolactone (PCL) with the addition of diatomaceous fillers (0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 3.0 and 5.0 %) prepared by melt blending. The effects of the addition of diatomaceous fillers on the properties of the PCL composites were investigated using the contact angle technique, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and tensile testing.

The properties of the interfaces of the composites were evaluated using the calculated values of the adhesion parameters: thermodynamic work of adhesion, interfacial free energy and spreading coefficient. The values determined for the adhesion parameters are related to the mechanical and thermal properties of the composites investigated.

An increase in the diatomaceous filler content improves the mechanical properties and thermal stability of PCL, which can be attributed to better interfacial adhesion between the diatomaceous filler and the PCL matrix.

Keywords: polycaprolactone, PCL, diatom, composite, DSC, TGA, binary system, adhesion, mechanical properties



## SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	TEORIJSKI DIO .....	3
2.1	Polikaprolakton (PCL) .....	3
2.1.1	Sinteza.....	3
2.1.2	Fizikalno-kemijska svojstva.....	4
2.1.3	Biorazgradivost .....	6
2.2	Dijatom.....	6
2.2.1	Dijatomeje (alge kremenjašice).....	6
2.2.2	Dijatomejska zemlja .....	12
2.3	Polikaprolakton/dijatom kompozit.....	15
2.4	Slobodna površinska energija .....	16
2.4.1	Proračun slobodne površinske energije .....	18
2.4.2	Parametri adhezije binarnog sustava.....	21
3	EKSPERIMENTALNI DIO .....	22
3.1	Materijali.....	22
3.2	Priprava kompozita .....	23
3.2.1	Zamješavanje kompozita .....	24
3.2.2	Prešanje kompozita .....	25
3.3	Metode karakterizacije .....	27
3.3.1	Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	27
3.3.2	Termogravimetrijska analiza (TGA).....	29
3.3.3	Određivanje slobodne površinske energije .....	30
3.3.4	Mehanička svojstva PCL/DE kompozita .....	32
4	REZULTATI I RASPRAVA.....	35
4.1	Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije PCL/DE kompozita .....	35

4.2	Rezultati termogravimetrijske analize PCL/DE kompozita .....	40
4.3	Proračun parametara adhezije PCL/DE kompozita.....	42
4.4	Mehanička svojstva.....	46
5	ZAKLJUČAK .....	49
6	POPIS SIMBOLA .....	51
7	LITERATURA.....	53

## 1 UVOD

Polimerni kompoziti s punilima odavno se koriste u raznim industrijama, među kojima prednjače građevinska, automobilska, zrakoplovna i biomedicinska industrija. Najčešće korištena punila za polimerne kompozite su drveno brašno, karbonska, staklena i lanena vlakna, razne gline, bijeli titan, celuloza i bazalt [1]. Sama smisao korištenja i dodavanja punila, ili kako se još nazivaju – ekstendera (engl. *filler*, *extender*) u polimere je poboljšanje fizičkih i mehaničkih svojstava polimera, te smanjenje cijene proizvoda za čiju se izradu ti polimeri koriste. Drugim riječima rečeno, punila polimere čine ekonomski isplativijima, prihvatljivijima i pristupačnijima [2].

Zbog štetnog utjecaja konvencionalnih polimera i njihovih punila na okoliš, te sve većih problema s gospodarenjem otpadom, pojavila se potreba za pronalaskom biorazgradivih polimera i punila. Polikaprolakton (polimer) i dijatom (punilo), odnosno njihovi kompoziti, pokazali su se upravo takvima – biorazgradivima i ekološki prihvatljivima [1].

Međutim, kako bi određeni kompozit ušao u široku upotrebu, potrebno je prvo odrediti njegova mehanička, fizička i toplinska svojstva. Određena istraživanja pokazala su da poboljšanje mehaničkih, fizička i toplinska svojstva polimera izravno ovisi o raspršenosti čestica punila unutar polimerne matrice, tj. da poboljšanje svojstava kompozita ovisi o međusobnom odnosu (interakciji) polimera i punila. Prema tome, kako bi se odredila svojstva kompozita, potrebno je zapravo odrediti utjecaj punila na polimer, i obrnuto, tj. napraviti analizu njihove međusobne interakcije (adhezija, koeficijent razlijevanja i energija međupovršine) ovisno o udjelu i načinu raspodjele punila u polimernoj matrici.

Do sada su objavljeni brojni radovi na temu interakcije polimera i punila unutar različitih polimernih kompozita, no oskudan je broj onih koji se bave isključivo s polikaprolakton/dijatom kompozitom. Iz tog razloga, u sklopu ovoga rada, napravljena su određena istraživanja (mjerjenja i analize) navedenog kompozita čiji je cilj bio pridonijeti danoj tematici. Mjerenjima i analizom polikaprolakton/dijatom kompozita pokušalo se utvrditi utjecaj dijatoma na svojstva međupovršine s polikaprolaktonom, odnosno što se događa u kompozitu na međupovršini između čestica polimera i punila.

Ideja istraživanja bila je da se pripremi nekoliko uzoraka (talina) polikaprolakton/dijatoma kompozita s različitim masenim udjelima dijatoma (0 – 5 %) u polimernoj matrici, te da se odrede toplinska i mehanička svojstva kompozita. Na osnovu dobivenih rezultata uslijedila je analiza pomoću koje je utvrđeno je li došlo, i u kojoj mjeri, do poboljšanja toplinskih i mehaničkih svojstava kompozita.

## 2 TEORIJSKI DIO

Polikaprolakton (engl. *Polycaprolactone – PCL*) je biopolimer koji je po prvi puta sintetiziran 30-ih godina XX. stoljeća. Njegova komercijalizacija započela je nastojanjem raznih industrija da pronađu sintetski polimer koji bi mikroorganizmi mogli razgrađivati [3]. Shodno tome, jako brzo je pronašao primjenu u biomedicinskoj industriji te u raznim industrijama koje se bave proizvodnjom ambalaža. Kako su s vremenom rasli zahtjevi i potrebe navedenih industrija, tako je rasla i potreba da se poboljšaju mehanička, toplinska i funkcionalna svojstva danog polimera. Dodavanje punila unutar biopolimernih matrica, posebice punila prirodnog podrijetla kao što su vlakna biljnog i životinjskog podrijetla, nanočestice, mikrovosak, dijamant (dijatomejska zemlja) itd., nametnulo se kao jedno od rješenja. Na taj su se način poboljšala ne samo mehanička i toplinska svojstva navedenog polimera, nego se i proširilo područje njegove primjene [4].

### 2.1 Polikaprolakton (PCL)

Kao što je već prethodno rečeno, polikaprolakton (engl. *Polycaprolactone – PCL*) je biopolimer prvi puta sintetiziran 30-ih godina XX. stoljeća. Njegova komercijalizacija započela je nastojanjem raznih industrija da se pronađu sintetski polimeri koje bi mikroorganizmi mogli razgrađivati.

Polikaprolakton (PCL) je biopolimer koji se uglavnom koristi u biomedicinske svrhe i za pakiranje. Budući da je biokompatibilan, pogodan je za brojne primjene u okolišu, poput remedijacije vode i pročišćavanja zraka [4].

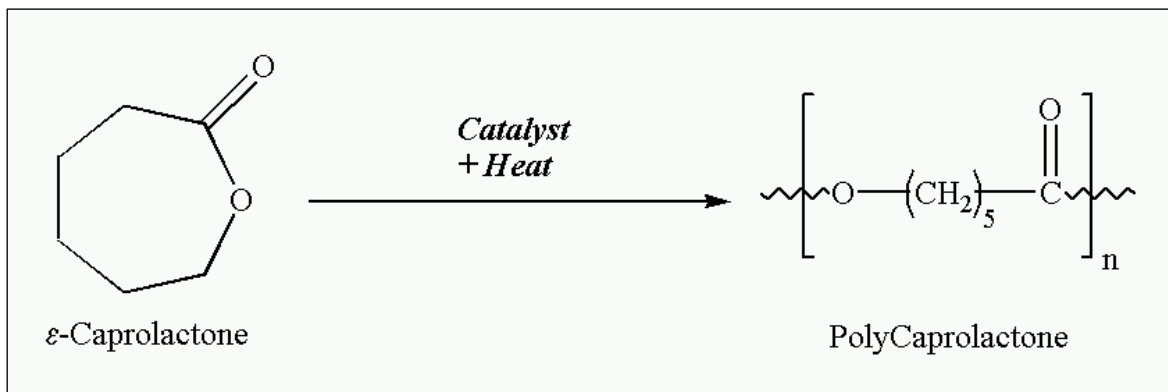
#### 2.1.1 Sinteza

PCL se dobiva na dva načina, odnosno polimerizacijom otvaranja prstena (engl. *ring-opening polymerization*):

1. cikličkog monomera  $\epsilon$ -kaprolaktona koristeći pri tom katalizatore: anionske, kationske, koordinacijske ili radikalske, ili
2. slobodnih radikala 2-metilen-1-3-diokepana.

Korištenje katalizatora pospješuje kontrolu molekulske mase, distribuciju molekulske mase, sastav krajnjih skupina i kemijsku strukturu kopolimera [3].

**Slika 1** shematski prikazuje reakciju polimerizacije polikaprolaktona otvaranjem prstena  $\epsilon$ -kaprolaktona uz korištenje katalizatora [5].



**Slika 1.** Sinteza polikaprolaktona otvaranjem prstena  $\epsilon$ -kaprolaktona

### 2.1.2 Fizikalno-kemijska svojstva

Po svojoj je strukturi PCL polukristalan polimer (engl. *semi-crystalline polymer*), što će reći da je pri sobnoj temperaturi sačinjen iz dviju faza – kristalne i amorfne. Porastom molekulske mase njegova kristalnost ima tendenciju opadanja.

Temperatura staklastog prijelaza<sup>1</sup> ( $T_g$ ) ovoga polimera iznosi  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , dok mu je talište u rasponu  $59 - 64\text{ }^\circ\text{C}$ . Upravo zbog niskog tališta i polukristalne strukture lako se oblikuje na relativno niskim temperaturama.

Polikaprolakton je hidrofoban polimer. Kako bi se učinio hidrofilnijim, adhezivnijim ili biokompatibilnijim, u njega se dodaju funkcionalne skupine. Budući da se razgrađuje sporije od npr. poliglikolida (PGA), polilaktida (poli (L-laktida) (PLLA), poli (D-laktida) (PDLA)) i njegovih kopolimera, polikaprolakton se izvorno koristio u medicini za proizvode za isporuku lijekova (engl. *drug-delivery devices*), te za izradu materijala za šivanje (engl. *suture materials*). [3]

Kada je riječ o topivosti, PCL je dobro topiv u [3]:

---

<sup>1</sup> Temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) – temperatura pri kojoj amorfni polimeri prelaze iz staklastog stanja u stanje slično kaučuku, savitljivo i elastično, ali još uvijek čvrsto [28].

- kloroformu,
- diklorometanu,
- ugljikovom tetrakloridu,
- benzenu,
- toluenu,
- cikloheksanonu i
- 2-nitropropanu na sobnoj temperaturi.

Slabo je topiv u:

- acetonu,
- 2-butanonu,
- etil acetatu,
- dimetilformamidu i
- acetonitrilu.

Netopiv je u:

- alkoholu,
- petrol eteru i
- dietil eteru.

Često se koristi u biomedicini, posebice za izradu predmeta u kojima se drže/čuvaju lijekovi, kao što su: injekcije, respiratori, kapaljke itd.

Poznato je kako je PCL podložan miješanju. Kako bi mu se poboljšala određena svojstva, u njega se dodaju primjese sljedećih polimera:

- celulozni propionat (engl. *Cellulose Propionate* – CP), odnosno celulozni ester nastao reakcijom celuloze i propionske kiseline
- celulozni aceto-butirat (engl. *Cellulose Acetate Butyrate* – CAB), odnosno celulozni ester nastao reakcijom maslačne kiseline i celuloze uz prisustvo octene kiseline
- polimliječna kiselina (engl. *Poly(Lactic Acid)* – PLA), odnosno poliester dobiven kondenzacijom mliječne kiseline,
- polilaktična-ko-glikolna kiselina (engl. *Poly(Lactic-co-Glycolic Acid)* – PLGA), odnosno kopolimer nastao kombinacijom polilaktične i glikolne kiseline.

Dodavanjem prethodno navedenih polimera, PCL-u se poboljšavaju fizikalno-mehanička svojstva, odnosno otporniji je na nastanak pukotina uzrokovanih naprezanjem (engl. *stress crack resistance*), znatno je adhezivniji, te ga je moguće bojiti. [3]

### 2.1.3 Biorazgradivost

Generalno govoreći, PCL polimer je biorazgradiv od strane organizama koji žive na otvorenom (bakterije i gljivice), dok nije biorazgradiv u životinjskim i ljudskim tijelima zbog nedostatka odgovarajućih enzima. [3]

## 2.2 Dijatom

Dijatom ili dijatomit (engl. *diatomite*) je prirodni materijal načinjen od fosilnih ostataka dijatomeja (algi kremenjašica). Kada se usitni naziva se dijatomejska zemlja.

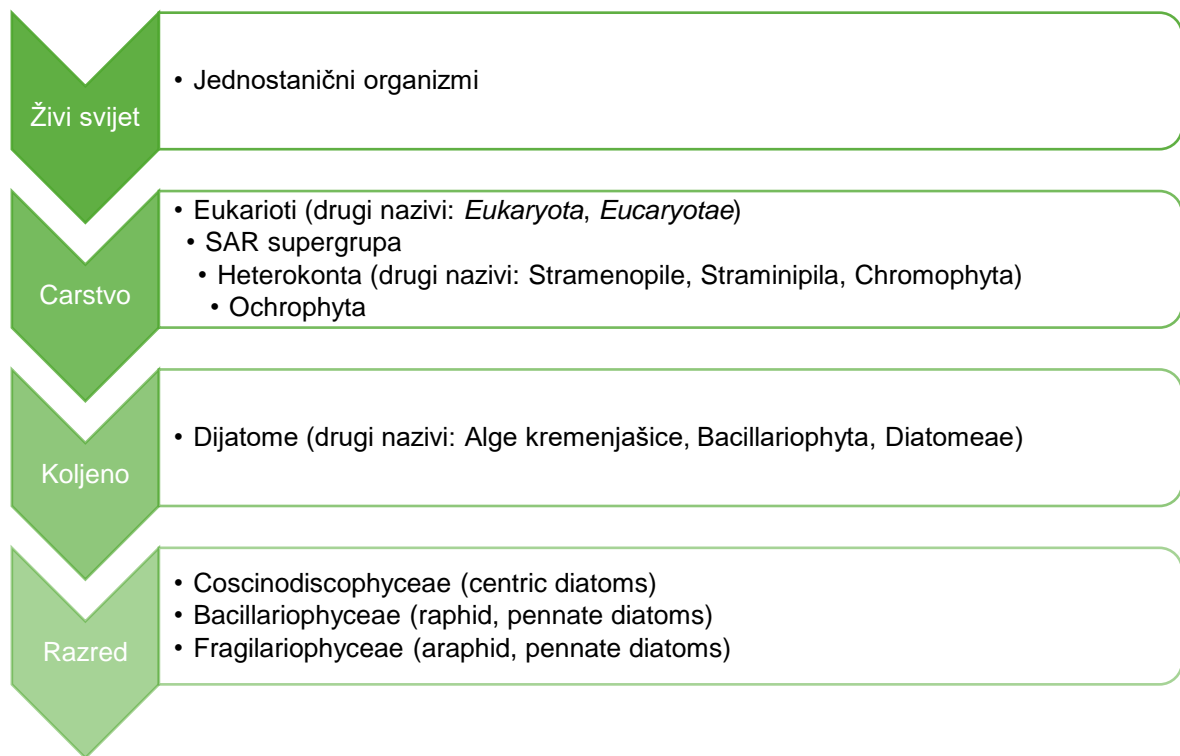
### 2.2.1 Dijatomeje (alge kremenjašice)

Dijatomeje ili alge kremenjašice (lat. *diatomeae*, *bacillariophyta*; engl. *diatoms*) su jednostanični eukariotski mikroorganizmi, odnosno mikroskopske fotosintetične alge. U povijesti Zemlje po prvi puta su se pojavile u geološkom razdoblju *jura* (prije 201 – 145 milijuna godina), dok najpoznatije, najraznolikije i najbolje očuvane potječu iz *donje krede* (prije 145 – 100 milijuna godina).

Tradicionalna taksonomija dijatomeja nije jednoznačna i poprilično je „zamršena“. Nekada su se ubrajale u zlatne (zlatnožute, zlatnosmeđe) alge (lat. *chrysophyceae*), no danas se smatraju zasebnom granom unutar ogranka heterokonta, te su taksonomski "ravnopravne" zlatnim algama [6, 7]

**Slika 2** prikazuje taksonomiju dijatomeja (algi kremenjašica) sukladno onoj koju navodi Nacionalna medicinska knjižnica SAD-a (engl. *United States National Library of Medicine – NLM*) [8].





**Slika 2.** Taksonomija dijatomeja (algi kremenjašica)

### 2.2.1.1 Građa dijatomeja

Kada je riječ o građi, dijatomeje karakterizira silikatni skelet, tj. kremena ljuštura – frustula (engl. *frustule*). Frustula je izgrađena od silicijevog dioksida, odnosno amornog i netopljivog opala ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) koji se sintetizira iz ortosilicijeve kiseline ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) i njezinih topivih polimera [9, 10]

Nadalje, frustula se sastoji se od dva dijela, tj. dvije porozne, prozirne ljuštore:

1. vanjske – epiteka i
2. unutarnje – hipoteka.

Epiteka i hipoteka se preklapaju nalikujući Petrijevoj zdjelici s poklopcem, na način da epiteka (gornja, vanjska ljuštura) preklapa hipoteku (donju, unutarnju ljušturu).

I epiteka i hipoteka se sastoje od dva dijela:

1. valve i
2. pleura (pojasa).

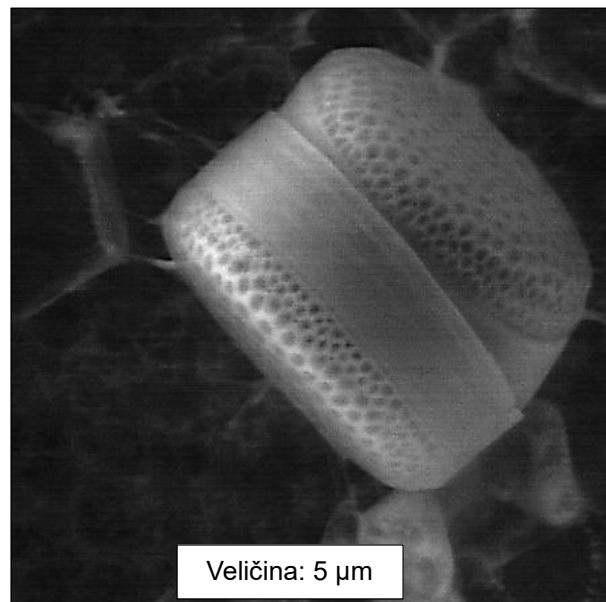
Valve su više ili manje spljoštene ploče/ljuske (okruglog, eliptičnog, stožastog ili valovitog oblika) građene od finih komorica s vrlo sitnim porama. Budući da se valve epiteke i hipoteke često razlikuju, nazivaju se epivalva (engl. *epivalve*) i hipovalva (engl. *hypovalve*). Na svakom dijelu (i na epiteku i na hipoteku), valva i pleura su čvrsto srasli.

Pleure gornjeg i donjeg dijela stvaraju pojas (obruč) koji se naziva cingulum (cyngulum). Njegova svrha je držati valve zajedno, te na taj način štiti stanicu.

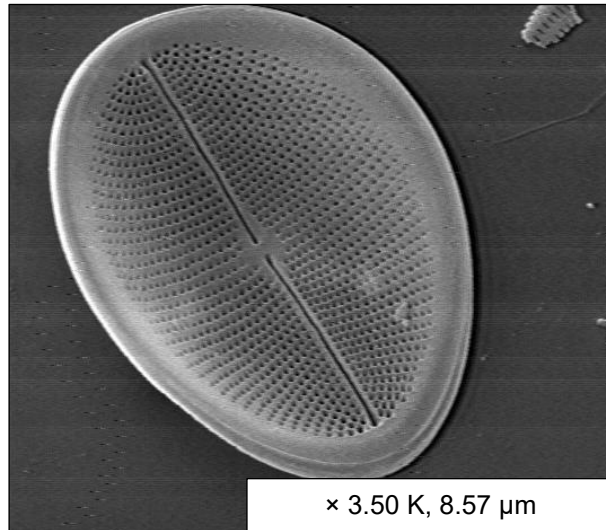
Uzduž ljuštore prolazi dugačka pukotina – rafa (engl. *raphe*). Kroz rafu živa dijatomeja izlučuje sluz pomoću koje se može pričvrstiti za određenu podlogu i kretati se klizeći po toj podlozi [11, 7].

**Slika 3** prikazuje frustulu dijatomeje. Uočljivo je kao se epiteka i hipoteka međusobno preklapaju na način da su blago zakrivljene, tj. pomaknute su ukoso. Također, uočljiv je i veliki broj pora na njima [11].

**Slika 4** daje mikroskopski prikaz unutarnjeg dijela valve dijatomeje koja potječe iz roda *Cocconeis* (razred *Bacillariophyceae*, red *Cocconeidales*, obitelj *Cocconeidaceae*). Na slici se jasno vidi postojanje rafa [11].



**Slika 3.** Prikaz frustule dijatome, odnosno njezina dva dijela – epiteka i hipoteka



**Slika 4.** Mikroskopski prikaz unutarnjeg dijela valve (rod Cocconeis)

#### 2.2.1.2 Biološke karakteristike

Veličina dijatomeja varira između 20 i 200  $\mu\text{m}$ , no neke narastu i do 2 mm [12]. Mogu živjeti pojedinačno ili u kolonijama. Kolonije koje formiraju obično su lančanog, lepezastog ili zvjezdastog oblika. Većinom su autotrofne<sup>2</sup> (samohranidbene), te se razmnožavaju:

- vegetativno – diobom epiteke od hipoteke, s tim da svaki dio postaje epitek za novonastalu dijatomeju,
- spolno – kada stanica dijatomeje postane toliko malena da vegetativni način razmnožavanja više nije moguć, i
- nespolno – pomoću spora.

#### 2.2.1.3 Staništa

Žive gotovo u svim vodenim sredinama (slatkim, boćatim ili slanim), odnosno u svim sredinama u kojima ima dovoljna količina vlage. Budući da su autotrofne, obitavaju u fotičkoj zoni, tj. zoni vode u koju dopire sunčeva svjetlost.

---

<sup>2</sup> Autotrofni organizmi – organizmi koji samostalno proizvode organske spojeve iz neorganskih, tj. sintetiziraju  $\text{CO}_2$  iz vode ili zraka i stvaraju ugljikohidrate uz pomoć sunčeve svjetlosti – fotosinteza.

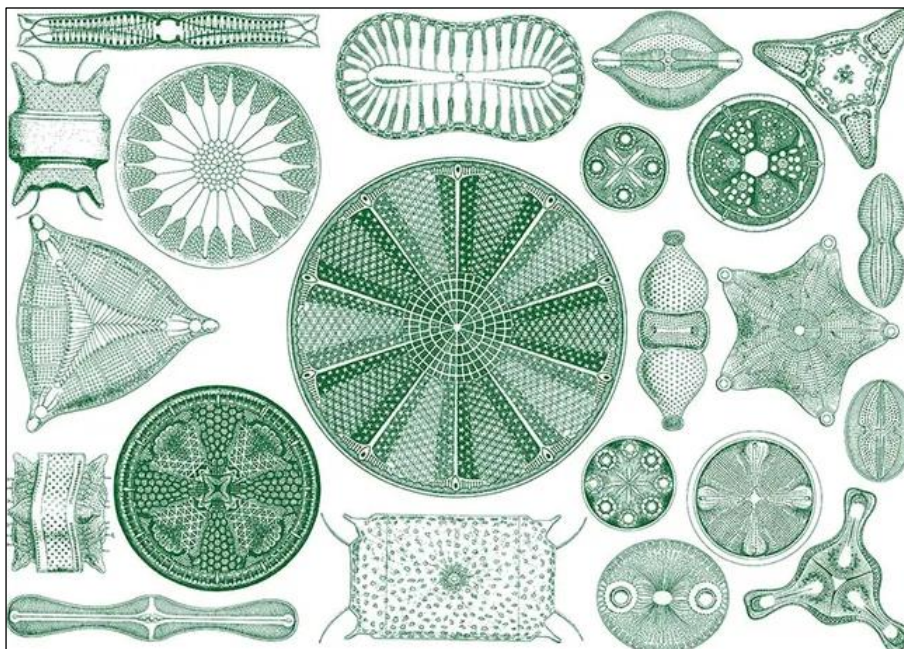
Mogu biti planktonske ili bentoske. Planktonske dijatomeje plutaju morem ili slatkom vodom, te njihovo kretanje ovisi o gibanju mora ili vode. Bentoske obitavaju na dnu mora ili slatke vode [6, 12].

#### 2.2.1.4 Podjela dijatomeja

Podjela (sistematika) dijatomeja nije jednoznačna, kao ni njihova taksonomija, budući da ih ima preko 30.000 vrsta na planeti Zemlji. Shodno tome, postoji nekoliko predloženih klasifikacija. Ipak, najčešća je ona s obzirom na njihovu morfologiju, odnosno oblik i simetriju frustule [7]:

1. *Centricae* (ili *Centrophyceae*) – radijalno simetrične, ornamentacija (ukrasa) im je raspoređena oko jednog centra, većinom su planktonske, i
2. *Pennatae* (ili *Pennatophyceae*) – bilateralno simetrične, peraste ornamentacija, pretežito su bentoske.

**Slika 5** daje grafički [13], a **Slika 6** [14] mikroskopski prikaz različitih oblika dijatomeja.



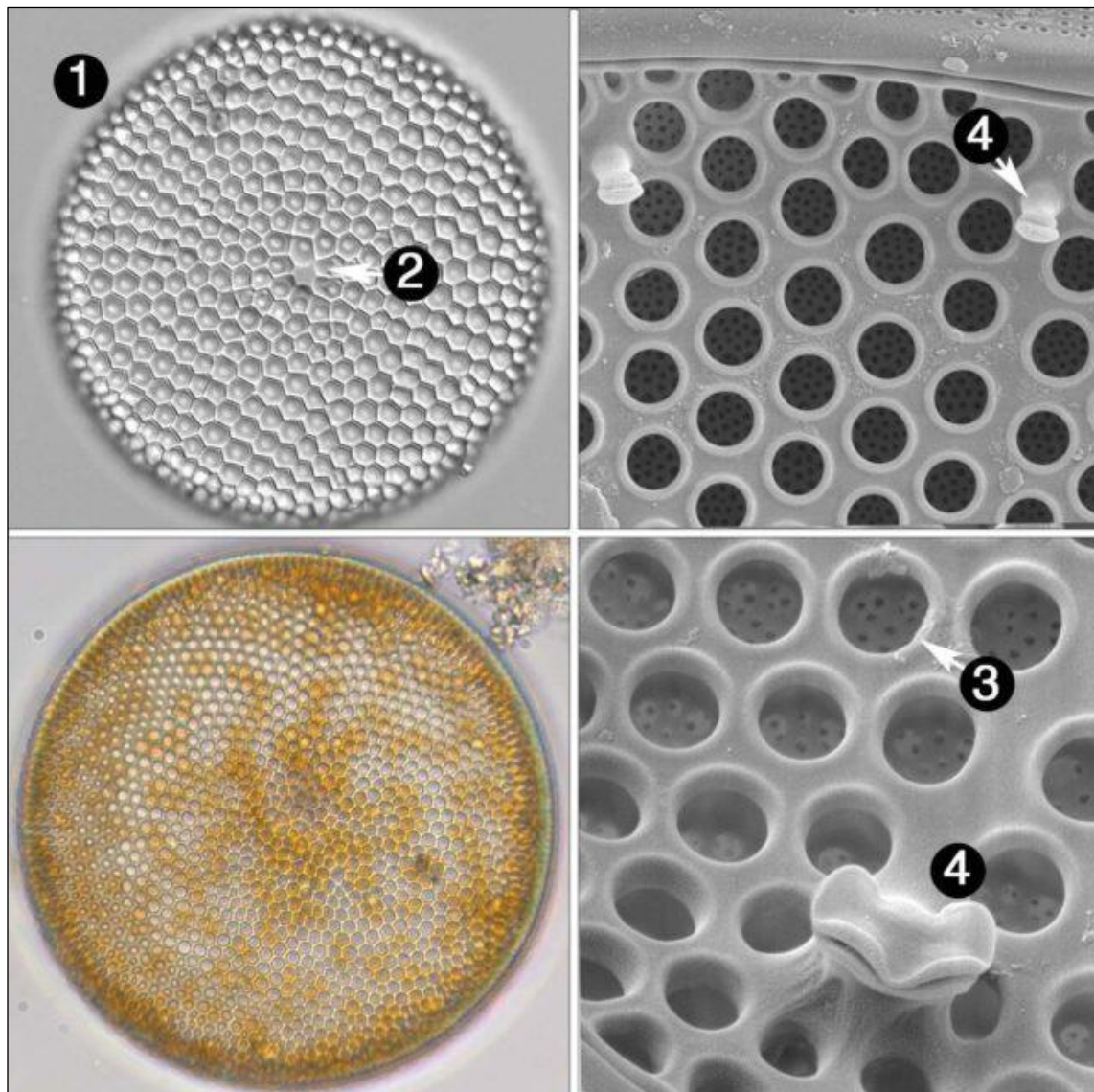
**Slika 5.** Grafički prikaz različitih oblika dijatomeja



**Slika 6.** Mikroskopski prikaz različitih oblika dijatomeja

**Slika 7** daje mikroskopski prikaz dijatomeje *Coscinodiscus* koja potječe iz skupine *Centricae* (razred *Coscinodiscophyceae*, red *Coscinodiscales*, obitelj *Coscinodiscaceae*). Na slici se jasno uočava njezin centričan oblik valve (1), radijalna simetričnost (2), postojanje pora (3) i rimoportula (4) [15].





**Slika 7.** Mikroskopski prikaz dijatomeje *Coscinodiscus*

### 2.2.2 Dijatomejska zemlja

Dijatomejska zemlja (engl. *Diatomaceous Earth* – DE; njem. *Kieselguhr*), poznata još i kao kremena zemlja [16], je svijetla, praškasta i vrlo porozna sedimentna stijena nastala taloženjem i trošenjem silikatnih ljuski (frustula) uginulih dijatomeja. Izgledom podsjeća na kedu, no puno je lakša od krede, te ne pjeni prilikom otapanja u kiselini. Obično je bijele boje, no može biti i sive, žute pa čak i crvene. Mekana je i lagana, te se lako usitnjava. Kad se stvrdne, naziva se dijatomit (engl. *diatomite*) [14, 17].

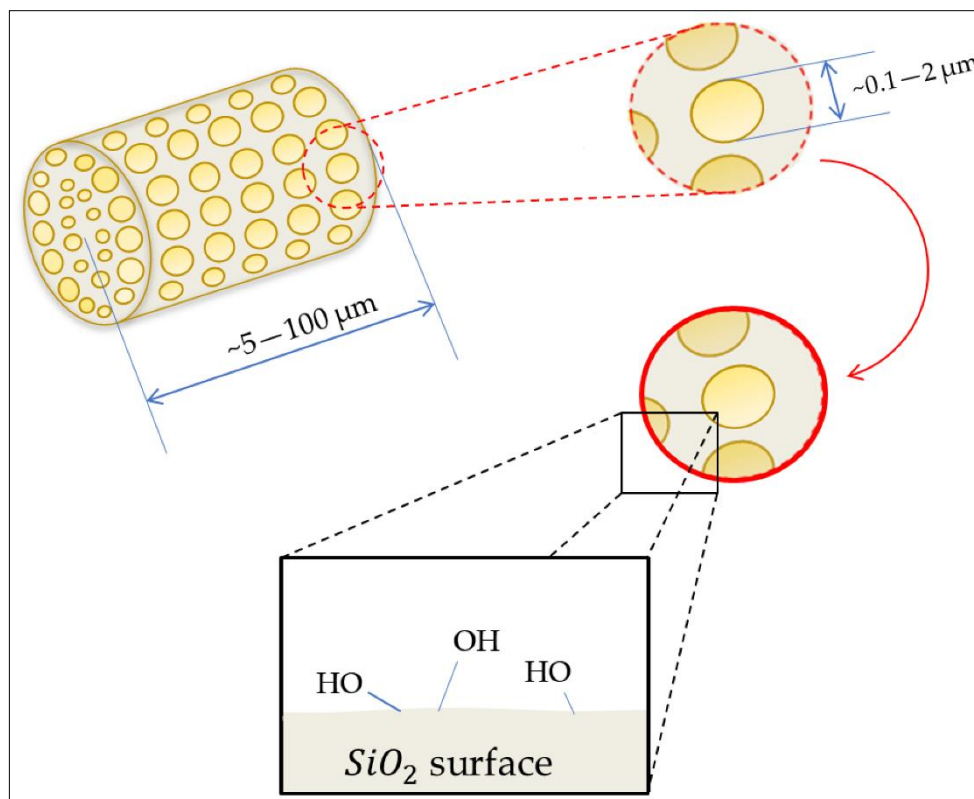
### 2.2.2.1 Fizikalna i kemijska svojstva

Dijatomejska zemlja je izrazito porozan medij s poroznošću od oko 60 %, te veličinom pora u promjeru između 200 i 460 nm [4]. Zbog izrazito velike poroznosti, ima jako malu gustoću. Količina vlage koju sadrži varira u rasponu od nekoliko posto do zanemarivosti. Netopiva je u vodi, nezapaljiva je, te je bez okusa i mirisa. Uz amorfni silicij ( $\text{SiO}_2$ ) glavni sastojak su joj: aluminij, kalcij, željezo, natrij, kalij itd. Veličina čestica može varirati, no obično se kreće u rasponu 3 – 25  $\mu\text{m}$  [14, 18]. Neke dijatomejske zemlje smatraju se prirodnim nanomaterijalom zbog toga što su im je veličina čestica još manja od navedenog [19]. **Tablica 1** prikazuje osnovna fizikalna i kemijska svojstva dijatomejske zemlje [18].

**Tablica 1.** Osnovna fizikalna i kemijska svojstva dijatomejske zemlje

Dijatomejska zemlja	
Kemijska formula:	$\text{SiO}_2$
Kemijski sastav:	$\text{SiO}_2$ (85,5 – 99,4 %), $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,05 – 4,5 %), $\text{CaO}$ (0,01 – 0,6 %), $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (0,04 – 1,4 %), $\text{Na}_2\text{O}$ (0,5 – 3,6 %), $\text{K}_2\text{O}$ (0 – 1,2 %), $\text{TiO}_2$ (0,02 – 0,2 %); može sadržavati i: $\text{MnO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{P}_2\text{O}_5$
Fizikalna svojstva	
Gustoća:	220 – 265 $\text{kg/m}^3$
Tvrdoća (Mohs):	4,5 – 6,5
Talište:	1020 – 1610 $^\circ\text{C}$
Temperatura razgradnje:	> 2000 $^\circ\text{C}$
Toplinska vodljivost:	7,3 – 13,6 $\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$
Toplinska rastezljivost:	$1,4 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$
Specifična toplina:	0,8 $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
Kemijska svojstva	
Reaktivnost medija:	inertan
Udio vlažnosti:	0,1 – 6 %
Apsorpcija vode:	190 – 600 % (DE)
Topljivost u vodi:	0,1 – 1 %
pH vodene suspenzije:	6 – 10

**Slika 8** shematski prikazuje mikrostrukturu čestice dijatoma koja je sastavni dio dijatomejske zemlje. Može se primijetiti kako je veličina čestice 5 – 100  $\mu\text{m}$ , dok su pore veličine 0,1 – 2  $\mu\text{m}$ .



**Slika 8.** Shematski prikaz mikrostrukture dijatomejske zemlje i njezine kemije površine

#### 2.2.2.2 Primjena u industriji

Upravo zbog toga što je lagana i mekana, te što se lako usitnjava, dijatomejska zemlja našla je široku primjenu u industriji. Njezina najstarija i najpoznatija komercijalna upotreba vezana je za izradu sredstava za poliranje te pasti za zube, budući da je jako blagi abraziv. Kasnije se počela upotrebljavati i kao medij za filtriranje, posebice za bistrenje šećernih melasa i sirupa, te za filtraciju alkoholnih i bezalkoholnih pića. Koristi se još i za upijanje tekućina (apsorbens), te za obradu ulja, antibiotika, raznih otapala i kemikalija.

U današnje vrijeme našla je primjenu i kao punilo u plastici, papiru, boji, lakovima, keramici, građevinskim materijalima, deterdžentima, sapunima itd. Osim toga,



izvrstan je zvučni i toplinski izolator. Upravo zbog te činjenice, koristi se u izolaciji visoko-temperaturnih kotlova i peći koji održavaju temperature veće od 525 °C. Važno je naglasiti kako je dijatomejska zemlja učinkovitiji izolator od npr. azbesta ili magnezija zbog toga što je otpornija na skupljanje, te pri visokim temperaturama ne mijenja fizikalna svojstva [20, 17]. Upotrebljava se još i u poljoprivrednoj industriji, posebice za izradu mehaničkih insekticida, herbicida i fungicida, u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, te u naftnoj industriji [14, 17].

### 2.3 Polikaprolakton/dijatom kompozit

Kada je riječ o kompozitu polikaprolakton/dijatom, kao što je prethodno navedeno, dijatom (dijatomejska zemlja) je punilo za biopolimer polikaprolakton (PCL). U znanstvenim okvirima, literatura vezana za ovaj kompozit je oskudna, budući da je navedeni kompozit još uvijek nedovoljno istražen. Međutim, kako navode Carotenuto et al. (2024), do sada su rađena određena istraživanja za slične kompozite dijatoma i sljedećih polimera:

- polimljične kiseline (PLA) [21],
- polieterimida (PEI) [22] i
- poliamida (PA) [1].

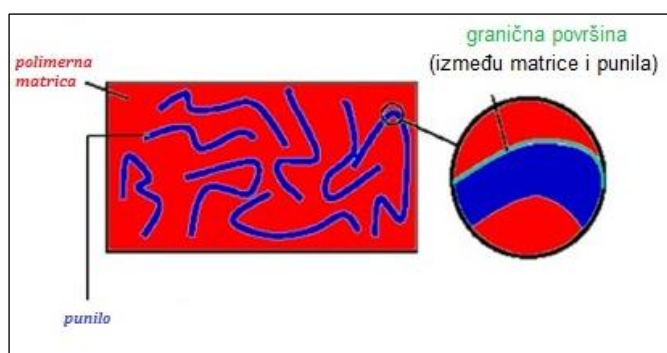
Navedena istraživanja pokazala su da se dispergiranjem dijatom čestica unutar polimernih matrica poboljšavaju mehanička svojstva polimera, te da to poboljšanje prvenstveno ovisi o interakciji (adheziji) između punila i polimera.

Budući da su se za proučavanje interakcija između polimernih matrica i punila najboljima pokazale metode toplinske analize, napravljene su mjerenja diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijska analiza (TGA). DSC mjerenja pokazala su da visoke međufazne interakcije između PLA i dijatom čestica nastupaju uslijed povećanja kristalnosti polimera, odnosno da adhezijske sile s punilima mijenjaju staklasti prijelaz polimera [21, 4]

Nadalje, TGA analize pokazala su da dispergiranjem dijatom čestica unutar polimerne matrice dolazi do značajnog poboljšanja toplinske stabilnosti polimera. To poboljšanje stabilnosti pripisano je „fenomenu učinka barijere“ (engl. *barrier effect phenomena*) koji se javlja kod kompozita s homogenom disperzijom punila

unutar polimerne matrice. Naime, prisutnost ravnomjerno raspoređenog punila sprječava propagaciju (širenje) hlapljivih komponenti nastalih razgradnjom polimera, inducirajući time povećanje toplinske otpornosti na razgradnju. Uz sve to, TGA također pruža informacije i o organskom/anorganskom sastavu biokompozitnih materijala, te je prikladna za procjenu količine molekula vode fizički adsorbiranih na anorganske i organske materijale [4].

Kada je riječ o mehaničim svojstavima kompozita, veliku važnost ima granična površina, odnosno međudjelovanja polimerne matrice i punila. Što je granična površina veća, tj. što je stupanj dispergirano punila u matrici veći, to su mehanička svojstva kompozita bolja. **Slika 9** prikazuje graničnu površinu između polimera i punila [23].



**Slika 9.** Granična površina između polimera i punila

## 2.4 Slobodna površinska energija

Površina je područje između kondenzirane (krute ili kapljevite) i plinovite faze, dok je međupovršina područje između dviju kondenziranih faza, odnosno područje u kojem sustav podliježe prijelazu iz jedne faze u drugu.

Što je napetost površine ( $\gamma$ ) kod kapljevina, to je slobodna površinska energija kod krutina. Inače, napetost površine definira se kao rad ( $dW$ ) potreban za jedinično povećanje površine ( $dA$ ), odnosno:

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (1)$$

Napetost površine kapljevine može se mjeriti (odrediti) izravno, dok se slobodna površinska energija krutine određuje neizravno. Za određivanje slobodne površinske energije krutine potrebno je izmjeriti kontaktni kut ( $\theta$ ) između krutine i kapljevine za koju je poznata vrijednost napetosti površine, a potom iz dobivenih podataka izračunati slobodnu površinsku energiju krutine (u ovom slučaju polimera i punila).

Nakon što se odrede slobodne površinske energije krutina ( $\gamma_{polimer}$  i  $\gamma_{punilo}$ ), potrebno je proračunati slobodnu međupovršinsku energiju ( $\gamma_{12}$ ) između tih dviju faza, budući da se ista ne može se odrediti eksperimentalno. Iz tog razloga predložena su dva modela:

- *Owens Wendt model* (model geometrijske sredine) i
- *Wu model* (model harmonijske sredine).

#### Određivanje kontaktnog kuta

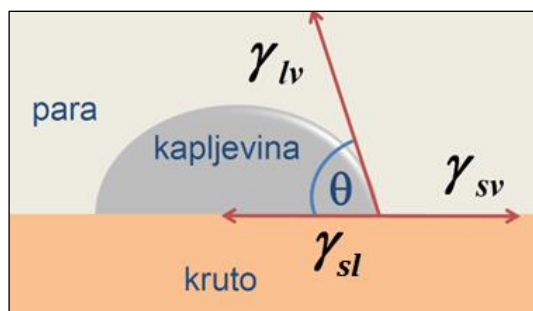
Kontaktni kut je kvantitativna mjera vlaženja krutine kapljevinom, te se za njegovo određivanje koriste razne metode. Za određivanje kontaktnog kuta između uzoraka (pločica polikaprolaktona i pastila dijatoma) i testnih kapljevine (voda i dijudometan) korištena je *metoda položene kapi*, poznata još i kao *Sessile drop tehnika*. **Slika 10** shematski prikazuje kontaktni kut, gdje je [24]:

$\theta$  – kontaktni kut

$\gamma_{sv}$  – slobodna energija međupovršine krutina/para

$\gamma_{sl}$  – slobodna energija međupovršine krutina/kapljevina

$\gamma_{lv}$  – slobodna energija međupovršine kapljevine/para



**Slika 10.** Shematski prikaz kontaktnog kuta

## Termodinamički rad adhezije

Promotri li se pažljivo **Slika 10** primjećuje se kako je veza između slobodnih energija međupovršina i kontaktnog kuta jednaka Youngovoj jednadžbi:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2)$$

Nadalje, budući da je kohezija mjera privlačenja istovrsnih molekula, a adhezija mjera privlačenja raznovrsnih molekula, rad kohezije može se definirati kao rad potreban za kidanje i potpuno razdvajanje materijala, dok se rad adhezije može definirati kao rad potreban da se prevladaju sile privlačenja između dviju različitih molekula u kapljevini ili krutini. Prema tome, rad kohezije ( $W_c$ ) jednak je dvostrukoj slobodnoj površinskoj energiji čiste faze  $i$ :

$$W_c = 2 \gamma_i \quad (3)$$

Rad adhezije ( $W_A$ ) jednak je novostvorenoj napetosti površine ( $\gamma_{sv} + \gamma_{lv}$ ) umanjenoj za međupovršinsku napetost ( $\gamma_{sl}$ ), te se izražava Dupréovom jednadžbom:

$$W_A = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (4)$$

Kombinacijom Youngove i Dupréove jednadžbe dobije se Young-Dupréova jednadžba:

$$W_A = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

Rad adhezije koristi se za termodinamičko predviđanje interakcija na međupovršini dviju faza koje su u kontaktu. Stoga, što je rad adhezije veći, to je adhezija bolja [24].

### 2.4.1 Proračun slobodne površinske energije

Slobodne površinske energije uzoraka (polimera i punila) određene su dvama modelima izračuna, kako je i navedeno.

*Owens Wendt model* primjenjuje se za određivanje slobodne površinske energije sustava visokih energija, a zasniva se na dvije pretpostavke. Prva pretpostavka je aditivnost komponenata slobodne energije površine, odnosno da je slobodna energija površine čiste faze  $i$  jednaka sumi doprinosa disperzijske ( $\gamma_i^d$ ) i polarne komponente ( $\gamma_i^p$ ) slobodne površinske energije:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (6)$$

Druga pretpostavka je da slobodna međupovršinska energija međupovršine krutina/kapljevina ( $\gamma_{sl}$ ) jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza ( $\gamma_s$  i  $\gamma_l$ ) koje su međusobno u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (7)$$

Uvođenjem pretpostavke u Youngova jednadžbu dobije se jednadžba modela:

$$W_A = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (8)$$

*Wu model* primjenjuje se za određivanje slobodne površinske energije sustava niskih energija, te se također zasniva na dvije pretpostavke. Prva pretpostavka o aditivnosti komponenata slobodne površinske energije jednaka je onoj u *Owens Wendt modelu*, odnosno:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (9)$$

Druga pretpostavka, tj. pretpostavka o slobodnoj međupovršinskoj energiji međupovršine krutina/kapljevina ( $\gamma_{sl}$ ) kaže kako je ona jednaka harmonijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza ( $\gamma_s$  i  $\gamma_l$ ) koje su međusobno u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (10)$$

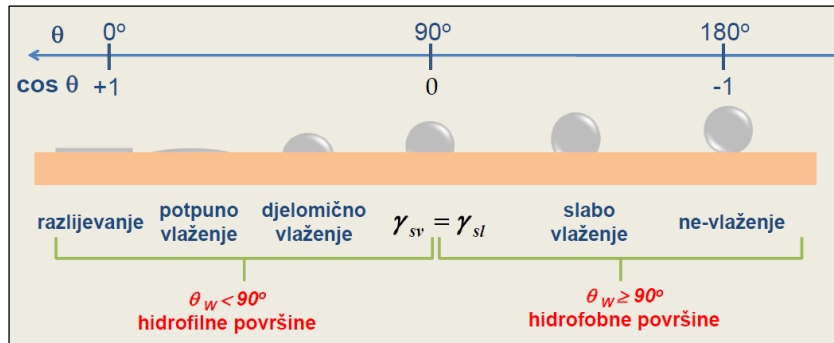
Uvođenjem pretpostavke u Youngovu jednadžbu dobije se jednadžba modela [24]:

$$W_A = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (11)$$

### Koeficijent razlijevanja

Vlaženje (engl. *wetting*) krutine kapljevnom nastaje uslijed djelovanja intermolekulnih sila (sila međudjelovanja), te ono određuje afinitet između dviju faza u kontaktu. Promotri li se shematski prikaz kontaktnog kuta (**Slika 10**) evidentno je da što je kontaktni kut manji, to je je vlaženje bolje (površina je hidrofilnija), tj. međusobna privlačnost dviju faza je bolja, te je samim time slobodna međupovršinska energija niža. Nasuprot tomu, što je kontaktni kut veći,

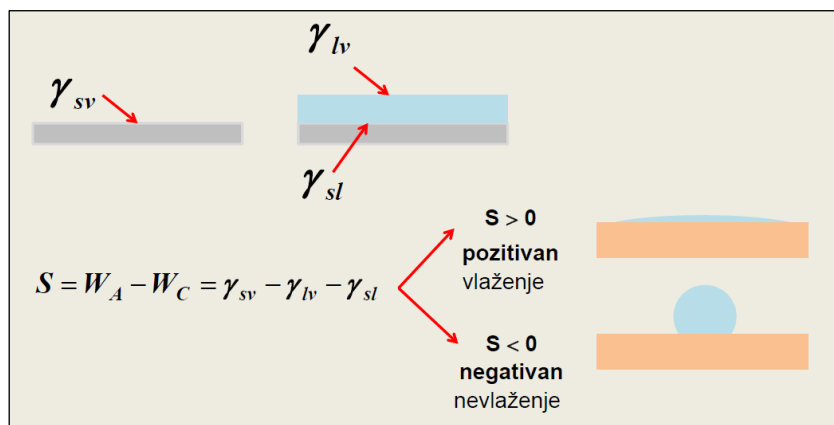
to je vlaženje slabije (površina je hidrofobnija), tj. međusobna privlačnost dviju faza je slabija, stoga je slobodna međupovršinska energija viša (**Slika 11**).



**Slika 11.** Shematski prikaz vlaženja u odnosu na kontakti kut

Koeficijent razlijevanja (engl. *spreading*;  $S$ ) je parametar koji predstavlja mjeru vlaženja. Definira se kao razlika slobodne energije između prazne krutine koja je u izravnom kontaktu s parama i krutine koja je prekrivena tankim slojem kapljevine (**Slika 12**). Iz toga proizlazi da je:

$$S = W_A - W_C = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (12)$$



**Slika 12.** Shematski prikaz razlijevanja

## 2.4.2 Parametri adhezije binarnog sustava

Adhezija na međupovršini polimer/punilo znatno utječe na svojstva polimernog kompozita. Jedan od načina procjene adhezije na međupovršini jest proračun parametara adhezije, kao što su: termodinamički rad adhezije,  $W_{polimer1/polimer2}$ , jednadžba 13; slobodna međupovršinska energija,  $\gamma_{polimer1/polimer2}$ , jednadžba 14 i 15 i koeficijent razlijevanja,  $S_{polimer1/polimer2}$ , jednadžba 16.

Kompozit polimer/punilo je binarni sustav, a parametri adhezije binarnog sustava su termodinamički rad adhezije ( $W_{12}$ ), slobodna međupovršinska energija ( $\gamma_{12}$ ) i koeficijent razlijevanja ( $S_{12}$ ), jednadžbe 13 do 16.

$$W_A = \gamma_{polimer1} + \gamma_{polimer2} - \gamma_{polimer2/polimer1} \quad (13)$$

$$\gamma_{p1/p2} = \gamma_{p1} + \gamma_{p2} - \frac{4\gamma_{p1}^d \gamma_{p2}^d}{\gamma_{p1}^d + \gamma_{p2}^d} - \frac{4\gamma_{p1}^p \gamma_{p2}^p}{\gamma_{p1}^p + \gamma_{p2}^p} \quad (14)$$

$$\gamma_{p1/p2} = \gamma_{p1} + \gamma_{p2} - 2\sqrt{\gamma_{p1}^d \gamma_{p2}^d} - 2\sqrt{\gamma_{p1}^p \gamma_{p2}^p} \quad (15)$$

$$S = \gamma_{polimer1} - \gamma_{polimer2} - \gamma_{polimer2/polimer1} \quad (16)$$

### 3 EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio ispitivanja uključivao je pripremu materijala i kompozita i karakterizaciju uzoraka.

#### 3.1 Materijali

Materijali korišteni za pripremu polikaprolakton/dijatoma kompozita su:

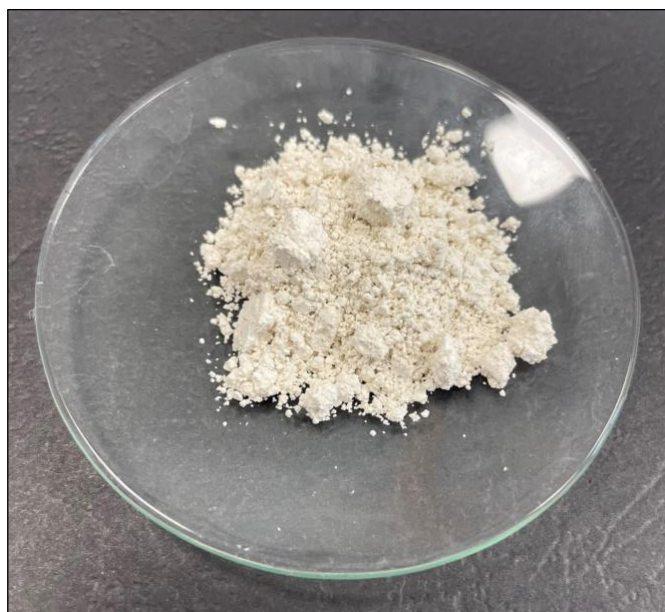
1. polimer – polikaprolakton (PCL) *CAPA 6800* proizvođača *Perstorp* (**Slika 13**), kemijske formule  $(C_6H_{10}O_2)_n$ , prosječne molekulske mase 80.000 g/mol, gustoće  $1,145 \text{ g/cm}^3$ , veličine granula oko 3 mm, tališta  $58 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , sadržaja vode  $< 1 \%$ , istezanja do loma  $800 \%$ .
2. punilo – dijatoma (dijatomejska zemlja) proizvođača *NatVita*, kemijske formule  $SiO_2$ , sastava  $89 - 95 \%$  amornog silicijevog dioksida ( $SiO_2$ ) i manje od  $1 \%$  kristalnog silicija, zemlja podrijetla Nevada, SAD (slatkovodne naslage), **Slika 14**.

Oba proizvoda su korištena bez ikakvog pročišćavanja.



**Slika 13.** Granule polikaprolaktona (PCL) korištenog za izradu kompozita





**Slika 14.** Punilo dijatom korišten za izradu kompozita

### 3.2 Priprava kompozita

Uzorci kompozita (7 komada) pripremljeni su zamješavanjem u Brabender gnjetalici. Samom zamješavanju prethodilo je precizno vaganje polimera i punila (**Tablica 2**).

**Tablica 2.** Sastav i količine PCL i dijatoma za pripremu kompozita

Oznaka uzorka	Udio dijatoma u kompozitu	Masa PCL-a (g)	Masa dijatoma (g)
PCL-0	0,0 %	40,00	0,00
PCL/DE 0,1%	0,1 %	39,96	0,04
PCL/DE 0,3%	0,3 %	39,88	0,12
PCL/DE 0,5%	0,5 %	39,80	0,20
PCL/DE 1,0%	1,0 %	39,60	0,40
PCL/DE 3,0%	3,0 %	38,80	1,20
PCL/DE 5,0%	5,0 %	38,00	2,00

### 3.2.1 Zamješavanje kompozita

Kao što je već rečeno, priprema, odnosno zamješavanje kompozita rađeno je u Brabender gnjetalici (**Slika 15**) – uređaju koji se sastoji se iz dva dijela, tj. dvije međusobno povezane komore. U tim komorama nalaze se valjci (pužni vijci) koji rotiraju u suprotnim smjerovima. Između valjaka i stijenki komora je jako mali međuprostor. Budući da se stijenke i valjci konstantno griju, uslijed rotacije valjaka dolazi do miješanja polimera i punila, te posljedično do stvaranja homogene smjese – taline (kompozita).

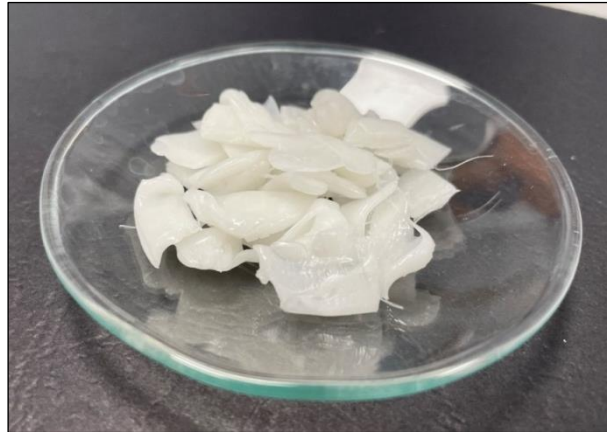
Prilikom zamješavanjem potrebno je voditi računa o tri osnovna procesna parametra: temperaturi, brzini miješanja (rotacije) i vremenu miješanja. Parametri koji su postavljeni prilikom pripreme bili su:

- temperatura: 160 °C,
- brzina miješanja: 60 min<sup>-1</sup>,
- vrijeme miješanja: 5 min.



**Slika 15.** Brabender gnjetilica korištena za izradu kompozita

Nakon što bi proteklo 5 min, odnosno nakon što bi smjesa za pojedini uzorak bila zamiješana, uklonila bi se iz gnjetalice i onako vruća izrezala na komadiće (**Slika 16**). Dobiveni komadići potom su stavljali u kalupe kako bi bili spremni za prešanje, te kako bi se iz njih dobile pločice na kojima će biti vršena testiranja i analize.



**Slika 16.** Uzorak kompozita dobiven zamještavanjem polikaprolaktona i dijatoma u Brabender gnjetalici

### 3.2.2 Prešanje kompozita

Uzorci kompozita dobiveni rezanjem smjese iz Brabender gnjetalice stavljeni su u kalupe (**Slika 17**), te su prešani vrućom hidrauličkom prešom Fortune, Holland (SRB 140, EC 320 × 320 NB) kako bi se dobile pločice dimenzija 100 × 100 mm, debljine 1 mm. Temperatura prešanja bila je 160 °C, s tim da je predgrijavanje materijala trajalo 3 min, dok je samo prešanje uz zagrijavanje trajalo 5 min.



**Slika 17.** Priprema uzorka za prešanje

Nakon što je proteklo vrijeme predviđeno za vruće prešanje, uslijedilo je hladno prešanje dobivenih pločica u trajanju od 5 min s hidrauličkom prešom Dake Model 44-226 (**Slika 18**). Tijekom hladnog prešanja uzorci su hlađeni vodom.



**Slika 18.** Laboratorijska hidraulička preša za vruće prešanje Fontune, Holland (lijevo) i hidraulička preša za hladno prešanje Dake Model 44-226 (desno)

Po završetku prešanja, za mehanička ispitivanja su iz dobivenih pločica izrezane epruvete dimenzija 10 × 100 mm i debljine 1 mm (**Slika 19**).



**Slika 19.** Rezanje epruveta dimenzija 10 × 100 mm, debljine 1 mm

### 3.3 Metode karakterizacije

Ispitivanja ishodnog polimera PCL-a i PCL/DE kompozita različitog sastava provedena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), termogravimetrijske analize (TGA), goniometra za mjerenje kontaktnog kuta, te mehaničkih svojstava.

#### 3.3.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) najčešće je korištena toplinska tehnika toplinske analize. Njome se mjere endotermni i egzotermni prijelazi u funkciji temperature i vremena ( $dH/dt$ ). Prijelazi koji su u ovom slučaju promatrani DSC-om su:

- temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ),
- temperatura kristalizacije ( $T_c$ ) i
- temperatura taljenja ( $T_m$ ).

Što je hlađenje sporije, to je kristalnost veća, budući da molekule polimernog lanca imaju više vremena za orijentaciju i kristalizaciju. Suprotno tomu, što je brzina



hlađenja veća, to je kristalnost manja, budući da molekule polimernog lanca imaju manje vremena za orijentaciju i kristalizaciju.

U ovom primjeru DSC mjerenja provedena su pomoću uređaja DSC823<sup>e</sup> (Mettler Toledo AG, Greifensee, Švicarska) (**Slika 20**). Cilj ispitivanja DSC uređajem bio je dokazati učinke dodavanja dijatoma na procese taljenja i kristalizacije PCL-a, odnosno ispitati toplinska svojstva biopolimera PCL i kompozita PCL/dijatoma.

Ispitivanja su provedena u inertoj struji dušika ( $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) uz hlađenje hladnjakom (*Intracooler*) u dva ciklusa zagrijavanje-hlađenje. Ispitivanja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja u temperaturnom području od  $-90$  do  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  pri brzini  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Masa uzoraka iznosila je oko  $10 \text{ mg}$ .

Kako bi se zaboravila povijest pripreve uzorka, odnosno kako bi se ponovno formirali lanci ukoliko je postojao određeni „zarobljeni“ plin (zrak) unutar uzorka, proveden je 1. ciklus zagrijavanja. Nakon toga, iz termograma dobivenih u 1. ciklusu hlađenja određena je temperatura kristalizacije i pripadajuća entalpija PCL-a, dok je iz termograma dobivenih u 2. ciklusu zagrijavanja određena vrijednost staklišta PCL-a, te talište i entalpija taljenja PCL polimera.



**Slika 20.** DSC uređaj Mettler Toledo DSC823e

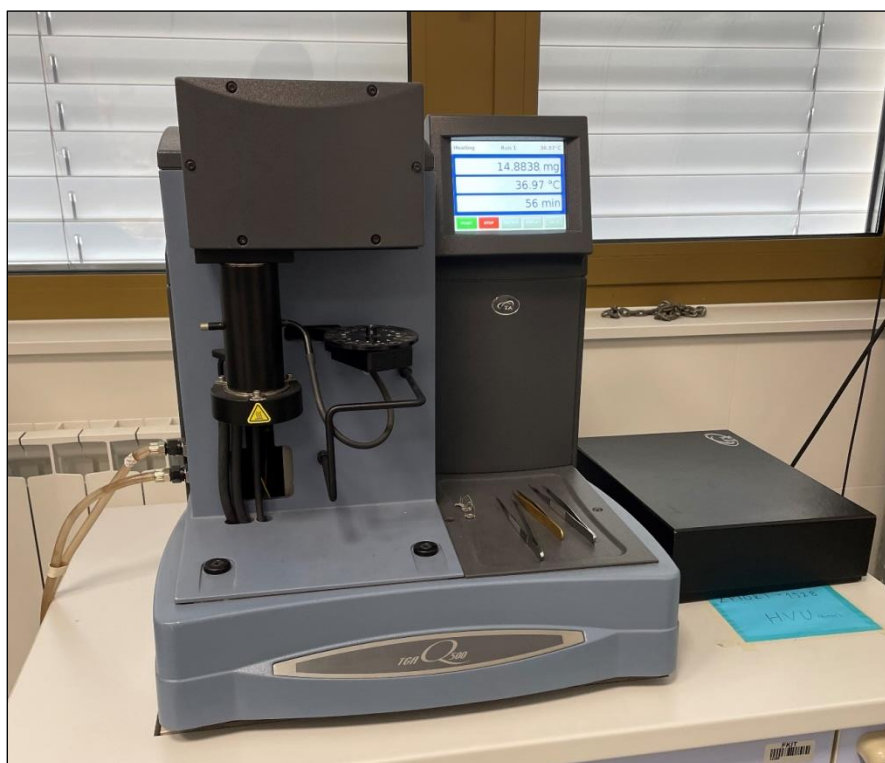
### 3.3.2 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i /ili vremenu, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere (dušik, zrak). Općenito, postoje dvije vrste TGA:

- izotermna – promjena mase uzorka ovisno o vremenu ( $T = \text{const.}$ ) i
- neizotermna (tzv. dinamička) – prate se promjene u uzorku u ovisnosti o temperaturi, a povećava se linearnom brzinom grijanja.

Za termogravimetrijsku analizu koristi se termogravimetrijski analizator. On se sastoji od pećnice (grijaćeg prostora), unutar koje se nalazi mikrovaga (nosač uzorka), te od optičkog senzora i pretvarača. Uslijed promjene mase uzorka dolazi do pomaka nosača uzorka. Optički senzor bilježi navedene pomake, te ih pretvara u električni signal koji zapravo bilježi ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu. Također, važno je navesti kako uslijed zagrijavanja uzorka dolazi do reakcije dekompozicije uzorka na kruti i plinoviti produkt. Uslijed isparavanja plinovitog produkta, uzorak gubi na masi, te se taj gubitak bilježi na termogravimetrijskoj krivulji.

Ispitivanja su provedena neizotermnom (dinamička) termogravimetrijskom analizom. Uređaj korišten prilikom analize bio je termogravimetrijski analizator *TGA Q500* (TA Instruments, Milano, Italija) (**Slika 21**). Mjerenja su provedena u temperaturnom području 25 – 900 °C, u inertnoj atmosferi dušika. Brzina zagrijavanja bila je 10 °C/min, dok je protok dušika bio 60 cm<sup>3</sup>/min. Masa uzorka iznosila je oko 10 mg.



**Slika 21.** Termogravimetar TA Instruments Q500

Kao rezultat mjerenja dobivene su TG i DTG krivulja. Iz TG termograma očitane su vrijednosti temperatura početka ( $T_{\text{poč}}$ ) i kraja ( $T_{\text{kraj}}$ ) razgradnje, nerazgrađeni ostatak na 900 °C, temperature na kojima je zabilježen gubitak početne mase od 5 % ( $T_5$ ), 50 % ( $T_{50}$ ) i 95 % ( $T_{95}$ ), a iz maksimuma DTG krivulje očitana je vrijednost temperature maksimalne brzine razgradnje ( $T_{\text{max}}$ ).

### 3.3.3 Određivanje slobodne površinske energije

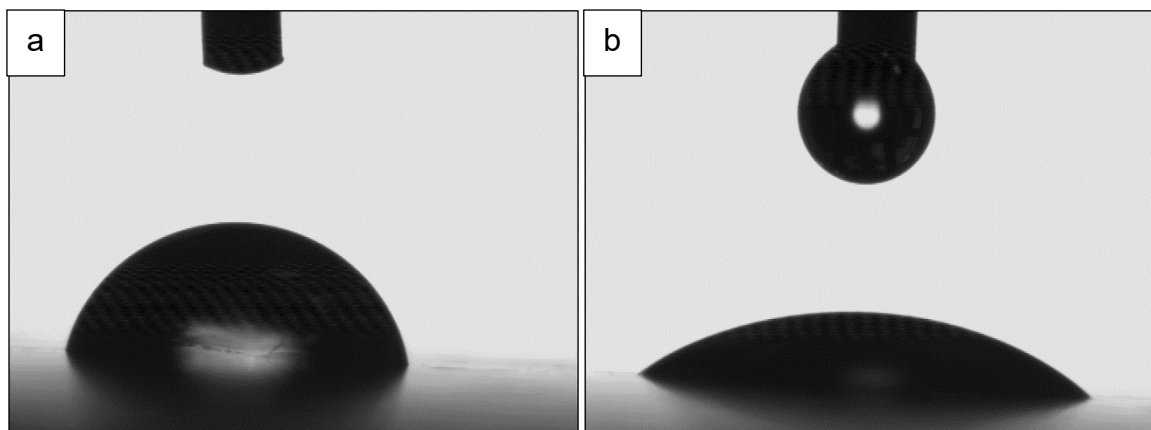
Za samo mjerenje kontaktnog kuta korišten je uređaj za mjerenje kontaktnog kuta ili goniometar. Ispitivanja su provedena na goniometru *DataPhysics OCA 20* (DataPhysics Instruments, Filderstadt, Njemačka) (**Slika 22**).



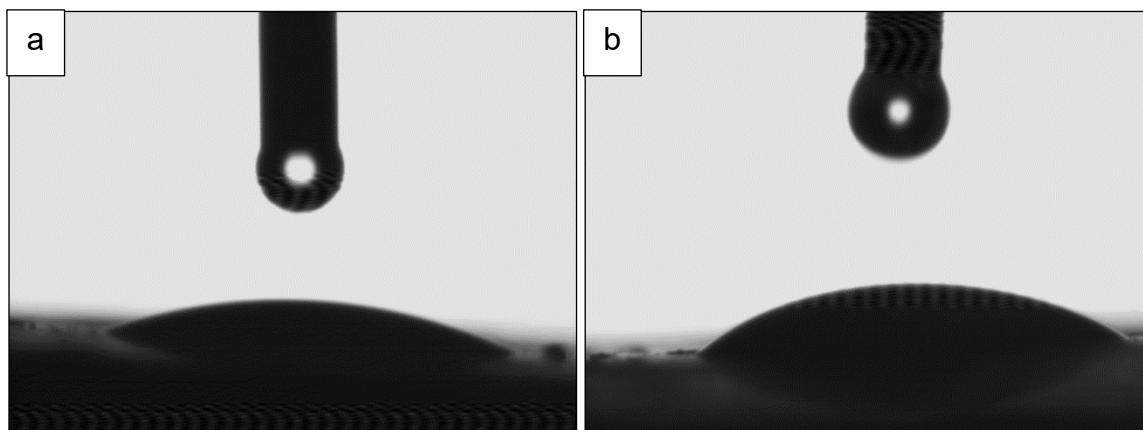


**Slika 22.** Goniometar *DataPhysics OCA 20*

Postupak mjerenja kontaktnog kuta: Pripremljeni uzorak u formi pločice polimera, odnosno prešane pastile punila, lagano je prebrisan etanolom zbog uklanjanja mogućih površinskih nečistoća, te je postavljen na radni stol uređaja. Nakon toga uslijedilo je nanošenje testnih kapljevina na uzorak. Kao teste kapljevine korištene su voda i dijodometan. Ispitivanja su provedena sa po 10 kapi, volumena  $2 \mu\text{L}$  vode na različitim mjestima, pri sobnoj temperaturi. Zatim je uzorak prebrisan te je na njega kapano 10 kapi dijodometana, također pri sobnoj temperaturi. **Slika 23** i **Slika 24** prikazuju kapljice vode i dijodometana na uzorcima polikaprolaktona i dijatoma slikane na goniometru.



**Slika 23.** Kapljica vode (a) i dijodometana (b) na uzorku PCL polimera



**Slika 24.** Kapljica vode (a) i diiodometana (b) na uzorku dijatom punila

Nakon što bi pojedina kap razlila po površini pričekalo bi se 15 sekundi, te bi se odredio kontaktni kut. Teorija kontaktnog kuta u *metodi položene kapi* zasniva se na fizikalnoj adsorpcijskoj teoriji adhezije (sekundarne veze). Prema tome, goniometar zapravo mjeri kut između osnovne ravnine (dodirne površine kapljevine i uzorka) i tangente na kapljicu kapljevine.

### 3.3.4 Mehanička svojstva PCL/DE kompozita

Općenito pod mehaničkim svojstvima ubrajaju se deformacije materijala nastale uslijed podvrgavanja materijala određenom tipu mehaničkog naprezanja. Shodno tome, postoje tri vrste deformacija:

1. Elastična (povratna) deformacija – promjene nastale na materijalu nisu trajne, već trenutne. Ova vrsta deformacije ne ovisi o brzini i vremenu, te je karakteristična za čvrsta tijela. Prilikom deformacije elastičnih tijela dolazi do povećanja unutarnje energije sustava, tj. potencijalne energije molekula, stoga kao posljedica dolazi do povratne promjene duljine kemijskih veza.
2. Viskoelastična deformacija – kombinacija elastične i plastične deformacije. Materijali koji se vežu za ovu vrstu deformacije su viskoelastična (gumasta) tijela, odnosno materijali koji se ponašaju kao viskozna kapljovina i elastična krutina. Za razliku od elastične, viskoelastična deformacija ovisi o brzini i temperaturi. Uslijed deformacije dolazi do povećanja toplinskog gibanja, odnosno makromolekule postaju pokretljivije.

3. Plastična (visokofluidna) deformacija – trajna deformacija koja se događa uslijed nepovratnog premještanja jedne molekule u odnosu na drugu. Donje dolazi u kapljevina, te isto tako i u čvrstim materijalima.

Kada je riječ o polimerima, njihova mehanička svojstva ovise o nekoliko čimbenika: prosječnoj molekulskoj masi, raspodjeli molekulskih masa, te stupnju amorfnosti i kristalnosti. Ukoliko polimer sadrži različite dodatke, mehanička svojstva će ovisiti i o vrsti tih dodataka, povezanosti dodataka s polimerom, te raspodjeli i veličini čestica dodataka.

Važno je naglasiti kako mehanička svojstva ovise i o vrsti sile koja se primjenjuje. Osnovni tipovi sila su: rastezna (engl. *tensile*), pritisna (engl. *compression*) i smična (engl. *shear*) [25].

U sklopu ovog rada, mehanička svojstva kompozita određena su mjerenjima provedenima na mehaničkoj kidalici Zwick 1445 (ZwickRoell, Ulm, Njemačka) (**Slika 25**). Mjerenja su provedena pri brzini rastezanja od 50 mm/min, razmaku čeljusti kidalice od 50 mm, te pri sobnoj temperaturi. Za svaki uzorak kompozita na kojem je vršeno mjerenje prethodno je pripremljeno po pet epruveta (**Slika 19**).



**Slika 25.** Mehanička kidalica Zwick 1445

### Naprezanje

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad [MPa]$$

gdje je:

$\sigma$  – naprezanje [MPa]

$F$  – sila istezanja [N]

$A_0$  – početna površina [mm<sup>2</sup>]

### Istezanje

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad [\%]$$

gdje je:

$\varepsilon$  – istezanje [%]

$L$  – duljina epruvete [mm]

$L_0$  – početna duljina epruvete [mm]

### Modul rastezljivosti

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad [MPa]$$

gdje je:

$E$  – modul rastezljivosti [MPa]

$\sigma$  – naprezanje [MPa]

$\varepsilon$  – istezanje [%]

### Rad

$$W \propto \int F(L)dL \quad [Nm]$$

gdje je:

$W$  – rad [Nm]

$F$  – sila istezanja [N]

$L$  – duljina epruvete [mm]

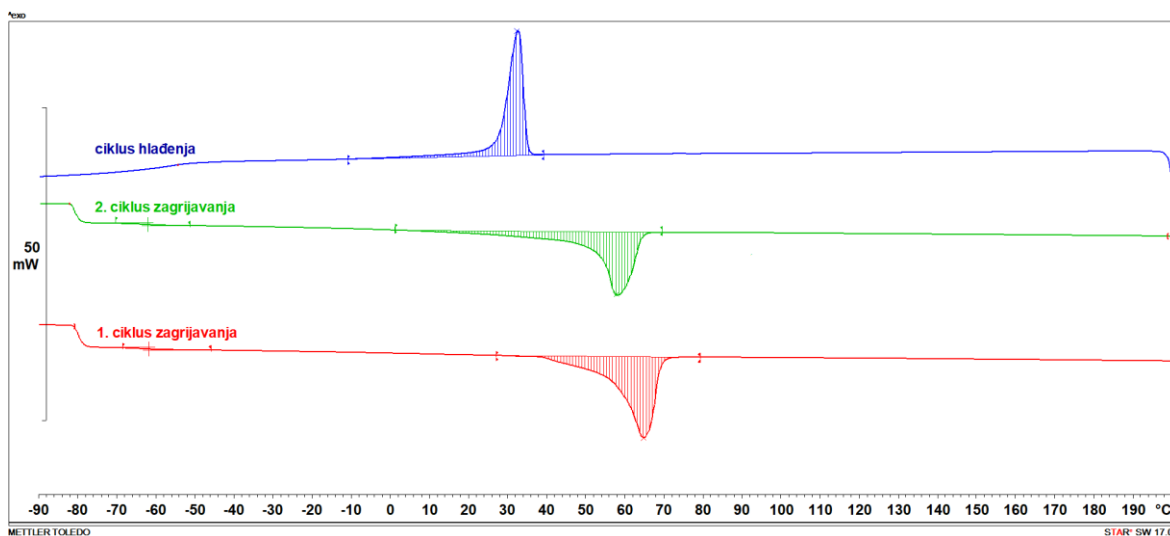
## 4 REZULTATI I RASPRAVA

Toplinska svojstva ishodne PCL matrice i PCL/dijatom kompozita, istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) termogravimetrijske analize.

### 4.1 Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije PCL/DE kompozita

**Slika 26** prikazuje DSC krivulje 1. i 2. ciklusa hlađenja ishodne PCL matrice. Usporedne DSC krivulje ishodnog polimera PCL i PCL/DE kompozita ciklusa hlađenja i 2. ciklusa zagrijavanja prikazane na slikama **Slika 27** i **Slika 29**.

Iz termograma drugog ciklusa zagrijavanja određeni su fazni prijelazi: staklišta ( $T_g$ ) temperature taljenja ( $T_m$ ), entalpije taljenja ( $\Delta H_m$ ), a iz termograma ciklusa hlađenja određena je temperatura kristalizacije ( $T_c$ ) i entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) Dobivene vrijednosti dane su u tablici (**Tablica 3**).



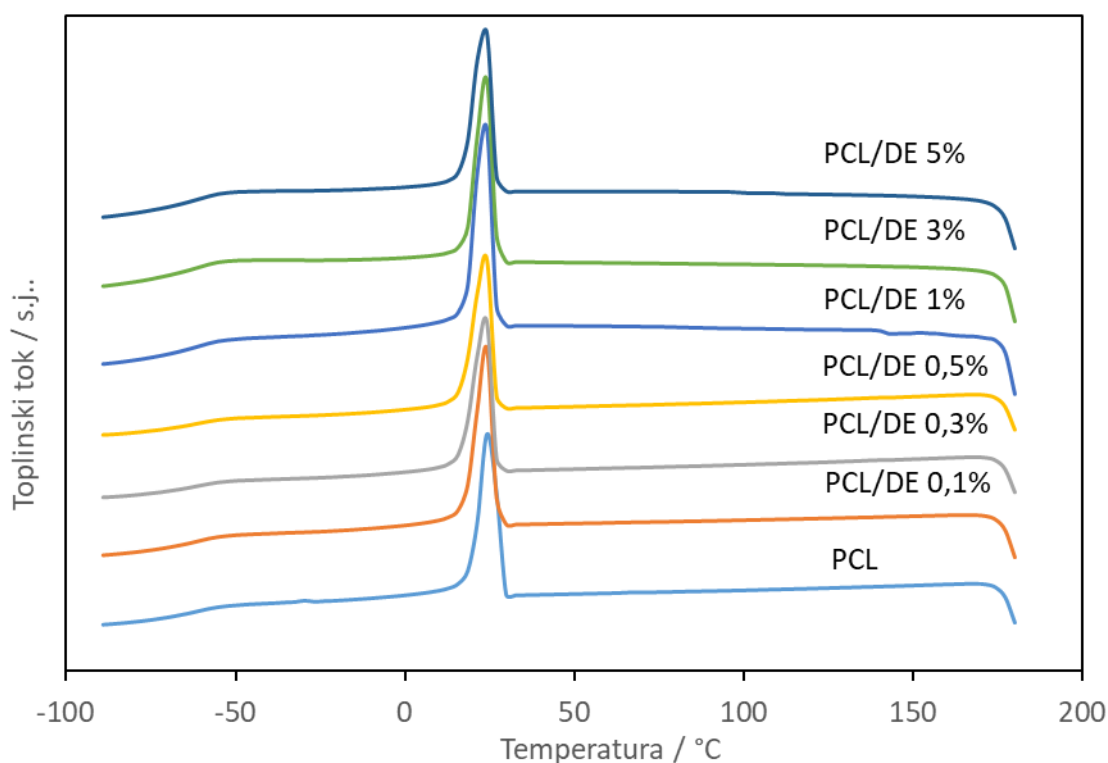
**Slika 26.** DSC krivulje 1. i 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja ishodne PCL matrice

Na termogramu semikristaličnog PCL polimera (**Slika 26**) dobivenom u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja vidljiva su dva prijelaza, jedan kod  $-64,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  koji odgovara amorfnoj fazi PCL-a odnosno staklištu, i drugi prijelaz u području  $0 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  koji odgovara taljenju kristalne faze PCL-a. Vrijednost staklišta ukazuje da se PCL polimer pri sobnoj temperaturi nalazi u viskoelastičnom stanju.

Minimum endoterma taljenja kod 53,6 °C odgovara talištu PCL-a. Površina ispod prijelaza odgovara toplini taljenja  $\Delta H_m$ , a proporcionalna je količini kristalita prisutnih u polimeru.

Na krivulji hlađenja (**Slika 26**) javlja se egzoterm koji odgovara kristalizaciji PCL-a, s maksimumom kod 25,7° C, koji predstavlja temperaturu kristalizacije, a mjera je brzine kristalizacije polimera. Površina egzoterma odgovara toplini kristalizacije  $\Delta H_c$ . Vidljivo je da PCL u ovom segmentu potpuno kristalizira pri danim uvjetima ispitivanja.

**Slika 27** prikazuju usporedne DSC krivulje PCL matrice i PCL/DE kompozita dobivene u ciklusu hlađenja. Iz termograma je vidljiv samo jedan egzotermni pik kod svih ispitanih kompozita.



**Slika 27.** Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja ishodnog PCL i PCL/DE kompozita

**Tablica 3.** Toplinska svojstva PCL i PCL/dijatoma kompozita

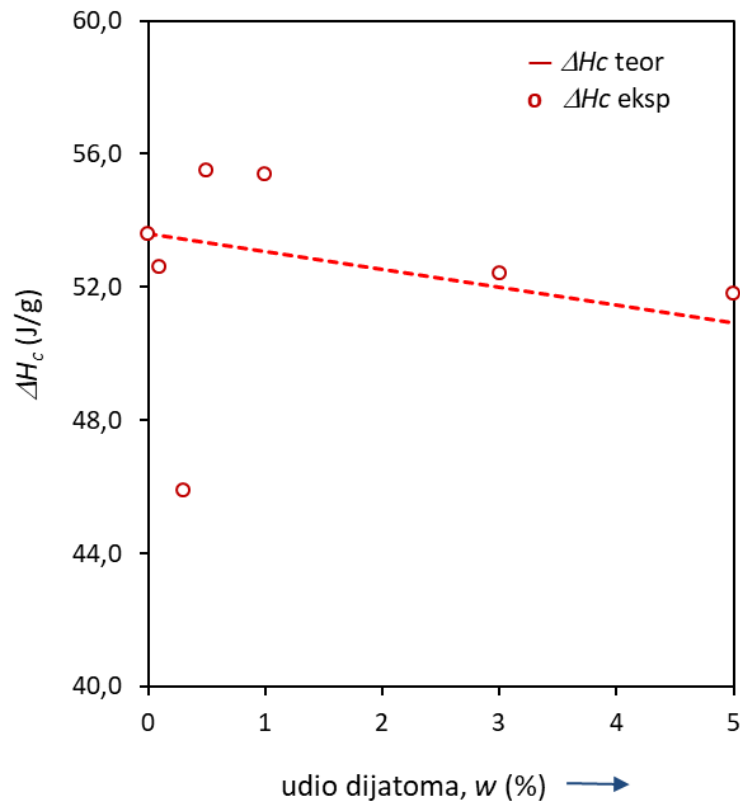
Kompozit	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [Jg <sup>-1</sup> ]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_c$ [Jg <sup>-1</sup> ]
PCL-0	- 64,2	53,6	54,9	25,7	53,6
PCL/DE 01%	- 65,2	58,1	58,2	24,4	52,6
PCL/DE 0,3%	- 64,7	64,1	63,7	23,7	45,9
PCL/DE 0,5%	- 65,6	57,2	59,6	23,7	55,5
PCL/DE 1,0%	- 64,5	57,3	60,2	23,5	55,4
PCL/DE 3,0%	- 64,4	56,9	56,4	24,0	52,4
PCL/DE 5,0%	- 67,9	57,5	52,7	23,8	51,8

Iz vrijednosti temperatura kristalizacije,  $T_c$ , kompozita u ovisnosti o masenom udjelu dijatoma vidljivo je kako se dodatkom punila, temperatura kristalizacije u PCL/DE kompozitima snižava u odnosu na ishodnu PCL matricu,  $T_c = 25,7$  °C, za 1,3 do 2,1°C. Sniženjem temperature kristalizacije povećava se brzina kristalizacije što ukazuje na nukleacijski učinak dijatoma na kristalizaciju PCL matrice.

Vrijednost promjene entalpije kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) predstavlja mjeru količine kristalne faze u polimeru, odnosno količine polimerne matrice koja je kristalizirala pri definiranim uvjetima mjerenja.

S porastom udjela punila dijatoma nije vidljiva znatna promjene entalpije kristalizacije. Usporedbom eksperimentalno dobivenih vrijednosti entalpije kristalizacije s teorijskim vrijednostima (koje su u skladu sa zakonom aditivnosti komponenata) može se analizirati utjecaj punila na polimernu matricu.

**Slika 28** daje prikaz ovisnosti promjene entalpije kristalizacije PCL-a o masenom udjelu punila dijatoma. Iz slike je vidljivo da je pri manjem udjelu punila (0,1 i 0,3 %) vrijednost  $\Delta H_c$  niža od ishodne PCL matrice. S udjelom punila od 0,5 i 1 %  $\Delta H_c$  je viša dok je s udjelom od 3 i 5 % ponovo niža od PCL matrice.



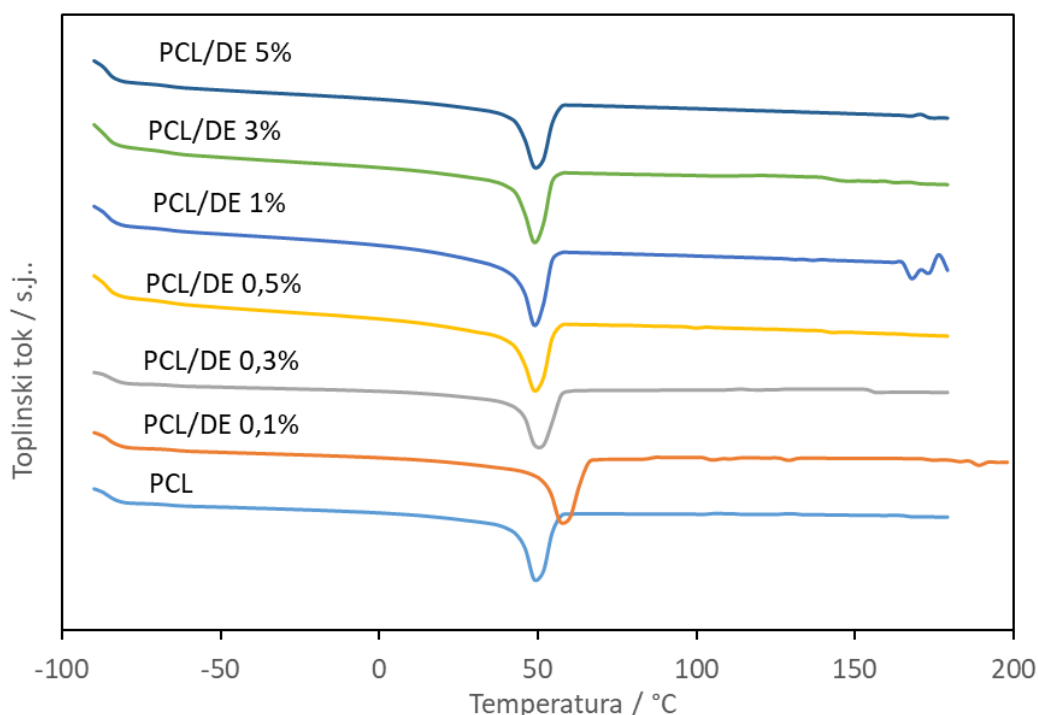
**Slika 28.** Promjena entalpije kristalizacije PCL-a o masenom udjelu punila dijatoma

Eksperimentalne vrijednosti  $\Delta H_c$  PCL/DE kompozita s 0,1 i 0,3% dijatoma manje su od teorijskih vrijednosti dok su s većim udjelom 0,5 – 5% veće od teorijskih vrijednosti (**Slika 28**; isprekidana linija). Navedeno ukazuje da manji udio punila ometa kristalizaciju dok veći udio punila potiče kristalizaciju PCL-a u PCL/DE kompozitu.

**Slika 29** prikazuje termograme PCL matrice i PCL/DE kompozita dobiveni u 2. ciklusu zagrijavanja. Iz termograma je kod svih PCL/DE kompozita vidljiv prijelaz staklišta ( $T_g$ ) i jedan endotermni prijelaz taljenja.

Vrijednost staklišta,  $T_g$ , PCL polimera ne mijenja se znatno kod PCL/DE kompozita s manjim udjelom punila (0,1 – 3 %), dok se s većim udjelom (5 %) pomiče prema nižoj temperaturi što ukazuje na veću pokretljivost lanaca polimera s većim udjelom punila.



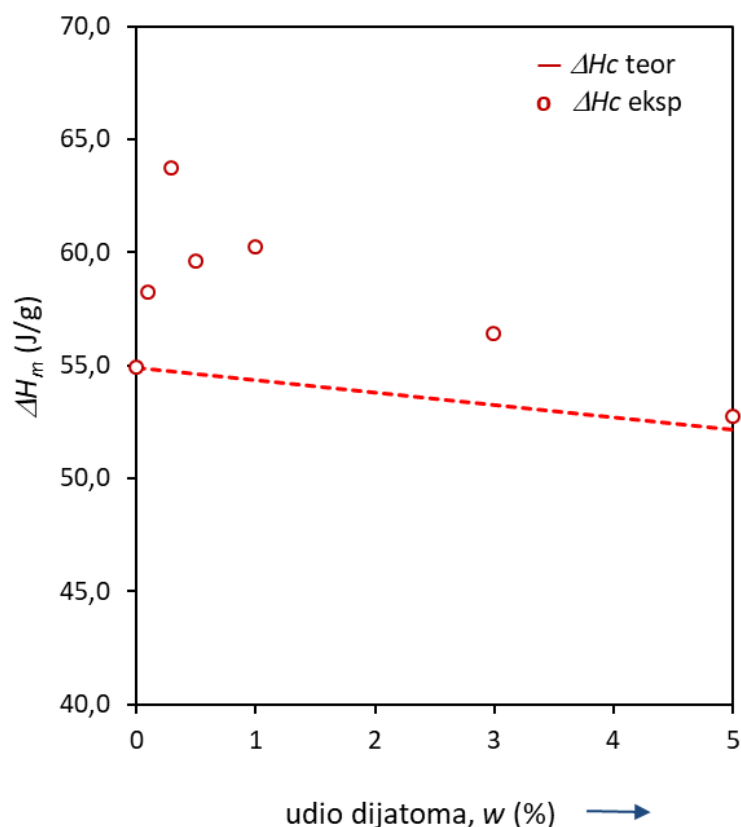


**Slika 29.** Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja ishodnog PCL i PCL/DE kompozita

Vrijednost tališta,  $T_m$ , PCL-a pomiče se prema višoj temperaturi, u čitavom području sastava PCL/DE kompozita, što ukazuje na prisutnost uređenijih kristalnih formi dodatkom punila. Naime, temperatura taljenja,  $T_m$  ukazuje na uređenost kristalne faze. Tako viša temperatura taljenja ukazuje na uređenije strukture (koje se tale pri višoj temperaturi) a niža temperatura taljenja ukazuje na manje uređene strukture (koje se tale pri nižoj temperaturi).

Vrijednosti promjena entalpije kristalizacije,  $\Delta H_m$ , govore o količini rastaljene kristalne faze. **Slika 30** daje prikaz ovisnosti promjene entalpije taljenja,  $\Delta H_m$  PCL-a o masenom udjelu punila dijatoma.

Usporedbom eksperimentalno dobivenih vrijednosti entalpija taljenja s teorijskim vrijednostima (**Slika 30**; crtkana linija), vidljivo je da su eksperimentalne vrijednosti entalpija taljenja više od teorijskih (koje su u skladu sa zakonom aditivnosti komponenata) te se može zaključiti da dijatoma punilo potiče kristalizaciju PCL-a.

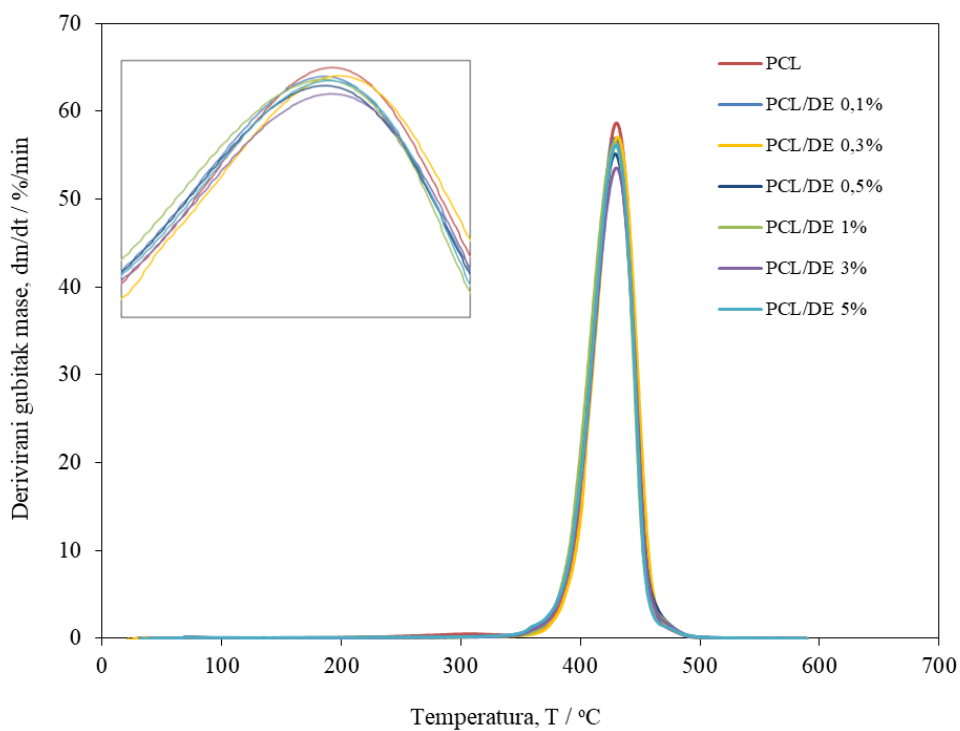


**Slika 30.** Promjena entalpije taljenja PCL-a o masenom udjelu punila dijatoma

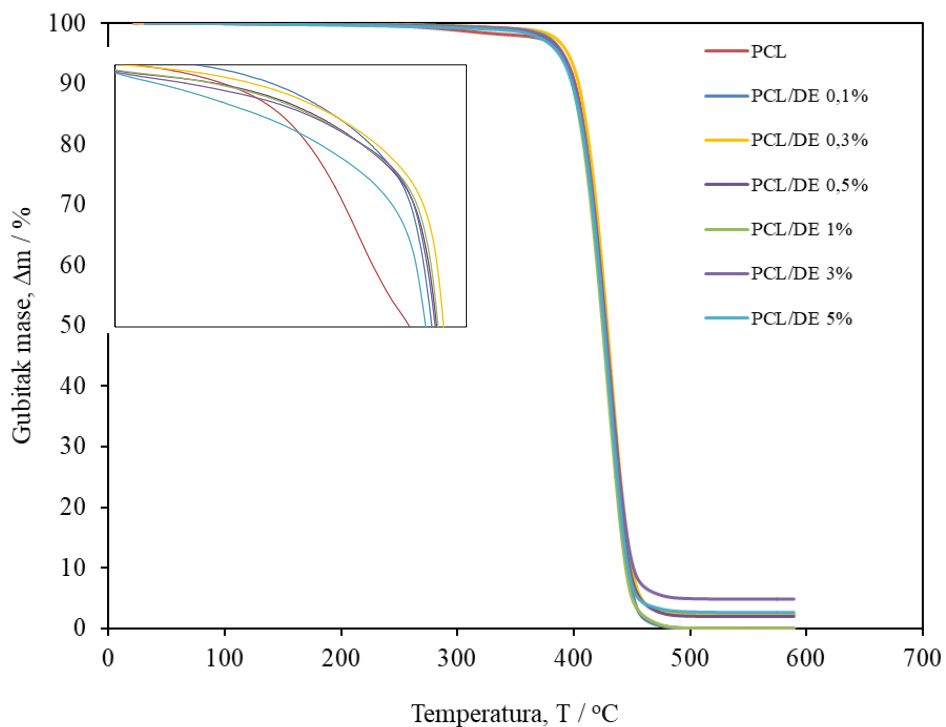
#### 4.2 Rezultati termogravimetrijske analize PCL/DE kompozita

Toplinska stabilnost ishodne PCL matrice i PCL/DE kompozita istražena je termogravimetrijskom analizom (TGA). Mjerenjem su dobivene TG i DTG krivulje. Iz dobivenih TG krivulja, prikazanih na slici (**Slika 32**), određene su temperature početka razgradnje ( $T_{po\check{c}}$ ), temperature kraja razgradnje ( $T_{kraj}$ ), ostatak mase na kraju razgradnje te temperatura pri kojoj uzorak gubi 5 % mase ( $T_5$ ), temperatura pri kojoj se razgradilo 50 % uzorka ( $T_{50}$ ) te temperatura koja označava 95 % gubitka mase ( $T_{95}$ ). Temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje  $T_{max}$  određene su iz maksimuma DTG krivulja prikazanih na slici (**Slika 31**). Sve značajke dobivene iz TG i DTG krivulja prikazane su u tablici (**Tablica 4**).

**Slika 32** prikazuje usporedne termogravimetrijske (TG) krivulje PCL/DE kompozita.



**Slika 31.** Usporedne DTG krivulje PCL-a i PCL/dijatom kompozita



**Slika 32.** Usporedne TG krivulje PCL-a i PCL/dijatom kompozita

**Tablica 4.** Rezultati TGA analize PCL-a i PCL/DE kompozita

Kompozit	TG						DTG
	$T_{poč}$ [°C]	$T_{kraj}$ [°C]	$T_5$ [°C]	$T_{50}$ [°C]	$T_{95}$ [°C]	$R$ [%]	$T_{max}$ [°C]
PCL-0	395,6	451,9	386,7	423,3	440,3	0	430,7
PCL/DE 01%	394,0	449,1	388,3	425,0	448,8	0	429,2
PCL/DE 0,3%	397,2	449,8	394,8	428,7	457,7	2,29	431,0
PCL/DE 0,5%	393,3	449,7	390,1	426,0	456,6	1,96	429,1
PCL/DE 1,0%	392,0	448,2	377,0	409,1	420,1	1,97	428,7
PCL/DE 3,0%	394,0	450,7	390,3	427,3	488,2	4,83	429,7
PCL/DE 5,0%	392,4	447,3	387,0	425,9	455,1	2,61	429,7

Iz dobivenih TG krivulja, ishodnog PCL polimera i PCL/DE kompozita (**Slika 32**) vidljivo je da se toplinska razgradnja odvija u jednom stupnju u uskom području temperatura, od  $\Delta T = 56,3$  °C do  $\Delta T = 52,6$  °C tj. krivulje su strme, što upućuje na dobru toplinsku stabilnost PCL polimera i PCL/DE kompozita. Na slici (**Slika 31**) je vidljiva uska DTG krivulja koja ukazuje na visoku toplinsku stabilnost PCL-a i PCL/DE kompozita. Temperatura maksimalne brzine razgradnje  $T_{max}$ , PCL/DE kompozita neznatno se snižava u usporedbi s ishodnim PCL polimerom.

Kada je riječ o temperaturama pri kojoj uzorak tijekom razgradnje izgubi 5 % početne mase ( $T_5$ ), može se vidjeti kako je  $T_5$  kompozita za nekoliko °C viša od  $T_5$  ishodnog polimera. Slična je situacija i s  $T_{50}$  (temperaturom pri kojoj uzorak tijekom razgradnje izgubi 50 % početne mase), odnosno  $T_{95}$  (temperatura pri kojoj uzorak tijekom razgradnje izgubi 95 % početne mase).

Dobiveni rezultati ukazuju na neznatan porast toplinske stabilnosti PCL/DE kompozita s porastom udjela punila dijatoma.

Ostatak nakon razgradnje u skladu je s količinom dodanog punila.

#### 4.3 Proračun parametara adhezije PCL/DE kompozita

Kontaktni kut ( $\theta$ ) je kvantitativna mjera vlaženja krutine kapljevinom, te se za njegovo određivanje koristi *metoda položene kapi*, a samo mjerenje provedeno je

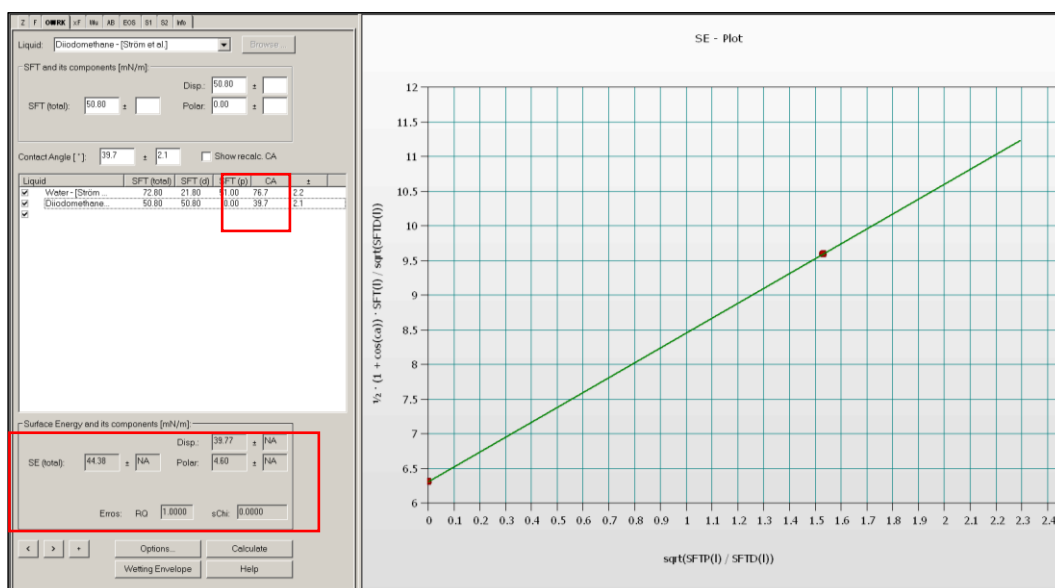
na goniometru *DataPhysics OCA 20*. **Tablica 5** daje prikaz vrijednosti kontaktnih kutova dobivene mjerenjem s vodom, kao polarnom kapljevinom i dijodometnom, kao nepolarnom kapljevinom, na površini polimera PCL-a i punila dijatoma.

**Tablica 5.** Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene mjerenjem s vodom i dijodometanom na površini PCL-a i dijatoma

Uzorak	Kontaktni kut, $\theta$ [°]	
	Voda	Dijodometan
PCL	76,7 ± 2,2	39,7 ± 2,1
Dijatoma	22,2 ± 1,9	35,1 ± 1,4

Vrijednosti kontaktnih kutova s vodom upućuju na hidrofilnost odnosno hidrofobnost površine. Ako je kontaktni kut s vodom  $< 90^\circ$  površina se razmatra kao hidrofilna, a ukoliko je kontaktni kut s vodom  $> 90^\circ$  tada se površina razmatra kao hidrofobna.

Znatno viša vrijednost kontaktnog kuta s vodom za PCL polimer,  $\theta = 76,7^\circ$ , ukazuje na hidrofobnost površine koja je posljedica nepolarne prirode polimera, dok niža vrijednost kontaktnog kuta s vodom za punilo dijatoma,  $\theta = 22,2^\circ$  ukazuje na dobro vlaženje i jake interakcije vode s površinom punila, odnosno na izrazitu hidrofilnost površine dijatoma.



**Slika 33.** Primjer rezultata dobivenih mjerenjem kontaktnog kuta na goniometru za PCL (Owens Wendt model)

**Slika 33** daje primjer prikaza softverskog izračuna (*Owens Wendt model*) ukupne slobodne površinske energije i njezinih komponenata (disperzijske i polarne) iz podataka mjerenja kontaktnog kuta za PCL.

Vrijednosti kontaktnih kutova poslužile su za proračun slobodnih površinskih energija primjenom dvoparametarskih modela Owens Wendt (jednadžba 8) i Wu (jednadžba 11).

Dvoparametarski modeli omogućavaju proračun disperzijske i polarne komponente slobodne površinske energije, poznavanjem vrijednosti kontaktnog kuta s najmanje dvije kapljevine poznatih vrijednosti napetosti površine, od kojih je jedna polarna a druga nepolarna.

Uz navedeno proračunat je i stupanj polarnosti,  $x^p$ , koji predstavlja omjer polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije. Proračunate vrijednosti slobodne površinske energije komponenata kompozitnog sustava, PCL polimera i punila dijatoma dane su u **Tablica 6** i **Tablica 7**.

**Tablica 6.** Vrijednosti disperzijske i polarne komponente, te ukupne slobodne površinske energije i indeksa polarnosti PCL-a i dijatoma (*Owens Wendt model*)

Uzorak	Slobodna površinska energija, $\gamma$ [mN/m]			$x^p = \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s}$
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	
PCL	39,77	4,60	44,38	0,10
Dijatoma	41,99	31,12	73,11	0,43

**Tablica 7.** Vrijednosti disperzijske i polarne komponente, te ukupne slobodne površinske energije i indeksa polarnosti PCL-a i dijatoma (*Wu model*)

Uzorak	Slobodna površinska energija, $\gamma$ [mN/m]			$x^p = \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s}$
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	
PCL	40,31	9,82	50,13	0,20
Dijatoma	42,34	34,72	77,06	0,45

Viša vrijednost ukupne površinske energije punila dijatoma ukazuje na znatno veću aktivnost površine punila u odnosu na polimernu matricu, PCL (**Tablica 6** i

**Tablica 7).** Polimere općenito karakterizira niska vrijednost slobodne površinske energije što je posljedica kemijske strukture polimera tj. prisutnosti nepolarnih skupina u polimernom lancu.

Vrijednost disperzijske komponente PCL polimera i dijatoma podjednaki su iznosa, što ukazuje na podjednaki doprinos disperzijskih sila polimera i punila. Iako razlike nisu tako znatne kod disperzijskih sila, već je značajna razlika vidljiva u polarnoj,  $\gamma^P$  komponenti. Znatno viša vrijednost polarne komponente,  $\gamma^P$ , punila dijatoma ukazuje na izrazito polarnu prirodu površine dijatoma, dok niska vrijednost dobivena za PCL polimer ukazuje na njegovu nepolarnu prirodu.

Stupanj polarosti punila dijatoma polimera je 2,25 puta veći, prema Owens Wendt, odnosno 4,3 puta veći, prema Wu-ovom modelu od stupnja polarosti PCL polimera. Na osnovi rezultata može se očekivati da punilo dijatoma imati veću sposobnost uspostavljanja polarnih interakcija, odnosno bolje adhezije s polarnim tvarima.

Utvrđene vrijednosti slobodnih površinskih energija komponenata kompozitnog sustava korištene su za proračun parametara adhezije: slobodne međupovršinske energije, termodinamičkog rada adhezije i koeficijenta razlijevanja.

**Tablica 8** daje prikaz vrijednosti parametara adhezije proračunate prema jednadžbama (13), (14) i (16).

**Tablica 8.** Parametri adhezije parova komponenata PCL/dijatoma

Par komponenata	Parametri adhezije [ $mN/m$ ]		
	$\gamma_{12}$	$W_{12}$	$S_{12}$
PCL/dijatoma	11,83	105,66	16,9

Za postizanje optimalne adhezije prema Mittalu [26], na međupovršini dviju faza u kontaktu potrebno je zadovoljiti uvjete maksimalnog rada adhezije,  $W_{12}$ , da je koeficijent razlijevanja pozitivan,  $S_{12} \geq 0$ , te da je slobodna međupovršinska energija  $\gamma_{12}$  minimalna.

Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da kompozit PCL/DE zadovoljava neke od uvjeta optimalne adhezije. Pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja  $S_{12}$  ukazuje na zadovoljavajuću adheziju odnosno dobro vlaženje površine dijatoma PCL polimerom. Vrijednost termodinamičkog rada adhezije ukazuje na prisutnost izvjesnih interakcija na međupovršini PCL/dijatoma. Nešto viša vrijednost međupovršinske energije upućuje na slabije interakcije koje se mogu uspostavljati između dijatoma i PCL polimera.

Može se očekivati da će dobivene vrijednosti parametara adhezije biti u skladu s mehaničkim svojstvima.

#### 4.4 Mehanička svojstva

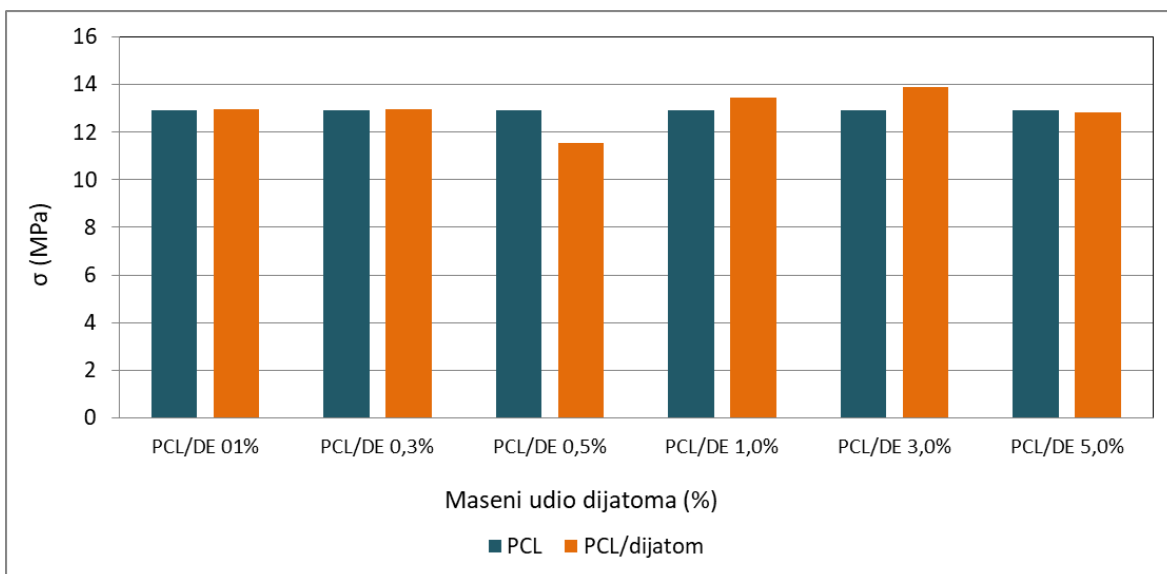
Mehanička svojstva čistog PCL-a i kompozita PCL/dijatoma određena su na mehaničkoj kidalici rastezanim ispitivanjem. Iz dobivenih krivulja naprezanje-istezanje određene su karakteristične veličine: naprezanje pri lomu ( $\sigma$ ), istezanje pri lomu ( $\varepsilon$ ), modul elastičnosti ( $E$ ) i rad ( $W$ ) potreban da dođe do kidanja epruvete. **Tablica 9** prikazuje dobivene rezultate ispitivanja mehaničkih svojstava.

**Tablica 9.** Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem PCL polimera i PCL/dijatoma kompozita

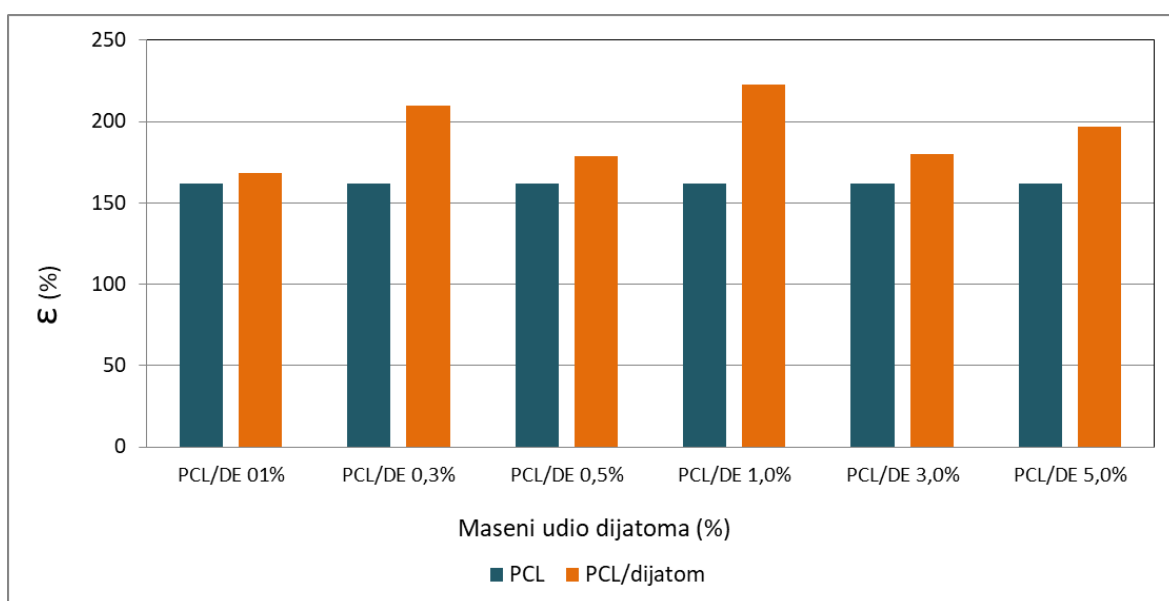
Kompozit	$\sigma$ [MPa]	$\varepsilon$ [%]	$E$ [MPa]	$W$ [Nm]
PCL-0	12,92 ± 0,49	161,58 ± 27,10	255,06 ± 14,83	17,25 ± 8,13
PCL/DE 0,1%	12,98 ± 0,48	168,38 ± 13,48	247,29 ± 6,31	13,68 ± 4,38
PCL/DE 0,3%	12,94 ± 0,42	209,46 ± 103,93	209,44 ± 7,88	12,78 ± 6,29
PCL/DE 0,5%	11,53 ± 2,81	178,98 ± 46,32	212,84 ± 8,70	11,06 ± 2,92
PCL/DE 1,0%	13,44 ± 0,30	222,52 ± 70,99	209,40 ± 5,33	14,34 ± 4,99
PCL/DE 3,0%	13,87 ± 0,45	179,86 ± 33,79	226,97 ± 3,57	11,76 ± 2,38
PCL/DE 5,0%	12,82 ± 1,53	196,78 ± 107,78	228,45 ± 6,45	13,08 ± 7,72

**Slika 34** i **Slika 35** daju grafički prikaz ovisnosti vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja o udjelu punila dijatoma.





**Slika 34.** Ovisnost prekidne čvrstoće ( $\sigma$ ) PCL/dijatom kompozita o udjelu dijatoma



**Slika 35.** Ovisnost prekidnog istežanja ( $\varepsilon$ ) PCL/dijatom kompozita o udjelu dijatoma

Evidentno je kako se vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja te modul elastičnosti i rad ne razlikuju znatno kod ishodne PCL matrice i PCL/DE kompozita s različitim udjelom dijatoma.

Najviša vrijednost prekidne čvrstoće dobivena je za kompozit s 3 % punila. Unatoč povećanju udjela punila dijatoma do 5 %, krutost materijala, koju definira modul elastičnosti i žilavost materijala, koju definira rad do loma, ne mijenja se.

Rezultati mehaničkih ispitivanja ukazuju na poboljšanje mehaničkih svojstava dodatkom punila dijatoma u PCL/dijatoma kompozitu što je u skladu s predviđenim svojstvima na osnovi proračuna parametara adhezije.

## 5 ZAKLJUČAK

- ✓ Vrijednost staklišta,  $T_g$ , PCL polimera ne mijenja se znatno kod PCL/DE kompozita s manjim udjelom punila (0,1 – 3 %), dok se s većim udjelom (5 %) pomiče prema nižoj temperaturi što ukazuje na veću pokretljivost lanaca polimera s većim udjelom punila.
- ✓ Vrijednost tališta,  $T_m$ , PCL-a pomiče se prema višoj temperaturi, u čitavom području sastava PCL/DE kompozita, što ukazuje na prisutnost uređenijih kristalnih formi dodatkom punila.
- ✓ Iz vrijednosti temperatura kristalizacije,  $T_c$ , kompozita u ovisnosti o masenom udjelu dijatoma vidljivo je kako se dodatkom punila, temperatura kristalizacije u PCL/DE kompozitima snižava u odnosu na ishodnu PCL matricu što ukazuje na veću brzinu kristalizacije i nukleacijski učinak dijatoma na kristalizaciju PCL matrice.
- ✓ Eksperimentalne vrijednosti  $\Delta H_c$  PCL/DE kompozita s 0,1 i 0,3% dijatoma manje su od teorijskih vrijednosti dok su s većim udjelom 0,5 – 5% veće od teorijskih vrijednosti što ukazuje da manji udio punila ometa kristalizaciju dok veći udio punila potiče kristalizaciju PCL-a u PCL/DE kompozitu.
- ✓ Termogavimetrijska analiza, ishodnog PCL polimera i PCL/DE kompozita, pokazala je da se toplinska razgradnja odvija u jednom stupnju u uskom području temperatura, od  $\Delta T = 56,3$  °C do  $\Delta T = 52,6$  °C što upućuje na dobru toplinsku stabilnost PCL polimera i PCL/DE kompozita.
- ✓ Dobiveni rezultati ukazuju na neznatan porast toplinske stabilnosti PCL/DE kompozita s porastom udjela punila dijatoma.
- ✓ Znatno viša vrijednost kontaktnog kuta s vodom za PCL polimer,  $\theta = 76,7^\circ$ , ukazuje na hidrofobnost površine koja je posljedica nepolarne prirode polimera, dok niža vrijednost kontaktnog kuta s vodom za punilo dijatom,  $\theta = 22,2^\circ$  ukazuje na dobro vlaženje i jake interakcije vode s površinom punila, odnosno na izrazitu hidrofilnost površine dijatoma.
- ✓ Vrijednost disperzijske komponente PCL polimera i dijatoma podjednaki su iznosa, što ukazuje na podjednaki doprinos disperzijskih sila polimera i punila. Iako razlike nisu tako znatne kod disperzijskih sila, već je značajna razlika vidljiva u polarnoj,  $\gamma^p$  komponenti. Znatno viša vrijednost polarne komponente,  $\gamma^p$ , punila dijatoma ukazuje na izrazito polarnu prirodu površine dijatoma, dok

niska vrijednost dobivena za PCL polimer ukazuje na njegovu nepolarnu prirodu.

- ✓ Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da kompozit PCL/DE zadovoljava neke od uvjeta optimalne adhezije. Pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja  $S_{12}$  ukazuje na zadovoljavajuću adheziju odnosno dobro vlaženje površine dijatoma PCL polimerom. Vrijednost termodinamičkog rada adhezije ukazuje na prisutnost izvjesnih interakcija na međupovršini PCL/dijatoma. Nešto viša vrijednost međupovršinske energije upućuje na slabije interakcije koje se mogu uspostavljati između dijatoma i PCL polimera.
- ✓ Rezultati mehaničkih ispitivanja ukazuju na poboljšanje mehaničkih svojstava dodatkom punila dijatoma u PCL/dijatoma kompozitu što je u skladu s predviđenim svojstvima na osnovi proračuna parametara adhezije.

## 6 POPIS SIMBOLA

- CAB – celulozni aceto-butirat
- CP – celulozni propionat
- DE – dijatomejska zemlja (engl. *Diatomaceous Earth*)
- DSC – razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*)
- H<sub>c</sub> – entalpija kristalizacije
- H<sub>m</sub> – entalpija taljenja
- PA – poliamidi
- PDLA – poli (D-laktid)
- PEI – polieterimid
- PGA – poliglikolid
- PLA – polimljična kiselina
- PLGA – polilaktična-ko-glikolna kiselina
- PLLA – poli (L-laktid)
- R – ostatna masa (rezidual) uzorka pri 600 °C tijekom TGA analize [%]
- S<sub>12</sub> – termodinamički rad adhezije binarnog sustava
- T<sub>5</sub> – temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase [°C]
- T<sub>50</sub> – temperatura pri kojoj uzorak izgubi 50% početne mase [°C]
- T<sub>95</sub> – temperatura pri kojoj uzorak izgubi 95% početne mase [°C]
- TA – metode toplinske analize (engl. *Thermal Analysis Methods*)
- T<sub>c</sub> – temperatura kristališta [°C]
- T<sub>g</sub> – temperatura staklastog prijelaza [°C]
- TGA – termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric Analysis*)
- T<sub>kraj</sub> – temperatura završetka razgradnje [°C]
- T<sub>m</sub> – temperatura tališta [°C]
- T<sub>max</sub> – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje [°C]

- $T_{\text{poč}}$  – temperatura početka razgradnje [ $^{\circ}\text{C}$ ]
- $W_{12}$  – koeficijent razlijevanja binarnog sustava
- $E$  – modul elastičnosti [MPa]
- $W$  – rad [Nm]
- 
- $\gamma_{12}$  – slobodna međupovršinska energija binarnog sustava
- $\gamma_{lv}$  – slobodna energija međupovršine kapljevina/para
- $\gamma_{sl}$  – slobodna energija međupovršine krutina/kapljevina
- $\gamma_{sv}$  – slobodna energija međupovršine krutina/para
- $\varepsilon_M$  – istezanje pri lomu [%]
- $\sigma_M$  – naprezanje pri lomu [MPa]
- $\theta$  – kontaktni kut

## 7 LITERATURA

- [1] M. Dobrosielska, R. Dobrucka, D. Brząkalski, P. Kozera, A. Martyła, E. Gabriel, K. J. Kurzydłowski i R. E. Przekop, »Polyamide 11 Composites Reinforced with Diatomite Biofiller – Mechanical, Rheological and Crystallization Properties«, *Polymers*, svez. 15, br. 6, str. 1563, 2023.
- [2] Struna, »Punilo«, Hrvatsko strukovno nazivlje (Struna), Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, Zagreb, 2011.
- [3] M. A. Woodruff i D. W. Hutmacher, »The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone«, *Progress in Polymer Science*, svez. 35, br. 10, str. 1217 – 1256, 2010.
- [4] M. R. Carotenuto, G. Cavallaro, I. Chinnici, G. Lazzara i S. Milioto, »Hybrid Green Materials Obtained by PCL Melt Blending with Diatomaceous Earth«, *Molecules*, svez. 29, br. 6, 2024.
- [5] Wikimedia, »Wikimedia«, 2006. [Mrežno]. Dostupno na: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pcl\\_synthesis.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pcl_synthesis.png). [Pokušaj pristupa 21. 9. 2024.].
- [6] P. A. Sims, D. G. Mann i L. K. Medlin, »Evolution of the diatoms: insights from fossil, biological and molecular data«, *Phycologia*, svez. 45, br. 4, str. 361 – 402, 2006.
- [7] B. Chattová, »Ecology, taxonomy and biogeography of diatoms (Bacillariophyta) of Ile Amsterdam and Ile Saint-Paul (TAAF, Southern Indian Ocean). Doktorska disertacija«, 2017. [Mrežno]. Dostupno na: [https://is.muni.cz/th/cgk3p/PhD\\_Chattova.pdf](https://is.muni.cz/th/cgk3p/PhD_Chattova.pdf). [Pokušaj pristupa 15. 06. 2024.].
- [8] C. L. Schoch et al., »NCBI Taxonomy: A comprehensive update on curation, resources and tools. Database (Oxford)«, 2020. [Mrežno]. Dostupno na: <https://www.uniprot.org/taxonomy/2836>. [Pokušaj pristupa 15. 06. 2024.].
- [9] M. Hildebrand, »Diatoms, biomineralization processes, and genomics«,

*Chemical reviews*, svez. 108, br. 11, str. 4855 – 4874, 2008.

- [10] J. Chen, J. Li, S. Tian, I. Kalugin, A. Darin i S. Xu, »Silicon isotope composition of diatoms as a paleoenvironmental proxy in Lake Huguangyan, South China«, *Journal of Asian Earth Sciences*, svez. 45, str. 268 – 274, 2012.
- [11] UCMP, »The Internet Archive: UCMP Museum Scientist Dr. Karen Wetmore«, 2012. [Mrežno]. Dostupno na: <https://web.archive.org/web/20121004130024/http://www.ucmp.berkeley.edu/chromista/diatoms/diatommm.html>. [Pokušaj pristupa 16. 06. 2024.].
- [12] M. Alkan, S. Ertürk, T. Atay i A. Çağlayan, »Insecticidal efficacy of local diatomaceous earths against adult and larvae of *Tenebrio molitor* L., 1758 (Coleoptera: Tenebrionidae)«, *TED*, svez. 43, br. 3, str. 347 – 354, 2019.
- [13] Z. Hu, »Researchers hope to unlock the full potential of green algae,« 2022. [Mrežno]. Dostupno na: <https://thefishsite.com/articles/researchers-hope-to-unlock-the-full-potential-of-green-algae>. [Pokušaj pristupa 15. 06. 2024.].
- [14] Z. Korunić, »Diatomaceous Earths – Natural Insecticides«, *Pesticidi i fitomedicina*, svez. 28, br. 2, str. 77 – 95, 2013.
- [15] T. Frankovich, »*Coscinodiscus*. In *Diatoms of North America*«, 2022. [Mrežno]. Dostupno na: <https://diatoms.org/genera/coscinodiscus>. [Pokušaj pristupa 19. 06. 2024.].
- [16] Hrvatska enciklopedija, »Kremena zemlja. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje«, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 2013.
- [17] Britannica, »The Editors of Encyclopaedia. "diatomaceous earth"«, 2024. [Mrežno]. Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/diatomaceous-earth>. [Pokušaj pristupa 19. 06. 2024.].
- [18] G. Wypych, »2 – GENERIC TYPES«, u *Handbook of Antiblocking, Release, and Slip Additives*, William Andrew Publishing, 2014, str. 9 – 36.
- [19] A. A. Reka, B. Pavlovski, E. Fazlija, A. Berisha, M. Pacarizi, M. Daghmehchi, C. Sacalis, G. Jovanovski, P. Makreski i A. Oral, »Diatomaceous Earth:



- Characterization, thermal modification, and application», *Open Chemistry*, svez. 19, br. 1, str. 451 – 461, 2021.
- [20] Struna, »Dijatomejska zemlja,« Hrvatsko strukovno nazivlje (Struna), Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, Zagreb, 2011.
- [21] I. Zglobicka, M. Joka-Yildiz, R. Molak, M. Kawalec, A. Dubicki, J. Wroblewski, K. Dydek, A. Boczkowska i K. . J. Kurzydowski, »Poly(lactic acid) Matrix Reinforced with Diatomaceous Earth«, *Materials*, svez. 15, br. 18, 2022.
- [22] I. Cacciotti, M. Rinaldi, J. Fabbrizi i F. Nanni, »Innovative polyetherimide and diatomite based composites: influence of the diatomite kind and treatment«, *Journal of Materials Research and Technology*, svez. 8, br. 2, str. 1737 – 1745, 2019.
- [23] J. Macan, Kompozitni materijali, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020.
- [24] M. Leskovac, *Karakterizacija površine; Predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda*, Zagreb: FKIT, 2023.
- [25] T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, Split: Sveučilište u Splitu, 2010.
- [26] K. L. Mittal, »Adhesion Measurement of Thin Films«, *Electrocomponent Science and Technology*, svez. 3, str. 21, 1976.
- [27] B. D. Ulery, L. S. Nair i C. T. Laurencin, »Biomedical Applications of Biodegradable Polymers«, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, svez. 49, br. 12, str. 832 – 864, 2011.
- [28] E. Generalić, »Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar: Temperatura staklastog prijelaza. KTF-Split«, 2022. [Mrežno]. Dostupno na: <https://glossary.periodni.com>. [Pokušaj pristupa 23. 05. 2024.].
- [29] B. Subramanyam, »Chemical Composition of Insecto«, University of Minnesota. Report of Department of Entomology, Saint Paul, Minnesota, SAD, 1993.