

# Ekspandiranje polilaktida

---

**Blažic, Roko**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*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:149:666648>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Roko Blažic

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Roko Blažić

**EKSPANDIRANJE POLILAKTIDA**

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitne komisije:

izv. prof. dr.sc. Elvira Vidović

doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

red. prof. dr. sc. Ante Jukić

Zagreb, srpanj 2016.

*Zahvaljujem se od srca svojim roditeljima i braći koji su uz mnogo odricanja, ljubavi i pažnje bili potpora tijekom cijelog trajanja studija i bez kojih ne bi bila moguća izrada diplomskog rada na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici dr.sc. Elviri Vidović na strpljenju, nesebičnosti i ugodnim raspravama koje su doprinjele izradi ovog rada. Isto tako zahvaljujem se dr. sc Fabiu Faraguni na nesebičnoj pomoći, strpljenju i razumijevanju*

## Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Opći dio.....	2
2.1 Polilaktid.....	2
2.2 Ekspandirani (pjenasti) polilaktid (PLA-E).....	3
2.3 Expancel .....	5
3. Metode i materijali .....	6
3.1 Materijali .....	6
3.2 Priprava otpresaka .....	6
3.2.1 Sušenje PLA granula.....	6
3.2.2 Priprema mješavine PLA/EXP .....	6
3.2.3 Prešanje PLA .....	9
3.3 Metode karakterizacije .....	11
3.3.1 Infracrvena spektroskopija.....	11
3.3.2 Optička mikroskopija.....	12
3.3.3 Vlačni test .....	13
3.3.4 Izod test.....	14
3.3.5 Viskozimetrijska mjerenja .....	14
3.3.6 Bubrenje PLA i PLA/EXP .....	15
4. Rezultati i rasprava.....	17
4.1 Priprema PLA/EXP uzoraka.....	17
4.2 Ispitivanje homogenosti površine uzoraka .....	18
4.2.1 Infracrvena spektroskopija.....	18
4.2.2 Optička mikroskopija.....	24
4.3 Optimizacija parametara prešanja .....	26
4.4 Bubrenje.....	27
4.4.1 Bubrenje PLA .....	27
4.4.2 Viskoznost polimernih otopina Expancela .....	32
4.4.3 Bubrenje PLA/EXP.....	33
4.5 Mehanička svojstva .....	38
4.5.1 Vlačni test .....	38
4.5.2 Izod test.....	43
5. Zaključak.....	46
6. Popis simbola .....	47

7. Literatura .....	48
8. Životopis.....	52

## Sažetak

Polilaktid (PLA) je termoplastični biorazgradivi polimer, pri čemu se proizvodnja PLA temelji na prirodnim izvorima kao što su kukuruz ili šećerna trska. Zbog dobrih mehaničkih i drugih svojstava (gustoća, prozirnost, barijerna svojstva) PLA je našao primjenu u industriji pakiranja (boce, kruta plastika, folije). Osim toga, znatan broj radova posvećen je istraživanju ekspaniranog PLA kao alternative za zamjenu ekspaniranog poli(stirena) (PS-E). Ekspaniranje PLA se najčešće provodi pomoću fizikalnih ekspanirajućih agensa kao što su CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ili *i*-butan. Upotreba navedenih fizikalnih agensa za ekspaniranje PLA ograničena je zbog loših reoloških svojstava taline PLA.

U ovom radu kao ekspanirajući agens korištene su mikrosfere komercijalnog Expancela.

Granule PLA usitnjene su pomoću mlina, a zatim su priređene njihove smjese sa 3, 5 i 7 mas % Expancela te dodatno homogenizirane uz pomoć tresilice. Homogena smjesa prešana je u hidrauličkoj preši na temperaturi od 190 °C u vremenu 8 minuta. Nakon optimizacije uvjeta prešanja, prešanje je provođeno na 180 °C u vremenu 6 minuta. Nadalje, optimiranjem temperature i vremena prešanja smanjena je degradacija uzoraka prilikom prešanja.

Kod pripreme ekspaniranih uzoraka ispitivan je i utjecaj punjenja kalupa na strukturu i svojstva ekspaniranog materijala. Jednoliko popunjavanje kalupa postignuto je za uzorke sa 16 g i 18 g PLA, dok uzorci s 12 g PLA nisu u potpunosti popunili kalup.

Ključne riječi: ekspanirani polilaktid, Expancel, mehanička svojstva, bubrenje

## **Abstract**

Poly lactide (PLA) is a biodegradable thermoplastic polyester, wherein the production of PLA is based on natural sources such as corn or sugarcane. PLA has found application in the packaging industry (bottles, rigid plastic, foil) due to mechanical and other properties (density, transparency, barrier properties). In addition, a considerable number of papers is devoted to the study of expanded PLA which is an alternative for replacement of the expanded poly(styrene) (E-PS). Expanding of PLA is most commonly achieved by physical blowing agents such as CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> or *i*-butane. The use of those physical blowing agents for expanding PLA is limited due to poor rheological properties of PLA melt.

Expancel microspheres were used as an expanding agent in this work.

PLA granules were grinded with mill and then the mixtures were prepared by adding 3, 5 or 7 wt % of Expancel to grinded PLA granules. Mixtures were additionally homogenized with vortex. The homogeneous mixtures were compressed in a hydraulic press at a temperature of 190 ° C for 8 minutes. After optimization of the molding conditions, molding was conducted at 180 ° C for 6 minutes. Furthermore, by optimizing the temperature and the pressing time during the pressing process, degradation of samples is reduced.

During the preparation of expanded test samples, impact of mold filling on the structure and properties of the expanded material was investigated. Uniform filling of mold was achieved for samples with 16 and 18 g of PLA, while the samples with 12 g of PLA did not completely fill the mold.

Key words: expanded polylactide, Expancel, mechanical properties, swelling



## 1. Uvod

Primjena ekspanziranih materijala široko je rasprostranjena, a posebno u industriji pakiranja. Osim u industriji pakiranja ekspanzirani materijali koriste se u automobilskoj industriji, građevinarstvu, za izradu obuće, zvučne izolacije i toplinske izolacije. Široka uporaba ekspanziranih materijala posljedica je njihovih jedinstvenih svojstava. Neka od najvažnijih svojstava ekspanziranih materijala su niska gustoća, niska toplinska vodljivost, vrlo niski toplinski kapacitet, dobra zvučna izolacija, plutavost, dobar omjer čvrstoće i težine materijala. Ekspanzirani materijali mogu apsorbirati značajnu količinu energije s obzirom na to da se u ćelijama nalazi stlačeni plin. Takvo svojstvo omogućuje i primjenu kao materijala za pakovanja osjetljivih uređaja.[1]

Jedan od najčešće upotrebljivanih ekspanziranih materijala je ekspanzirani poli(stiren) (PS-E).[2] Dobivanje ekspanziranog poli(stirena) temelji se na neobnovljivim izvorima te PS-E nije biorazgradiv.[3] Široka upotreba te ne mogućnost biorazgradivosti značajno doprinosi onečišćenju okoliša.[4]

Znatan broj radova posvećen je istraživanju ekspanziranih biomaterijala kao alternative za zamjenu ekspanziranog poli(stirena). Jedna od alternativa za zamjenu ekspanziranog poli(stirena) je ekspanzirani polilaktid.

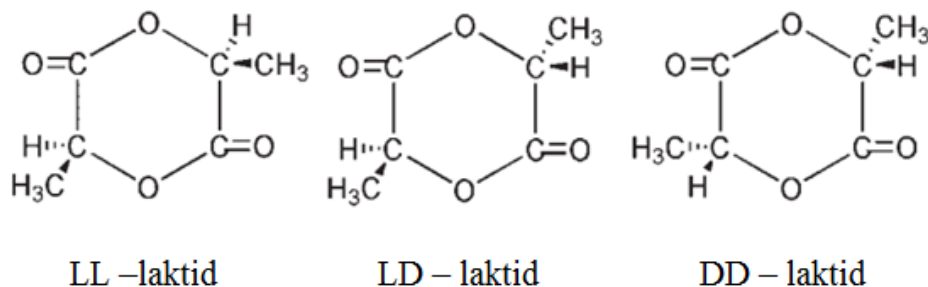
U ovom radu ekspanziranje PLA provedeno je pomoću komercijalnog ekspanzirajućeg sredstva Expancela. Uz to, ispitan je utjecaj udjela Expancela na strukturu i svojstva priređenog ekspanziranog PLA. Osim toga, ispitan je i utjecaj parametara prešanja na strukturu i svojstva ekspanziranog PLA.

## 2. Opći dio

### 2.1 Polilaktid

Polilaktid (PLA) je termoplastični biorazgradivi poliester, pri čemu se proizvodnja PLA temelji na prirodnim izvorima kao što su kukuruz ili šećerna trska. Fermentacijom ugljikohidrata prirodnog podrijetla dobiva se mliječna kiselina, koja je osnovna konstitucijska jedinica PLA.[5] Mliječna kiselina je optički aktivna molekula. L – mliječna kiselina zakreće ravninu polarizirane svjetlosti u smjeru kazaljke na satu, dok D – mliječna kiselina zakreće ravninu polarizirane svjetlosti u suprotnom smjeru od kazaljke na satu.[6]

Visokomolekularni PLA dobiva se direktnom polimerizacijom mliječne kiseline ili polimerizacijom uz otvaranje prstena laktida (*engl.* ring opening polymerisation). Proces polimerizacije uz otvaranje prstena laktida, koji je najčešći način dobivanja visokomolekularnog PLA, patentirala je kompanija Cargill Inc.. Prije samog procesa polimerizacije, katalitičkom depolimerizacijom niskomolekularnog PLA dobiva se laktid. Laktid je ciklički dimer mliječne kiseline. S obzirom na to da mliječna kiselina ima L i D enantiomer laktid može biti LL – laktid, DD – laktid i LD – laktid (mezolaktid) (slika 1). Sukladno tome polimerizacijom laktida nastaje PLLA, PDLA i poli(L,D laktid).[5]

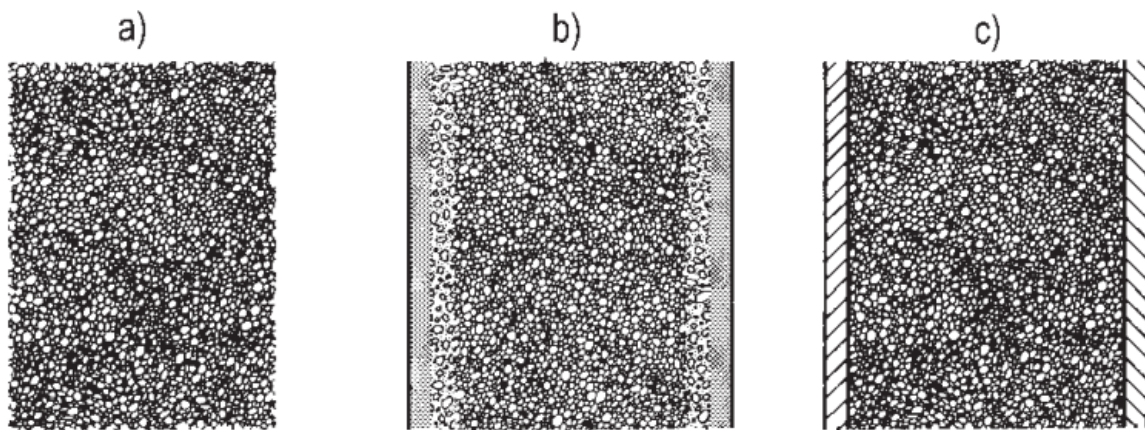


**Slika 1** Struktura LL –laktida, DD – laktida i LD – laktida[5]

Svojstva polilaktida mijenjaju se ovisno o udjelu L i D laktida u strukturi polilaktida. Polilaktid koji sadrži 93 % L-laktida je semikristalan, dok PLA sa sadržajem L-laktida u rasponu od 50 % do 93 % isključivo je amorfan. Osim na kristalnost, udio pojedinog laktida u strukturi PLA utječe na temperaturu tališta nastalih kristala. PLA polimeriziran iz racemične smjese ima temperaturu tališta znatno višu u odnosu na 100 % PLLA ili PDLA.[5]

## 2.2 Ekspandirani (pjenasti) polilaktid (PLA-E)

Pjene (ekspandirani materijali) su disperzijski sustavi kod kojih je polimerna matica disperzijsko sredstvo, a plin je disperzijska faza. Prema izgledu presjeka tvorevine, otpjenci se mogu podijeliti na normalne otpjenke, integralne otpjenke i sendvičaste otpjenke (slika 2). Normalni otpjenci sastavljeni su od otvorenih ćelija. Integralni otpjenci sastavljeni su od jednog materijala pri čemu imaju kompaktnu površinu i pjenastu unutrašnjost. Sendvičaste pjene također imaju kompaktnu površinu i pjenastu unutrašnjost, ali pokrivni površinski sloj i pjenasta unutrašnjost nisu načinjeni od istog materijala. Plastomerni otpjenci se prema gustoći mogu podijeliti na otpjenke visoke gustoće i otpjenke niske gustoće. Otpjenci visoke gustoće imaju gustoću od 75 do 90 % gustoće kompaktnog materijala, dok otpjenci niske gustoće imaju gustoću od 1,2 do 20 % gustoće kompaktnog materijala.[1]



**Slika 2** Vrste otpjenaka prema presjeku tvorevine a) normalni otpjenci b) integralni otpjenci c) sendvičasti otpjenci [1]

Ekspandiranje (pjenjenje) PLA najčešće se provodi pomoću fizikalnih ekspandirajućih agensa (pjenila) kao što su CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ili *i*-butan.[7-9] Osim fizikalnih ekspandirajućih agensa za ekspandiranje PLA mogu se upotrijebiti kemijski ekspandirajući agensi (npr. azodikarbonamid).[10]

Prije samog ekspandiranja polimera provodi se otapanje fizikalnog ekspandirajućeg agensa u polimernoj matici.[10] Naglo smanjenje topivosti ekspandirajućeg agensa u polimeru provodi se smanjenjem tlaka ili povećanjem temperature te se na taj način inicira nukleacija ćelija.[10] Proces nastajanja ćelija može se podijeliti u tri koraka [1]: a) nastanak (nukleacija) ćelija, b) rast ćelija, c) učvršćivanje ćelija.

Praoblikovanje ekspaniranja PLA provodi se s nekoliko postupaka [1]:

- a) injekcijsko prešanje
- b) ekstrudiranje
- c) spajanja impregniranih granula (*engl.* bead foaming)

Prilikom praoblikovanja ekspaniranog PLA ekstrudiranjem, fizikalni ekspanirajući agens uvodi se u ekstruder te se otapa u talini polimera. U ekstruderu dolazi do miješanja ekspanirajućeg agensa s polimernom talinom te nastaje jednofazna smjesa. Naglim padom tlaka u dizni dolazi do razdvajanja faza te se inicira nukleacija ćelija, a zatim i rast ćelija. Ekstrudiranjem se dobivaju ekspanirani materijali visoke gustoće te jednostavne geometrije.[8]

Ludwiczak J. i suradnici ekstrudiranjem su dobili ekspanirani PLA s homogeno razdijeljenim ćelijama po presjeku materijala pri čemu je veličina ćelija 20 do 50  $\mu\text{m}$ , a gustoća dobivenog ekspaniranog PLA 0,7  $\text{g cm}^{-3}$ . Autori su ekspaniranje PLA proveli pomoću kemijskog ekspanirajućeg agensa, a za poboljšanje reoloških svojstava taline PLA upotrijebili su produljivač lanca polimerne molekule (*engl.* chain extender).[11]

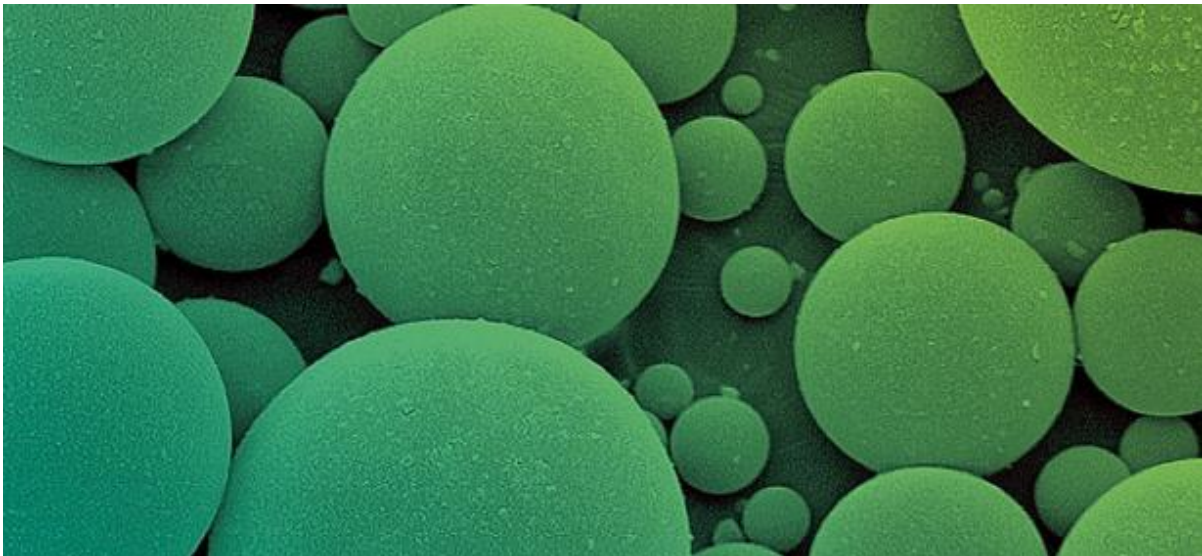
Ameli i suradnici [7] injekcijskim prešanjem (postupak MuCell) priredili su integralne PLA otpjenke s 65 % udjelom ćelija. Autori su za ekspaniranje PLA upotrijebili 0,6 mas % dušika. Ekspaniranjem PLA poboljšanja je istežljivost materijala te su za tri puta poboljšana toplinska izolacijska svojstva.

Praoblikovanje ekspaniranog PLA postupkom spajanja impregniranih granula (*engl.* bead foaming) moguće je proizvesti proizvode niske gustoće sa složenom trodimenzijskom geometrijom.[8] Nofar i suradnici razvili su postupak spajanja impregniranih granula PLA u kojem se granule PLA impregniraju s  $\text{CO}_2$  u autoklavu.[9] Ekspaniranje granula provodi se nakon otapanja ekspanirajućeg agensa ( $\text{CO}_2$ ) u granulama. Ekspanirane granule PLA potom se pune u kalup te se provodi spajanje (*engl.* fusion) pomoću vodene pare. Mehanička svojstva dobivenog ekspaniranog PLA usporediva su sa mehaničkim svojstvima ekspaniranog polipropilena.

### 2.3 Expancel

Expancel je komercijalni ekspandirajući agens tvrtke Akzo Nobel. Mikro sfere Expancela sastoje se od termoplastičnog polimera unutar kojeg je zarobljena kapljevina (*engl.* propellant). Termoplastični polimer od kojeg su sastavljene mikrosfere je kopolimer jednog od nitrilnih monomera (akrilonitrila, metakrilonitrila) i akrilatnog (metilakrilat, etilakrilat) ili metakrilatnog monomera (metil-metakrilat, etil-metakrilat) pri čemu je udio nitrilnog monomera veći od 92 mas %. Prilikom zagrijavanja mikro sfera, kapljevina koja se nalazi unutar mikro sfera isparava i povećava tlak unutar mikrosfere. U isto vrijeme dolazi do omekšavanja mikro sfere te do značajne ekspanzije mikro sfere. Mikro sfere nakon ekspanzije veće su 2 do 5 puta u odnosu na početne dimenzije. Početna dimenzije mikro sfera su između 5 i 50  $\mu\text{m}$ . Za ekspanziju mikro sfera koristi se kapljevina čija temperatura vrelišta ne prelazi temperaturu mekšanja polimera. Kapljevina koja se koristi za ekspanziju mikro sfera uglavnom se sastoji od *i*-oktana (minimalno 50 mas %). Osim *i*-oktana koristi se i petrol eter, n-pentan, n-heksan, n-heptan.[12]

Ekspanzija mikro sfera prilikom zagrijavanja počinje na temperaturi  $T_{\text{start}}$  čija vrijednost se kreće u rasponu od 130 °C do 200 °C. Najveća ekspanzija postiže se na temperaturi  $T_{\text{max}}$  čija je vrijednost viša od 200 °C, ali ne prelazi 300 °C. Zagrijavanjem mikro sfera iznad  $T_{\text{max}}$  dolazi do pucanja mikro sfera te je zbog toga poželjno da temperatura  $T_{\text{max}}$  bude što viša.



**Slika 3** Mikrosfere Expancela [13]

### **3. Metode i materijali**

#### **3.1 Materijali**

Polilaktid (PLA), 3251D Nature Works,  $M_w = 55\,400\text{ g mol}^{-1}$ [14]

Expancel (EXP) – komercijalno ekspandirajuće sredstvo, Akzo Nobel

Sudanblue G – plava boja, BASF

#### **Otapala:**

Benzen, p.a. čistoće, T. T. T., Sveta Nedjelja, Hrvatska

Toluen, p.a. čistoće, Lach-Ner, Zagreb, Hrvatska

Ksilen, p.a. čistoće, Kemika, Zagreb, Hrvatska

Kloroform, p.a. čistoće, Lach-Ner, Zagreb, Hrvatska

Dimetilsulfoksid (DMSO), p.a. čistoće, Reachim, SSSR

Aceton, p.a. čistoće, Gram-mol, Zagreb, Hrvatska

Dimetilformamid (DMF), Kemika, Zagreb, Hrvatska

Voda – redestilirana, vodljivost  $20,5\ \mu\text{S cm}^{-1}$

Petrol eter, Lach-Ner, Zagreb, Hrvatska

#### **3.2 Priprava otpresaka**

##### **3.2.1 Sušenje PLA granula**

Odvagana količina PLA granula jednoliko je raspoređena u petrijeve zdjelice koje su potom stavljene u vakuum sušionik. Sušenje PLA granula provedeno je u vakuum pri temperaturi od  $80\text{ °C}$  u trajanju od 4 sata. Nakon sušenja PLA granule su odvagane te je određena količina uklonjene vode iz granula.

##### **3.2.2 Priprema mješavine PLA/EXP**

###### ***Usitnjavanje PLA granula***

Usitnjavanje PLA granula provedeno je u mlinu IKA werke M20 (slika 4). U mlin je dodana količina PLA granula dovoljna da prekrije nož mlina. PLA granule su potom usitnjavane 1,5 minuta kako bi se spriječilo pregrijavanje mlina. Nakon toga je najsitnija granulacija PLA,

koja se nalazi u poklopcu mlina, izvađena iz mlina pomoću kista. Mljevenje je nastavljeno dalje u intervalima od 1,5 minuta do potpunog usitnjenja cijele šarže.



**Slika 4** Mlin IKA werke M20

### ***Bojanje Expancela***

Kako bi se vizualno mogla pratiti homogenizacija smjese PLA i Expancela, mikro sfere Expancela su obojene. Mikro sfere Expancela obojene su pomoću boje Sudanblue G otopljene u petrol eteru. Izvagana količina Expancela je dodana u petrol eter. Nakon toga je u smjesu Expancela i petrol etera dodana plava boja, na vrhu špatule. Nakon nekoliko minuta, uklonjeno je otapalo pomoću vakuum pumpe te je u bočici ostao plavo obojeni Expancel (slika 5).



**Slika 5** Prikaz obojenog Expancela te usitjenih PLA granula



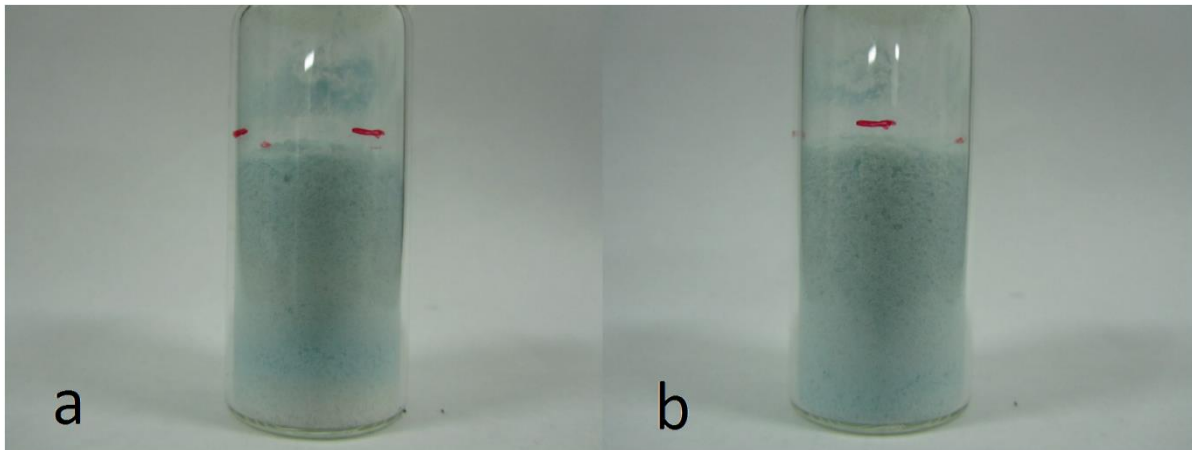
### ***Homogenizacija smjese PLA/EXP***

Tresilica je korištena za homogenizaciju smjese PLA i Expancela. Mikro sfere Expancela (5 – 50  $\mu\text{m}$ )[12] znatno su manje od čestica usitnjenog PLA ( $\sim 300 \mu\text{m}$ ) te prilikom trešenja bočice dolazi do prolaza mikro sfera Expancela prema dnu bočice. Raspodijela Expancela u smjesi praćena je vizualno te je određeno vrijeme potrebno za jednoliku raspodijeljenost Expancela u smjesi. Odvagana količina usitnjenog PLA stavljena je u bočicu. Obojeni Expancel je u jednolikom sloju raspoređen na vrhu usitnjenog PLA u bočici (slika xx). Na bočicu je stavljen čep te je u vertikalnom položaju stavljena na tresilicu. Homogenizacija smjese na tresilici je provedena na 2500 o/min.



**Slika 6** Priprema bočica napunjenih usitnjenim PLA i Expancelom za homogenizaciju na tresilici





**Slika 7** Bočica smjese PLA/EXP trešena samo u vertikalnom položaju (a) te trešena u vertikalnom i horizontalnom položaju (b)

Utvrđeno je da Expancel s vrha bočice, koja sadrži 12 g usitnjenih granula PLA, dođe skoro do dna bočice za 10 sekundi (slika 7 (a)). Osim Expancela, trešenjem se prema dnu bočice spušta i sitnija frakcija usitnjenog PLA te na taj način sprječava da Expancel padne potpuno do dna bočice. S obzirom na to bočica je dodatno trešena 10 s u horizontalnom položaju. Prilikom trešenja u horizontalnom položaju bočica je okretana u smjeru kazaljke na satu te je za 10 s otprilike okrenuta za jedan krug. Nakon trešenja bočice u horizontalnom položaju smjesa PLA/EXP bila je jednolika plava duž stupca materijala u bočici.

### 3.2.3 Prešanje PLA

Pločice čistog PLA te ekspanzirane mješavine PLA/EXP dobivene su prešanjem u hidrauličkoj preši Dake uz zagrijavanje na zadanu temperaturu. Osim hidrauličke preše Dake za pripremu uzoraka ekspanziranog PLA/EXP korištena je i preša Fontune. Metalni kalupi stavljeni su između dviju metalnih ploča te su obloženi teflonskom folijom kako bi se spriječilo sljepljivanje granula PLA i PLA/EXP smjese s metalnim pločama.

Prethodno odvagana količina granula čistog PLA (10 g) je stavljena u metalni kalup dimenzija 10 cm × 10 cm × 0,1 cm. Prešanje je provedeno pri temperaturi od 190 °C i sili držanja kalupa 111,245 kN (25000 lb). PLA granule su prešane 10 minuta. Nakon stavljanja kalupa u prešu, granule su 3 minute predgrijavane bez primjene tlaka kako bi se rastalile. Nakon 3 minute kalup je stlačen sa navedenom silom te je uzorak prešan još 7 minuta. Potom su uzorci izvađeni iz hidrauličke preše Dake te stavljeni u hidrauličku prešu Fontune kako bi se postiglo brže i ujednačenije hlađenje uzoraka. Uzorci su u preši Fontune hlađeni 1 min, a potom izvađeni iz kalupa.



**Slika 8** Hidraulička preša Dake



**Slika 9** Hidraulička preša Fontune

Prešanje smjese PLA/EXP provedeno je u kalupu dimenzija  $9 \text{ cm} \times 5,9 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  prikazanom na slici 10. Stijenke kalupa obložene su aluminijskom folijom kako bi se olakšalo vađenje uzorka nakon prešanja. Odvagana količina smjese PLA/EXP usipana je u kalup te je potom pomoću špatule i metalnog bloka jednoliko raspoređena po kalupu. Prešanje je provedeno pri sili držanja kalupa od 44,498 kN (10000 lb) te pri temperaturi od 190 °C. Nakon 8 min uzorci su izvađeni iz hidrauličke preše te potom hlađeni u hidrauličkoj preši Fontune pod tlakom. Uzorci su hlađeni 3 min te su potom izvađeni iz kalupa. Prema istom

postupku pripreme kalupa, smjesa PLA/EXP prešana je i u hidrauličkoj preši Fontune. U hidrauličkoj preši Fontune prešanje je provedeno pri sili držanja kalupa od 49,05 kN (5000 kg) te pri 190 °C i 180 °C. Uzorci su prešani 6 ili 8 minuta, a potom hlađeni u hidrauličkoj preši Dake pod tlakom. Zatim su uzorci su hlađeni 3 minute.



**Slika 10** Priprema kalupa za prešanje smjese PLA/EXP

**Tablica 1** Naziv ekspandiranih uzoraka te uvjeti pripreme uzoraka

UZORAK	Udio Expancela / mas. %	<i>m</i> (PLA) / g	<i>T</i> <sub>prešanja</sub> / °C	<i>t</i> <sub>prešanja</sub> / min
PLA/EXP 12-5	5	12	190	8
PLA/EXP 12-5a	5	12	190	6
PLA/EXP 16-3	3	16	180	6
PLA/EXP 16-5	5	16	190	8
PLA/EXP 16-5a	5	16	180	6
PLA/EXP 16-5b	5	16	190	6
PLA/EXP 16-7	7	16	180	6
PLA/EXP 18-5	5	18	180	6

### 3.3 Metode karakterizacije

#### 3.3.1 Infracrvena spektroskopija

Primjena spektroskopije u infracrvenom području temelji se na interakciji infracrvenog zračenja s tvarima. Prilikom interakcije infracrvenog zračenja s molekulama dolazi do apsorpcije infracrvenog zračenja specifičnih valnih duljina te energija apsorbiranog zračenja pretvara u vibracijsku energiju kemijskih veza. Rezultati spektroskopije u infracrvenom području prikazuju se infracrvenim spektrom za analizirani uzorak. Infracrveni spektar za analizirani uzorak je grafički prikaz intenziteta apsorpcije infracrvenog zračenja u ovisnosti o

valnoj duljini ili valnom broju zračenja. Iz infracrvenog spektra dobivaju se informacije o prisutnim funkcijskim skupinama. Utjecaj ostatka molekule na karakteristične vrpce funkcijskih skupina nije značajan te se iz infracrvenog spektra mogu dobiti informacije o prisutnim funkcijskim skupinama. Dio infracrvenog spektra u kojem se nalaze vrpce karakteristične za pojedini organski spoj naziva se područje "otiska prsta" te služi za identifikaciju pojedinog spoja.[15]

Instrumenti za spektroskopiju u infracrvenom području s Fourierovim transformacijama te modulom za ATR tehniku omogućuju brzu analizu uzoraka bez posebne pripreme uzoraka. Uzorci se pomoću vijka pričvrste na kristal te se potom pokreće snimanje infracrvenog spektra.



**Slika 11** FTIR spektrometar, Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer s ATR modulom

Uzorci PLA i PLA/EXP karakterizirani su na uređaju Perkin Elmer Spectrum One uz ćeliju za ATR (dijamantni kristal). Karakterizacija je provedena u području snimanja od 650 do 4000  $\text{cm}^{-1}$  uz rezoluciju od 4  $\text{cm}^{-1}$  i četiri ponovljena snimanja.

### **3.3.2 Optička mikroskopija**

Optička mikroskopija provedena je pomoću digitalnog mikroskopa Dino-Lite Pro AM-7013MZT. Ekspandirani uzorci su snimljeni pri povećanju od 50 puta s gornje i donje strane uzorka. Kako bi se istakla pojedina faza na površini uzorka provedeno je jetkanje ekspaniranih uzoraka s kloroformom. Uzorci su uronjeni u petrijevu zdjelicu u kojoj se nalazio kloroform. Nakon 20 min uzorak je izvađen iz petrijeve zdjelice te je površina isprana svježim kloroformom. Uzorci su potom okrenuti te vraćeni u petrijevu zdjelicu. Svaka strana

uzorka jetkana je 20 min. Nakon jetkanja uzorci su ponovo snimljeni pomoću digitalnog mikroskopa pri povećanju 50 puta.

### 3.3.3 Vlačni test

Ispitivanje mehaničkih svojstava materijala najčešće se provodi vlačnim testom pomoću univerzalnog uređaja za mehanička ispitivanja. Na temelju mjerenja deformacije uzorka pod djelovanjem određenog naprezanja dobiva se krivulja naprezanje – istežanje. Iz krivulje naprezanje – istežanje određuje se veličine kojima se opisuju mehanička svojstva materijala (Youngov modul, prekidna čvrstoća, prekidno istežanje, rad loma).

Ekperimentalno određivanje mehaničkih svojstava uzoraka provedeno je na univerzalnom uređaju za mehanička ispitivanja Zwick 1445. Uzorci dobivene prešanjem granula PLA te uzorci ekspaniranog PLA/EXP izrezani su u epruvete širine ca. 1 cm. Epruvete su stavljene u čeljusti kidalice te je mjerenje provedeno pri brzini rastezanja uzoraka  $1 \text{ mm min}^{-1}$  i razmaku čeljusti kidalice 50 mm. Sva mjerenja provedena su pri temperaturi sobnoj temperaturi. Na slici 12 prikazana je mehanička kidalica.



**Slika 12** Mehanička kidalica Zwick

### 3.3.4 Izod test

Određivanje udarne žilavosti pomoću Izod testa temelji se na određivanju energije potrebne za lom vertikalno postavljene epruvete. Mjerenjem otklona bata (*engl.* pendulum) koji udara vertikalno postavljenu epruvetu određuje se energija potrebna za lom epruvete. Na sredini epruvete zarezuje se zarez V oblika, kojim se usmjerava rast pukotine. Osim zarezanih epruveta Izod test može se provoditi i na ne zarezanim epruvetama. Udarne žilavost materijala izračunata je prema jednadžbi [16]:

$$a_{iN} = \frac{E_c}{h \cdot b} \times 10^3 \quad (1)$$

$a_{iN}$  – udarna žilavost, kJ m<sup>-2</sup>

$E_c$  – energija koju apsorbira ispitni uzorak, J

$h$  – debljina ispitnog uzorka, mm

$b$  – širina ispitnog uzorka, mm

Izod test je proveden na uređaju Zwick uz bat udarne energije od 0,5 J. Dimenzije analiziranih epruveta su 6 cm × 1 cm, a na sredini epruvete napravljen je zarez u V obliku. Zarez na epruveti napravljen je pomoću skalpela pri čemu je dubina zareza otprilike 2 mm. Izod test proveden je na pet epruveta svakog uzorka.

### 3.3.5 Viskozimetrijska mjerenja

Određivanje viskoznosti otopina pomoću viskozimetra (npr. Cannon-Fenske, Ubbelohde) se temelji na mjerenju vremena potrebnog za protjecanje određenog volumena otopine kroz kapilaru viskozimetra.[17] Mjerenjem vremena protjecanja otapala  $t_0$  i vremena protjecanja otopine  $t$  je moguće izračunati relativnu viskoznost  $\eta_r$ , uz uvjet da se gustoća otopine  $\rho$  vrlo malo razlikuje od gustoće čistog otapala  $\rho_0$ . U tom slučaju relativna viskoznost izračunava se prema sljedećem izrazu:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{C \cdot \rho \cdot t}{C \cdot \rho_0 \cdot t_0} = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

$\eta$  – viskoznost otopine, Pa s

$\eta_0$  – viskoznost otapala, Pa s

$C$  – konstanta viskozimetra, m<sup>2</sup> s<sup>-2</sup>

$\rho$  – gustoća otopine, kg m<sup>-3</sup>

$\rho_0$  – gustoća otapala,  $\text{kg m}^{-3}$

$t$  – vrijeme protjecanja otopine, s

$t_0$  – vrijeme protjecanja otapala, s

Viskoznost polimernih otopina Expancela je određivana kako bi se odredila topivost Expancela u pojedinom otapalu. Određen volumen otapala (20,0 ml) trbušastom pipetom je otpipetiran u bočicu. U svaku bočicu je dodana odvagana količina Expancela (0,100 g). Tako pripremljeni uzorci su potom zagrijani u uljnoj kupelji na 36,2 °C. Nakon 24 h uzorci su izvađeni iz kupelji te su potom profiltrirani pomoću filtra s veličinom pora od 20  $\mu\text{m}$ . Viskoznost uzoraka je određivana pomoću Cannon-Fenske viskozimetra volumena 50 ml pri temperaturi od 40 °C. Viskoznost otopine Expancela u DMSO-u je određena u viskozimetru volumena 150 ml. Konstanta viskozimetra volumena 50 ml iznosi 0,004323  $\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$ , dok konstanta viskozimetra volumena 150 ml iznosi 0,037857  $\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$ . Prilikom mjerenja viskozimetar je bio uronjen u kupelj zagrijanu na 40 °C. Nakon ulijevanja uzoraka u viskozimetar uzorci su 10 minuta kondicionirani. Svako mjerenje ponovljeno je najmanje 3 puta.

### 3.3.6 Bubrenje PLA i PLA/EXP

Bubrenje uzoraka PLA je provedeno u nizu otapala: benzen, toluen, ksilen, tetrahidrofuran (THF), kloroform, aceton, dimetilformamid (DMF), dimetilsulfoksid (DMSO). Stupanj bubrenja uzoraka PLA određen je gravimetrijskom metodom. U bočice je otpipetirano 20,00 ml otapala. Potom su uzorci PLA dimenzija 1 cm  $\times$  1 cm  $\times$  0,83 cm izvagani te stavljeni u bočice. Bubrenje je provedeno pri temperaturi od 36,6 °C u trajanju od 24 h. Nakon 24 h uzorci su izvađeni iz otapala te je višak otapala uklonjen pomoću papirnog ubrusa. Nakon uklanjanja viška otapala uzorci PLA vagani su na analitičkoj vagi.

Stupanj bubrenja  $\alpha$  za uzorke PLA određen je prema jednadžbi [18]:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \% \quad (3)$$

$\alpha$  – stupanj bubrenja, %

$m$  – masa nabubrenog polimera, g

$m_0$  – masa nenabubrenog polimera, g

Bubrenje uzoraka PLA/EXP provedeno je na isti način kao i uzoraka PLA. Bubrenje PLA/EXP uzoraka je provedeno pri temperaturi 36,2 °C, dok su dimenzije uzoraka PLA/EXP 1 cm × 1 cm × 1 cm. Stupanj bubrenja ekspandiranih uzoraka izračunat je prema jednadžbi:

$$\alpha' = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100 \% \quad (4)$$

$\alpha'$  – stupanj bubrenja ekspandiranih uzoraka, %

$m_s$  – masa nabubrenog ekspandiranog uzorka, g

$m_d$  – masa ekspandiranog uzorka nakon sušenja, g

Gubitak mase ekspandiranih uzoraka nakon bubrenja određen je prema jednadžbi:

$$m(\text{gubitak}) = \frac{m_p - m_d}{m_p} \times 100 \% \quad (5)$$

$m(\text{gubitak})$  – gubitak mase nakon bubrenja ekspandiranih uzoraka, %

$m_p$  – početna masa ekspandiranog uzorka, g

$m_d$  – masa ekspandiranog uzorka nakon sušenja, g



## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1 Priprema PLA/EXP uzoraka

Ekspandiranje PLA provedeno je pomoću komercijalnog ekspandirajućeg agensa Expancela. Prvi pokusi ekspandiranja uzoraka provedeni su najprije na 190 °C, a potom su optimirani temperatura i vrijeme prešanja. Preliminarnim pokusima određena je početna količina punjenja kalupa. Na temelju toga pripravljeni su uzorci s 12, 16 i 18 g PLA kako bi se ispitao utjecaj punjenja kalupa na strukturu i svojstva ekspandiranog materijala. Nadalje, promjenom udjela Expancela u smjesi PLA/EXP u rasponu od 0,5 mas % do 7 mas % ispitivan je utjecaj udjela Expancela na ispunjenost kalupa. Daljnjom karakterizacijom dobivenih uzoraka ispitan je utjecaj udjela Expancela na strukturu i svojstva dobivenog ekspandiranog materijala.

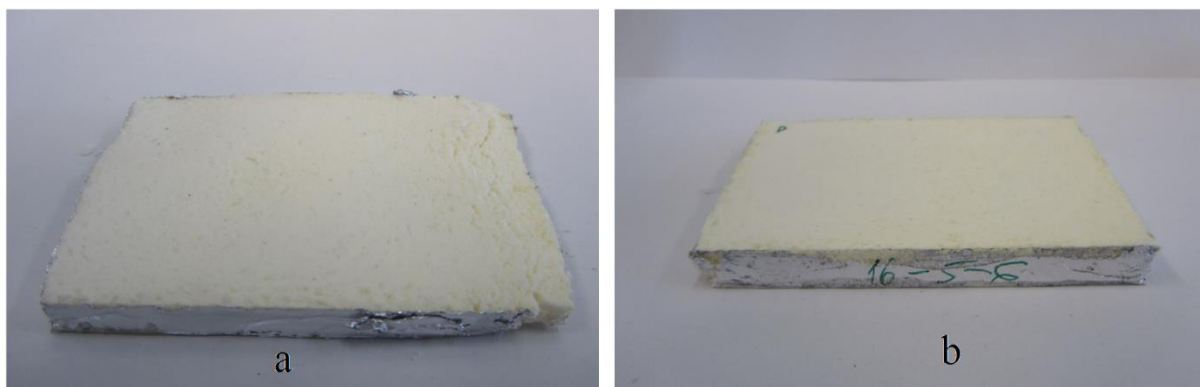
Najprije je provedeno prešanje smjese PLA i Expancela s udjelom Expancela od 0,5 mas % pri čemu je kalup punjen s 12 i 16 g PLA. Uzorci dobiveni prešanjem prikazani su na slici 13. Uspješnost ekspandiranja uzoraka procjenjivana je na temelju jednolike ispunjenosti kalupa.



**Slika 13** Ekspandirani uzorak s 0,5 mas % Expancela pri punjenju kalupa s 12 g PLA (a) i sa 16 g PLA (b)

Dodatkom 0,5 mas % Expancela ne dolazi do zadovoljavajućeg ekspandiranja i popunjavanja kalupa (slika 13). Kod uzoraka s 0,5 mas % Expancela je vidljivo da se većina PLA nalazi na dnu uzorka dok na vrhu uzorka nastaje slabo ekspandirani sloj. S obzirom na to da kod minimalne količine Expancela u ispitivanom rasponu nije postignut zadovoljavajući stupanj ekspanzije, udio Expancela povećan je na 5 mas %. Uzorci dobiveni prešanjem smjese s 5 mas % Expancela pri punjenju kalupa s 12 g PLA (PLA/EXP 12-5) i 16 g (PLA/EXP 16-5a) PLA prikazani su na slici xxx.

Jednoliko ispunjenje kalupa postignuto je kod uzorka PLA/EXP 16-5a. Sa slike 14 je vidljivo da na rubovima uzorka PLA/EXP 12-5 ne dolazi do potpunog popunjavanja kalupa.



Slika 14 Ekspandirani uzorak PLA/EXP 12-5 (a) i PLA/EXP 16-5a (b)

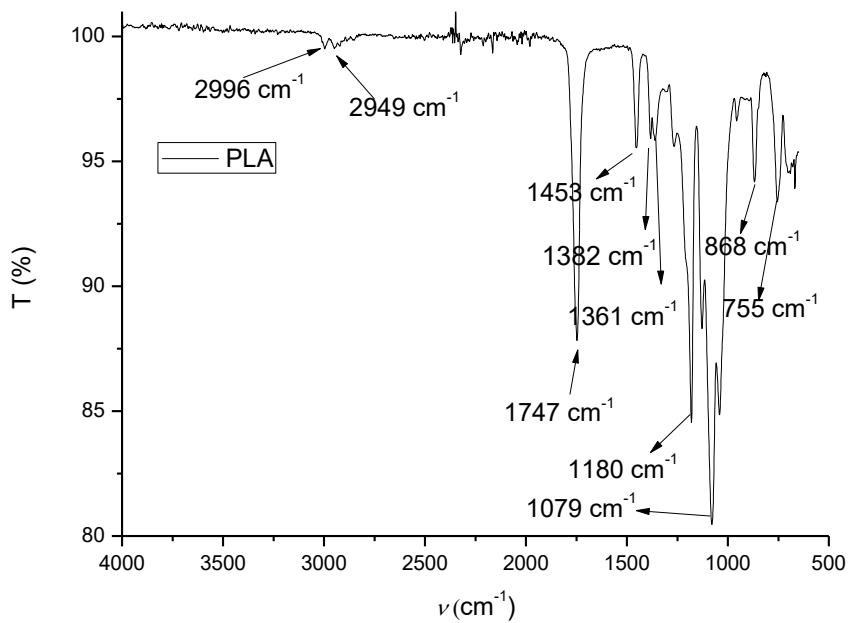
Daljnjom optimizacijom udjela Expancela pripremljeni su uzorci s 3 mas % i 7 mas % Expancela pri punjenju kalupa sa 16 g PLA. Kod navedenih uzoraka ispunjenost kalupa bila je zadovoljavajuća te su uzorci dalje karakterizirani. Smanjenjem udjela Expancela na 2,5 mas % pri punjenju kalupa s 12 i 16 g PLA nije postignuto jednoliko popunjavanje kalupa te uzorci nisu karakterizirani u daljnjem istraživanju. Kalup je jednoliko ispunjen i prilikom povećanja punjenja kalupa s 16 g PLA na 18 g PLA.

## 4.2 Ispitivanje homogenosti površine uzoraka

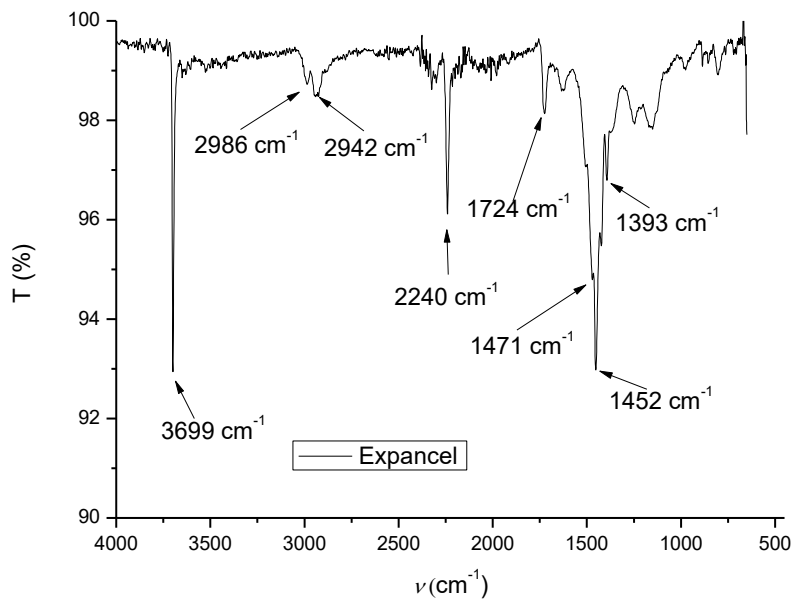
### 4.2.1 Infracrvena spektroskopija

Infracrvenom spektroskopijom ispitivana je homogenost površine ekspandiranih uzoraka. Infracrvenih spektri snimljeni su na gornjoj i donjoj površini ekspandiranih uzoraka, a potom su spektri uspoređeni. Rezultati infracrvene spektroskopije za ekspandirane uzorke prikazani su na slikama od 15 do 22. Za usporedbu su snimljeni i infracrveni spektri čistog PLA te Expancela, a rezultati su prikazani na slici 15 i slici 16.

Na infracrvenom spektru čistog PLA, vrpce oko  $2996\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijama -CH skupine. Kod nižih valnih brojeva ističe se vrpca na  $1747\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara vibracijama karbonilne skupine (C=O). Vrpca na  $1453\text{ cm}^{-1}$  i vrpca na  $1361\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju asimetričnim i simetričnim vibracijama -CH<sub>3</sub> skupine. Kod nižih valnih brojeva nalaze se vrpce povezane s vibracijama esterske veze ( asimetrične vibracije –  $1180\text{ cm}^{-1}$  O-C-CO i  $1079\text{ cm}^{-1}$  C-CO-O,  $868\text{ cm}^{-1}$  O-C-C).[19, 20]



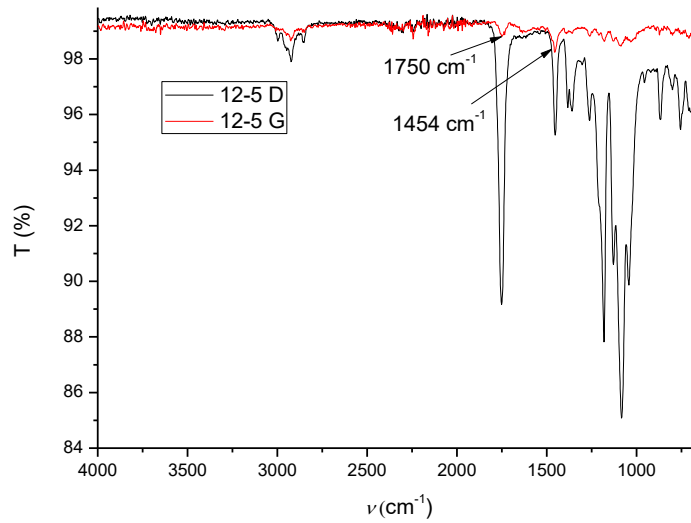
**Slika 15** Infracrveni spektar čistog PLA



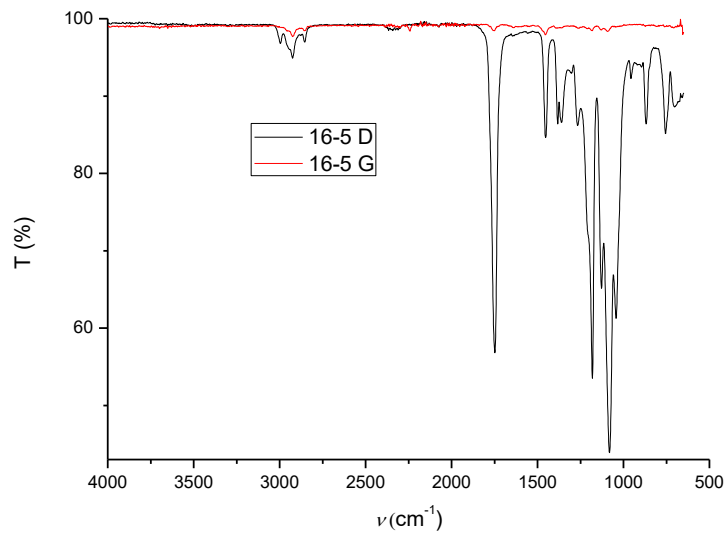
**Slika 16** Infracrveni spektar Expancela

Kod najviše valne duljine na infracrvenom spektru Expancela je vidljiva vrpca na  $3699\text{ cm}^{-1}$  koja vjerojatno odgovara vibracijama OH skupine u nekom anorganskom mineralu kao što je na primjer talk. Jednako kao i kod PLA na oko  $2986\text{ cm}^{-1}$  nalaze se vrpce koje odgovaraju vibracijama  $\text{-CH}$  skupine. Na  $2240\text{ cm}^{-1}$  javlja se vrpca koja odgovara vibracijama nitrilne skupine ( $\text{-C}\equiv\text{N}$ ), dok se na  $1724\text{ cm}^{-1}$  javlja vrpca koja odgovara vibracijama  $\text{C=O}$  skupine. S obzirom na to da je Expancel kopolimer nekog nitrilnog monomera (npr. akrilonitrila) te nekog akrilatnog monomera (npr. metil metakrilata) očekivana je pojava ovih vrpca. Vrpce kod valnih brojeva  $1452\text{ cm}^{-1}$  i  $1393\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijama  $\text{-CH}_3$ . [19,21,22]

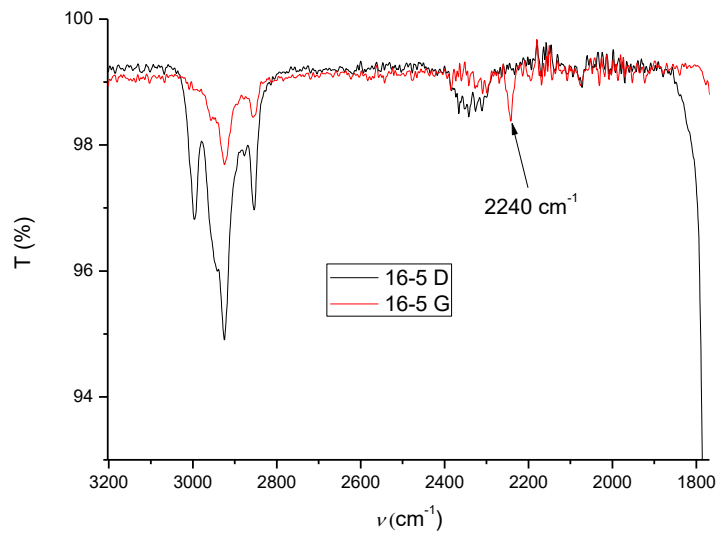
Prilikom prešanja, smjesa usitnjenih granula PLA i Expancela nalazi se na dnu kalupa te s obzirom na to moglo se pretpostaviti da se na donjoj strani uzorka nalazi sloj čistog PLA kao posljedica toka taline prema dnu kalupa zbog djelovanja gravitacije. Nadalje, na gornjoj površini uzorka očekivana je jednolika raspodijeljenost Expancela i PLA. Infracrveni spektri uzorka PLA/EPX 12-5 i uzorka PLA/EXP 16-5 snimljeni s gornje i donje strane se razlikuju (slika 17, slika 18). Infracrveni spektar snimljen s donje strane uzorka PLA/EXP12-5 i uzorka PLA/EXP 16-5 poklapa se s infracrvenim spektrom čistog PLA, a što je vidljivo na slici 20. Za razliku od infracrvenih spektara donje strane navedenih uzoraka, infracrveni spektri gornje strane uzoraka ne poklapaju se sa spektrom čistog PLA. Kod tih spektara vidljiva je vrpca na  $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara vibraciji  $\text{C=O}$  skupine, vrpca na  $\sim 1454\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara asimetričnoj vibraciji  $\text{-CH}_3$  skupine te vrpce na području oko  $3000\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibraciji  $\text{-CH}$  skupine. Osim toga, na infracrvenom spektru uzorka PLA/EXP 16-5 vidljiva je i vrpca na  $2240\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara vibraciji nitrilne skupine ( $\text{-C}\equiv\text{N}$ ) (slika 19).



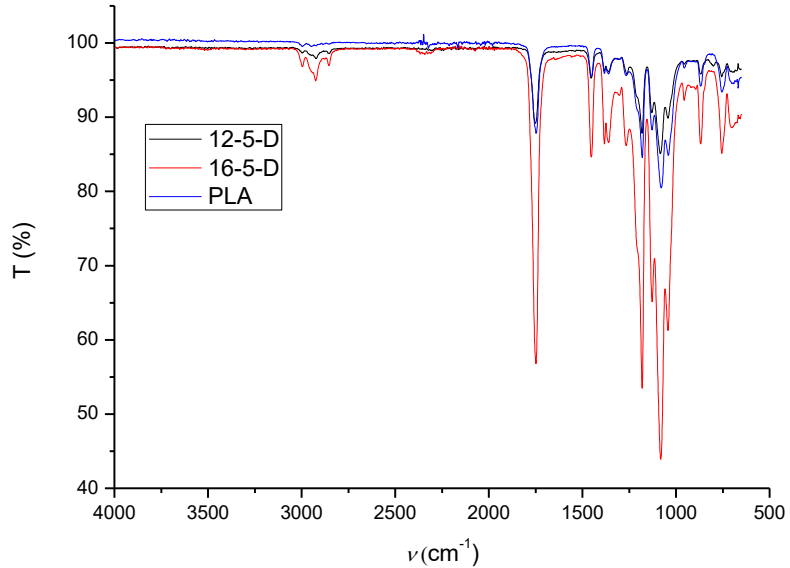
**Slika 17** Usporedba infracrvenih spektara uzorka PLA/EXP 12-5 snimljenih s donje i gornje strane



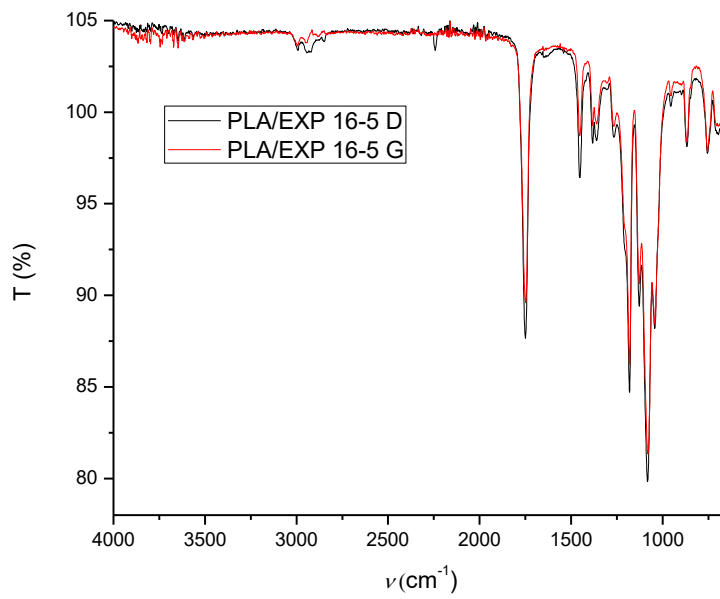
**Slika 18** Usporedba infracrvenih spektara uzorka PLA/EXP 16-5 snimljenih s donje i gornje strane



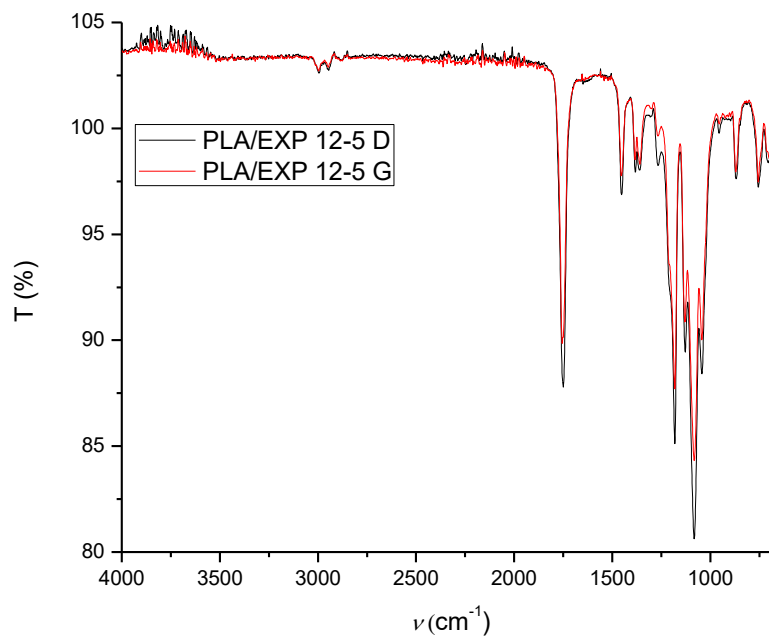
**Slika 19** Usporedba infracrvenih spektara uzorka PLA/EXP 16-5 snimljenih s donje i gornje strane



**Slika 20** Usporedba infracrvenog spektara uzorka PLA/EXP 12-5, PLA/EXP 16-5 snimljenih s donje strane s infracrvenim spektrom čistog PLA



**Slika 21** Infracrveni spektar uzorak PLA/EXP 16-5 koji je ponovo prešan



**Slika 22** Infracrveni spektar uzorak PLA/EXP 12-5 koji je ponovo prešan

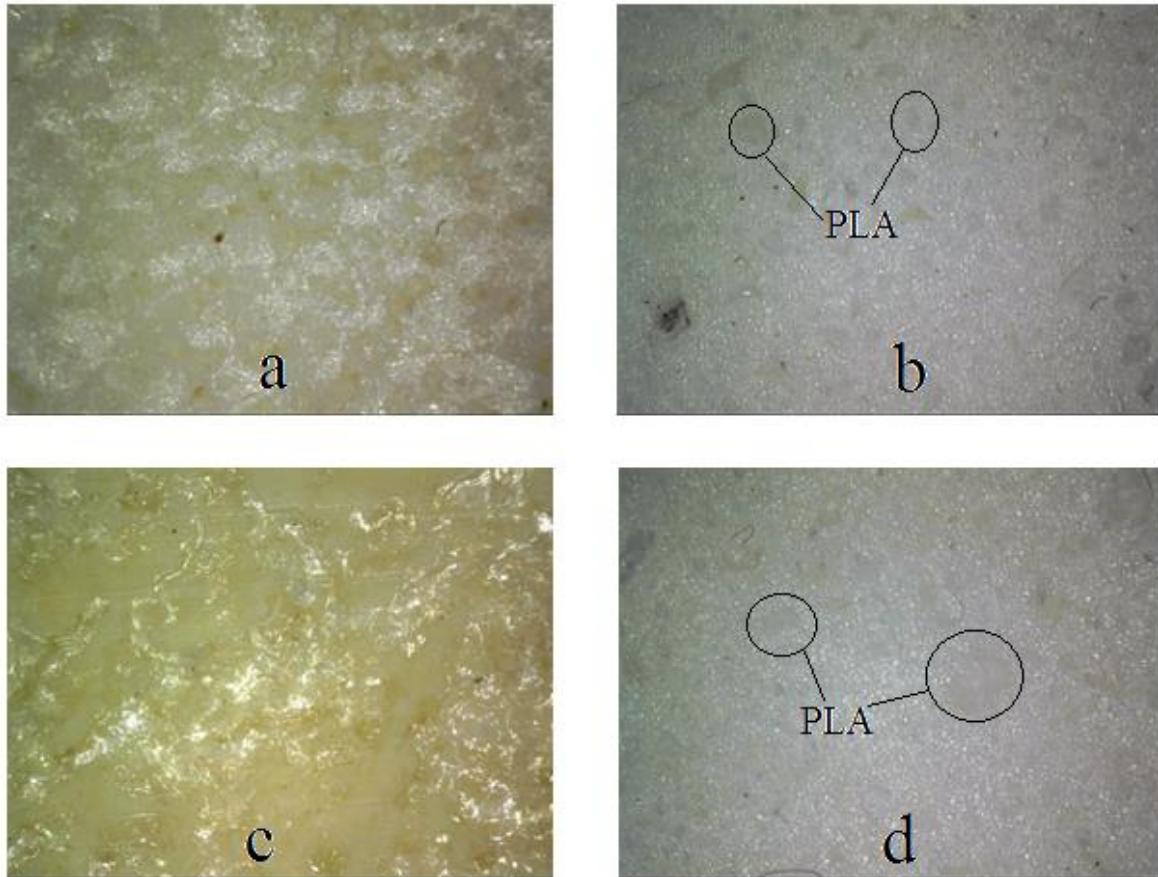
Ponovljenim prešanjem uzoraka PLA/EXP 12-5 i PLA/EXP 16-5 sloj s gornje i donje strane je jednak i odgovara čistom PLA, što potvrđuje infracrveni spektar (slika xx). Na taj način potvrđena je dobra kvaliteta priređenih ekspanziranih profila odnosno njihova ujednačenost po presjeku. Uzorci PLA/EXP 12-5 i PLA/EXP 16-5 kod kojih je postignut sloj PLA s obje strane daljnje su karakterizirani.

Infracrveni spektri snimljeni s obje strane uzoraka PLA/EXP 12-5 i PLA/EXP 16-5 ukazuju na razliku u sastavu gornje strane uzorka te donje strane uzorka. Iz infracrvenih spektara može se pretpostaviti da na donjoj strani uzorka uglavnom prevladava PLA.

#### **4.2.2 Optička miroskopija**

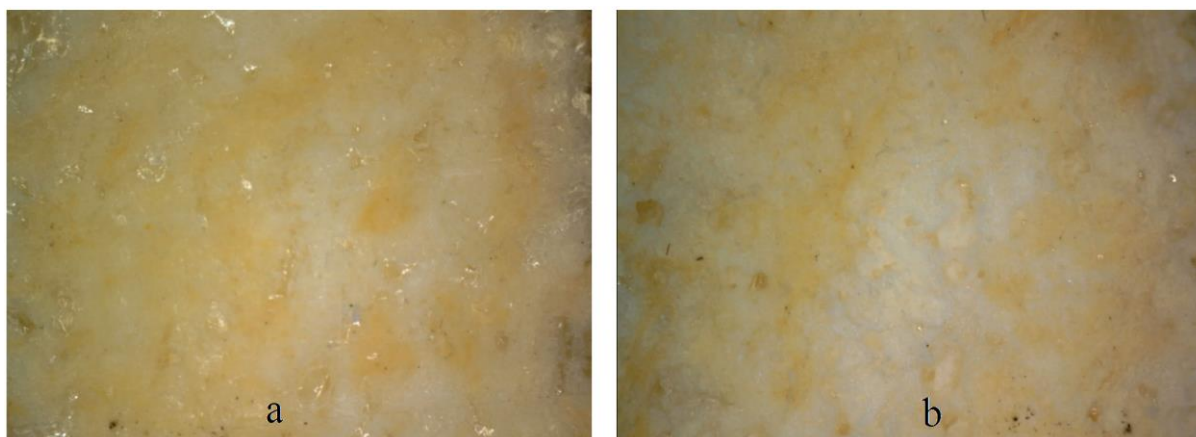
Uz infracrvenu spektroskopiju, homogenost površine je istraživana pomoću optičkog mikroskopa. Rezultati optičke mikroskopije su prikazani na slici 23. Iako je pomoću infracrvene spektroskopije utvrđeno da se na gornjoj i donjoj površini nalazi sloj PLA, sa slike 23 je vidljivo da se gornja i donja površina razlikuju. Iz rezultata je vidljivo da su s obje strane uzorka prisutne dvije faze. Donja površina uzorka PLA/EXP 16-5 sjajna je te blijedo žute boje, dok je gornja površina bijela te se na njoj nalaze homogeno rasprostranjena tamnija područja. Na temelju rezultata infracrvene spektroskopije može se pretpostaviti da je sjajni sloj s donje strane uzorka sastavljen od PLA. S gornje strane uzorka tamnija područja vjerojatno su sastavljena od PLA te okružena mikro sferama Expancela (slika 23 (d))



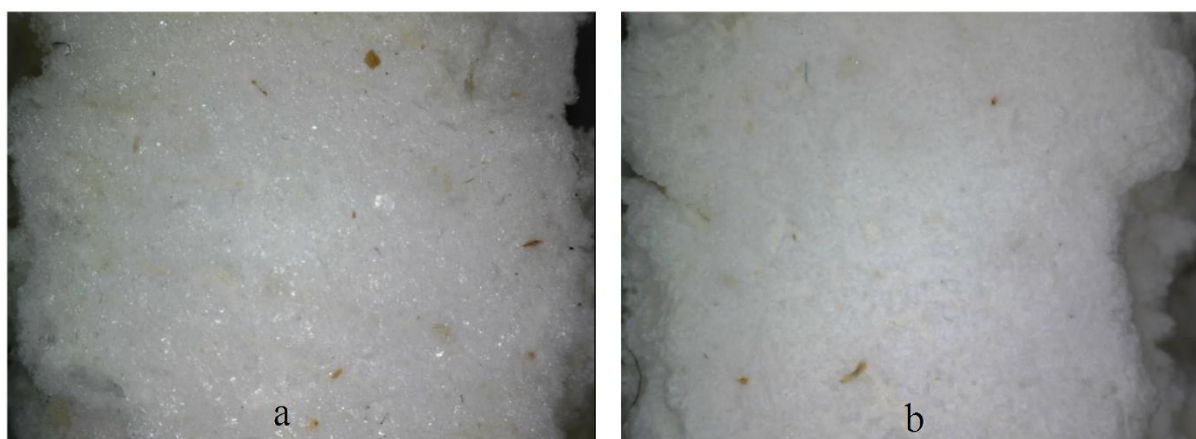


**Slika 23** Površina uzoraka PLA/EXP 12-5-D (a), PLA/EXP 12-5-G (b), PLA/EXP 16-5-D (c), PLA/EXP 16-5-G (d)

Kako bi se istakla pojedina faza na površini ekspanziranih uzoraka, uzorci su jetkani pomoću kloroforma jer je PLA topiv u kloroformu, dok je Expancel netopiv. Površina uzorka PLA/EXP 16-5 prije te nakon jetkanja prikazana je na slici 24 i slici 25. Sa slike 24 vidljivo je da se jetkanjem kloroformom uklanja sjajni sloj s donje površine uzorka. Na temelju toga može se zaključiti da je sloj sastavljen od PLA jer je PLA topiv u kloroformu dok Expancel nije. Nakon otapanja površinskog sloja na donjoj površini, žute mrlje koje se pripisuju termičkoj degradaciji jedne od komponenata, zaostale su na površini uzorka. Može se pretpostaviti da su žute mrlje posljedica termičke degradacije Expancela s obzirom na to da se PLA otopio.[21] Gornja strana uzorka PLA/EXP 16-5 nije se bitno promijenila nakon jetkanja kloroformom (slika 25), što ukazuje na to da se s gornje strane nalazi više Expancela u odnosu na donju stranu.



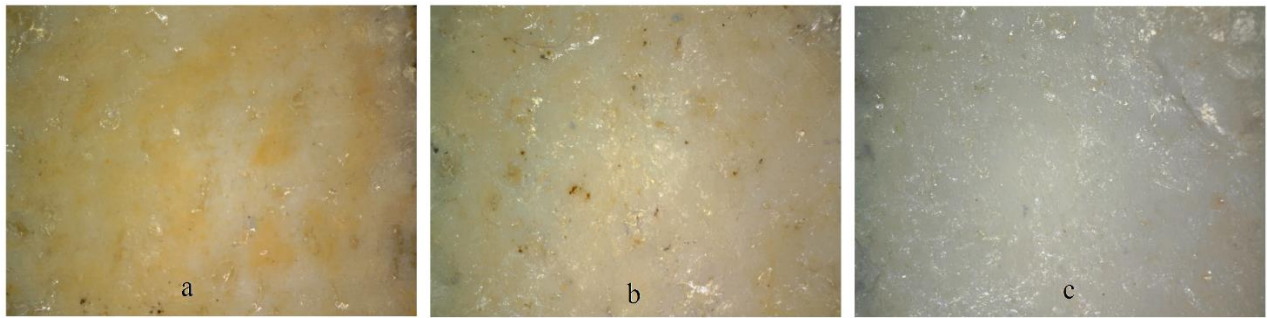
**Slika 24** Prikaz gornje površine uzorka PLA/EXP 16-5 prije jetkanja kloroformom (a) te nakon jetkanja (b)



**Slika 25** Prikaz donje površine uzorka PLA/EXP 16-5 prije jetkanja kloroformom (a) te nakon jetkanja (b)

### 4.3 Optimizacija parametara prešanja

Na uzorcima prešanim na 190 °C uočene su žute mrlje koje upućuju na degradaciju uzroka prilikom prešanja (slika 26). Kako bi se izbjegla degradacija uzorka prilikom prešanja optimirana je temperatura i vrijeme prešanja. Najprije je skraćeno vrijeme prešanja te se time skratilo vrijeme izlaganja uzorka visokoj temperaturi. Nakon toga smanjena je temperatura prešanja s 190 °C na 180 °C. Na slici 26 prikazane su površine uzorka prešanih na 190 °C (PLA/EXP 16-5, PLA/EXP 16-5b) i uzorka prešanog na 180 °C (PLA/EXP 16-5a).



**Slika 26** Prikaz donje površine uzorka PLA/EXP 16-5 prešanog na 190 °C u vremenu 8 minuta (a), uzorka PLA/EXP 16-5 prešanog na 190 °C u vremenu 6 minuta (b) te uzorka PLA/EXP 16-5 prešanog na 180 °C u vremenu 6 minuta (c)

Skraćivanjem vremena prešanja s 8 minuta na 6 minuta, degradacija uzorka se smanjila, a na što nam ukazuje manja prisutnost žutih mrlja na površini uzorka PLA/EXP 16-5b u odnosu na uzorak PLA/EXP 16-5 (slika 26). Iako je skraćeno vrijeme prešanja kod uzorka PLA/EXP 16-5b ispunjenost kalupa se nije promijenila. Smanjenjem temperature prešanja žute mrlje nisu vidljive na površini uzorka PLA/EXP 16-5a prešanog na 180 °C, a što ukazuje na daljnje smanjenje degradacije uzorka prilikom prešanja.

Prema patentnoj literaturi Expancel je kopolimer akrilonitrila s nekim od akrilatnih monomera pri čemu je udio akrilonitrila veći od 92 mas %.[12] Istraživanja toplinske stabilnosti PAN-a pokazala su da se boja ispitivanih uzoraka mijenja od svjetlo žute, preko tamno smeđe do crne boje prilikom zagrijavanja PAN vlakana u atmosferi kisika.[21] Na temelju toga može se pretpostaviti da su žute mrlje nastaju degradacijom Expancela. Osim toga, u prethodnom poglavlju vidljivo je da nakon jetkanja površine uzorka žute mrlje ostaju na površini, a što također upućuje na degradaciju Expancela, a ne PLA.

Smanjivanjem temperature prešanja te vremena prešanja uspješno je spriječena degradacija Expancela prilikom prešanja, a što je vidljivo na slici 26.

## 4.4 Bubrenje

### 4.4.1 Bubrenje PLA

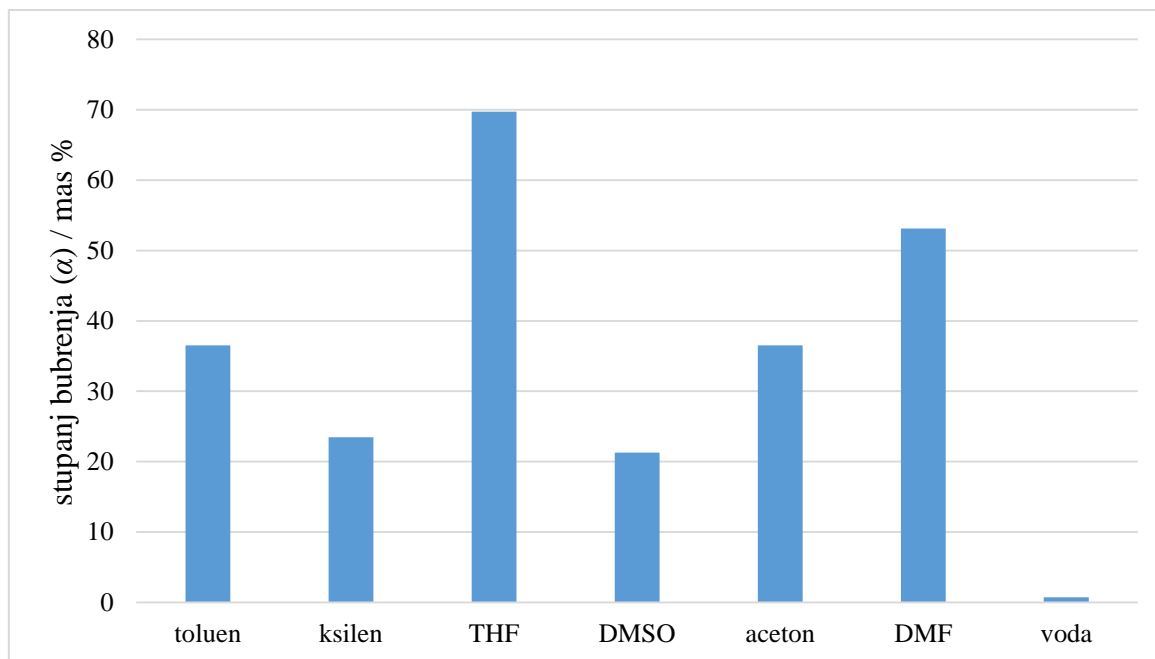
Bubrenje čistog PLA provedeno je u različitim otapalima pri čemu je stupanj bubrenja određen gravimetrijski. Pomoću stupnja bubrenja uspoređeno je ponašanje čistog PLA te ekspaniranog PLA u prisutnosti otapala. Vrijednosti stupnja bubrenja prikazani su u tablici 2, a grafički su prikazani na slici 27. Na temelju bubrenja utvrđeno je da se čisti PLA otapa u

kloroformu i benzenu. Literaturni podaci pokazuju da se čisti PLA otapa i u tetrahidrofuranu (THF) te u acetonu.[23] Za razliku od literaturnih podataka, u ovom radu je utvrđeno da uzorak PLA ograničeno bubri u acetonu i THF-u.[23] Kod uzorka čistog PLA bubrenog u THF-u zabilježeno je smanjenje mase uzorka za 37,4 mas %, ali uzorak se nije u potpunosti otopio kao u slučaju benzena i kloroforma. Na temelju preostalog dijela uzorka određen je stupanj bubrenja koji je prikazan u tablici 2. Smanjenje mase uzorka još je zabilježeno kod uzorka PLA bubrenog u DMF-u (0,62 mas %). Gubitak mase uzorka bubrenog u DMF-u vjerojatno je posljedica rukovanja uzorkom nakon sušenja. S obzirom na to da je površina uzorak ispucala nakon bubrenja tijekom rukovanja uzorkom dio uzorka se vjerojatno otkinuo.

**Tablica 2** Prikaz vrijednosti stupnja bubrenja  $\alpha$  za čisti PLA u različitim otapalima

otapalo	$m$ (početna) / g	$m$ (nakon bubrenja) / g	$\alpha$ (mas %)
benzen	0,1012	PLA otopljen	
toluen	0,0991	0,1353	36,53
ksilen	0,1023	0,1263	23,46
THF	0,0657*	0,1115	69,71
DMSO	0,0977	0,1185	21,29
kloroform	0,1007	PLA otopljen	
aceton	0,0978	0,1335	36,50
DMF	0,0975	0,1493	53,13
voda	0,0953	0,0960	0,73

\*za izračunavanje stupnja bubrenja korištena je masa uzorka nakon sušenja ( $m_d$ )



**Slika 27** Grafički prikaz stupnja bubrenja ( $\alpha$ ) za PLA u navedenim otapalima

**Tablica 3** Vrijednosti Hildebrandova parametra topljivosti za pojedino otapalo [24]

Otapalo	$\delta / \text{cal}^{-1/2} \text{cm}^{-3/2}$
ksilen	8,85
toluen	8,91
benzen	9,15
kloroform	9,21
THF	9,52
aceton	9,77
DMF	12,14
DMSO	12,93
voda	23,5

U tablici 3 navedene su vrijednosti Hildebrandova parametra topljivosti za pojedina otapala. Općenito vrijedi da je polimer topljiv u otapalu čiji je Hildebrandov parametar topljivosti vrlo blizak ili jednak Hildebrandovu parametru topljivosti polimera.[25] Hildebrandov parametar topljivosti za PLA otprilike iznosi  $9,3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ . [26] Parametar topljivosti PLA neznatno se



razlikuje od parametra topljivosti benzena i kloroforma u kojima je PLA topiv. Povećanjem razlike između vrijednosti parametra topljivosti PLA i otapala u kojem je bubren PLA smanjuje se stupanj bubrenja. Stupanj bubrenja PLA bubrenog u toluenu veći je u odnosu na stupanj bubrenja uzorka PLA bubrenog u ksilenu, a što je u skladu s razlikom Hildebrandovih parametara topljivosti otapala i polimera. Nadalje, stupanj bubrenja smanjuje se u nizu THF, aceton, DMSO, voda jer se u tome nizu povećava razlika između parametra topljivosti otapala i polimera. U usporedbi s ostalim otapalima, uzorak bubren u DMF-u razlikuje se od navedenog modela te je stupanj bubrenja uzorka veći u odnosu na stupanj bubrenja uzorka bubrenog u acetonu premda je razlika parametra topljivosti DMF-a i PLA veća. Hildebrandov parametar topljivosti jednokomponentni je parametar topljivosti kojim se ne uzima u obzir doprinos polarnih interakcija te stvaranja vodikovih veza.[25] S obzirom na navedeno moguće je da se parametar topljivosti polimera i otapala znatno razlikuju, a da pri tome polimer značajno bubri u tom otapalu.



**Slika 28** Usporedba prozirnosti uzorka prije te nakon bubrenja: a) uzorka koji nije bubren b) voda c) toluen d) ksilen



**Slika 29** Prikaz prozirnosti uzorka bubrenih u sljedećim otapalima: a) THF b) aceton c) DMSO d) DMF

Nakon bubrenja uočeno je da se prozirnost bubrenih uzorka u različitim otapalima promijenila, a što je vidljivo na slici 28 i slici 29. Sato i suradnici [23] također su utvrdili da

se prozirnost uzoraka PLA promijenila nakon bubrenja u različitim otapalima. Autori su utvrdili da smanjenje prozirnosti uzoraka PLA ovisi o stupnju bubrenja. Najveće zamućenje uzorka zabilježeno je kod uzorka s velikim stupnjem bubrenja. Nadalje, Sato i suradnici [23] utvrdili su da je zamućenje uzoraka posljedica kristalizacije potpomognute otapalom (*engl. solvent induced crystallization*). Izlaganjem polimera otapalu, molekule otapala prodiru u polimer te polimer bubri. U nabubrenom stanju, pokretljivost polimernih molekula se povećava zbog plastificirajućeg djelovanja otapala. Veća pokretljivost polimernih molekula omogućuje kristalizaciju amorfnih polimernih uzoraka čak i na sobnoj temperaturi.[26] Na temelju dosadašnjih istraživanja utvrđeno je da se kristalizacija PLA inducira različitim otapalima, kao na primjer aceton, THF, toluen, ksilen, etil acetat, DMF i drugim.[27]

Naga i suradnici [28] utvrdili su da se kristalnost PLA povećala s 2,1 % na 43,4 % nakon izlaganja uzorka acetonu u vremenu od 10 minuta. Osim toga, autori su utvrdili da se stupanj kristalnosti PLA mijenja ovisno o 'dobroti' otapala te vremenu izlaganja uzorka otapalu. Kod otapala s vrijednosti Hildebrandova parametra topljivosti bliskoj vrijednosti Hildebrandova parametra topljivosti PLA postignut je veći stupanj kristalnosti. U literaturi je također utvrđeno da djelovanjem acetona na PLA nastaju porozne strukture kao posljedica kristalizacije potpomognute otapalom.[29]

Prozirnost uzorka bubrenog u ksilenu nešto je veća u odnosu na prozirnost uzorka bubrenog na u toluenu što je u skladu s stupnjem bubrenja te razlikom Hildebrandovih parametara topljivosti otapala i polimera. Za razliku od navedenog, prozirnost uzorka bubrenog u THF-u veća je u odnosu na prozirnost uzorka bubrenog acetonu i DMF-u iako je stupanj bubrenja uzorka bubrenog u THF-u veći u odnosu na navedena dva uzorka. Takva razlika u prozirnosti vjerojatno je posljedica porozne strukture uzorka bubrenog u acetonu i DMF-u koja dodatno doprinosi raspršenju svjetlosti te smanjenju prozirnosti. Smanjenje prozirnosti uočeno je i kod uzorka bubrenog u vodi iako je stupanj bubrenja uzorka vrlo mali.

#### 4.4.2 Viskoznost polimernih otopina Expancela

Viskoznost polimernih otopina Expancela mjerena je kako bi se odredila topivost Expancela u pojedinom otapalu. Topivost Expancela potrebno je poznavati kako bi se mogao procijeniti utjecaj otapala na ekspanzirani PLA/EXP. Mjerenjem vremena protjecanja otapala i otopine kroz kapilaru Cannon – Fenske viskozimetra određena je relativna viskoznost  $\eta_r$  te su vrijednosti relativne viskoznosti i vremena protjecanja otapala i otopine prikazani u tablici 4. Relativna viskoznost omjer je viskoznosti otopine i čistog otapala. U slučaju da je Expancel ne topiv u pojedinom otapalu očekuje se da će vrijednost relativne viskoznosti biti jednaka jedinici. Relativna viskoznost otapala u nizu od benzena do vode neznatno se razlikuje od jedinice što ukazuje na netopivost Expancela u tim otapalima. Iz tablice 4 je vidljivo da je jedina znatna promjena relativne viskoznosti zabilježena kod DMF-a. Prema tome, može se zaključiti da je Expancel topiv u DMF-u.

**Tablica 4** Vrijednosti vremena protjecanja otapala i otopine polimera kroz kapilaru viskozimetra te vrijednost relativne viskoznosti

Otapalo	<i>t / s</i>		$\eta_r$
	Otapalo	Otapalo + Expancel	
benzen	148,03	148,91	1,01
ksilen	155,64	155,6	1,00
toluen	142,34	141,43	0,99
kloroform	84,9	83,95	0,99
aceton	89,66	89,76	1,00
THF	120,64	119,69	0,99
DMSO	389,21	46,94	1,06
voda	173,58	174,63	1,01
DMF	187,79	216,33	1,15

Za razliku od ostalih uzoraka za određivanje relativne viskoznosti uzorka otapanog u DMSO, najprije su izračunate viskoznosti otapala, a potom i otopine. Na temelju viskoznosti otopine i otapala određena je relativna viskoznost za uzorak Expancela otapanog u DMSO-u. Viskoznost DMSO iznosi 1,818 mPa s, dok viskoznost otopine Expancela u DMSO-u iznosi 1,920 mPa s. Relativna viskoznost otopine Expancela u DMSO-u je  $\eta_r = 1,06$  što ukazuje da je Expancel topiv u DMSO-u.



#### 4.4.3 Bubrenje PLA/EXP

Pripremljeni ekspanzirani uzorci bubreni su u različitim otapalima kako bi se istražio utjecaj otapala na ponašanje ekspanziranog PLA materijala. Rezultati bubrenja prikazani su u tablici 5 i tablici 6. Zbog poteškoća u pripravi uzoraka ujednačenih dimenzija iz ekspanziranog PLA s 3 mas % Expancela, za ispitivanja su uzeti uzorci sa 5 i 7 mas % ekspanzirajućeg agensa. Na slici 30 i slici 31 grafički je prikazan stupanj bubrenja  $\alpha$  za uzorak PLA/EXP 16-5a i uzorak PLA/EXP 16-7.

**Tablica 5** Prikaz vrijednosti stupnja bubrenja  $\alpha$  za uzorak PLA/EXP 16-5a u navedenim otapalima

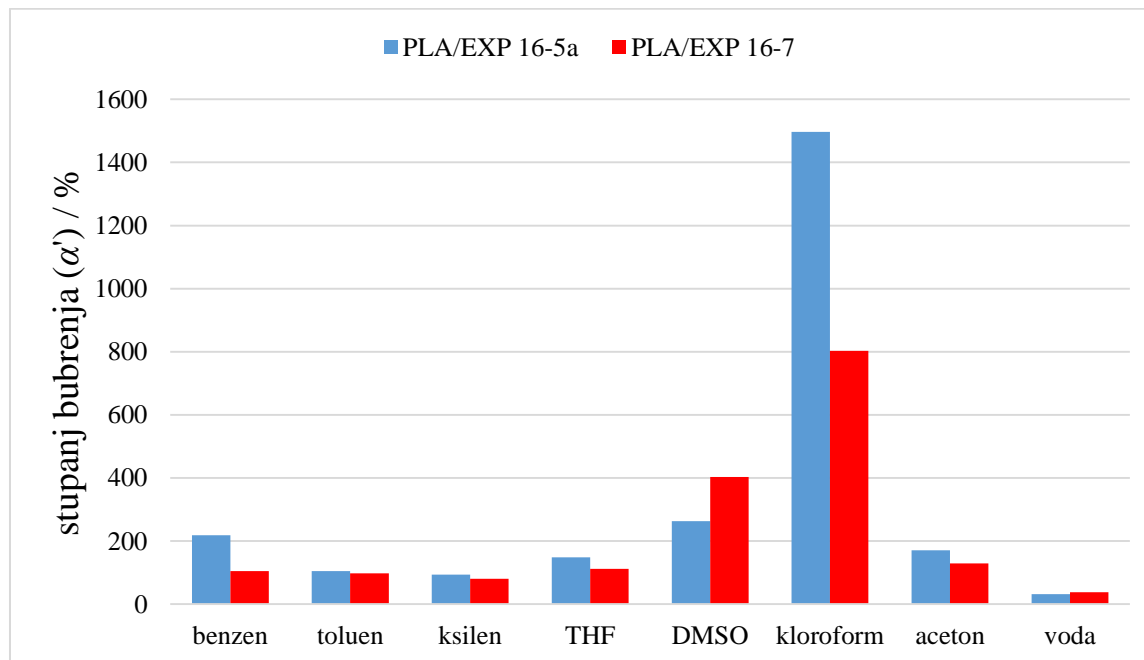
uzorak	PLA/EXP 16-5a					
	$m$ (početna) / g	$m$ (nakon bubrenja) / g	$m$ (nakon sušenja) / g	$\alpha' / \%$	$m_{rel}$	$m$ (gubitak) / mas %
benzen	0,2367	0,45	0,1413	218,47	0,60	40,30
toluene*	0,2544	0,5217	0,257	105,07	1,01	-1,02
ksilen*	0,2371	0,4583	0,2438	93,29	1,03	-2,83
THF	0,2715	0,6136	0,2471	148,32	0,91	8,99
DMSO	0,2526	0,8887	0,2449	262,88	0,97	3,05
kloroform	0,2887	0,4775	0,0299	1496,99	0,10	89,64
aceton	0,2798	0,7502	0,2772	170,63	0,99	0,93
voda	0,2874	0,3792	0,2872	32,03	1,00	0,07

\*stupanj bubrenja izračunat prema jednadžbi (3) jer nije došlo do smanjenja mase

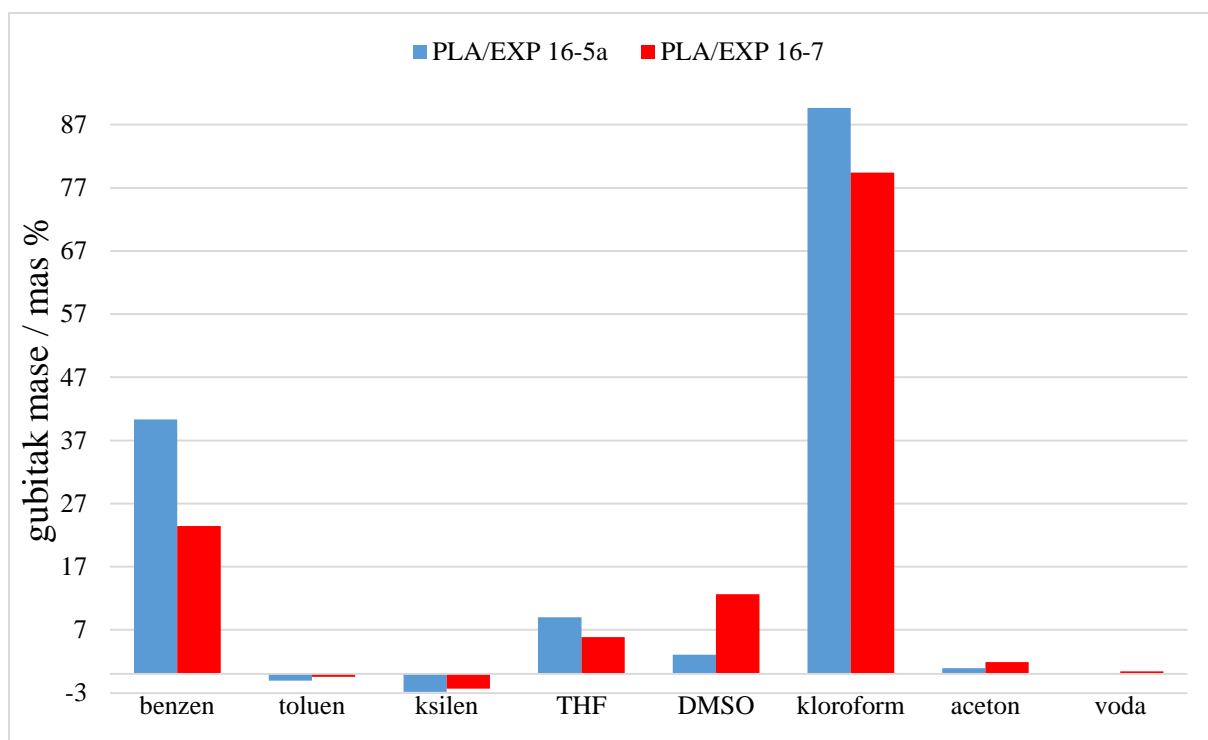
**Tablica 6** Prikaz vrijednosti stupnja bubrenja  $\alpha$  za uzorak PLA/EXP 16-7a u navedenim otapalima

uzorak	PLA/EXP 16-7a					
	otapalo	$m$ (početna) / g	$m$ (nakon bubrenja) / g	$m$ (nakon sušenja) / g	$\alpha' / \%$	$m_{rel}$
benzen	0,2585	0,4045	0,1979	104,40	0,77	23,44
toluene*	0,2595	0,513	0,2606	97,69	1,00	-0,42
ksilen*	0,1885	0,3408	0,1929	80,80	1,02	-2,33
THF	0,2359	0,47	0,2221	111,62	0,94	5,85
DMSO	0,1909	0,8383	0,1668	402,58	0,87	12,62
kloroform	0,196	0,3646	0,0404	802,48	0,21	79,39
acetone	0,242	0,5438	0,2374	129,06	0,98	1,90
voda	0,2512	0,3437	0,2502	37,37	1,00	0,40

\*stupanj bubrenja izračunat prema jednadžbi (3) jer nije došlo do smanjenja mase



**Slika 30** Usporedba stupnja bubrenja  $\alpha$  uzorka PLA/EXP 16-5a sa stupnjem bubrenja uzorka PLA/EXP 16-7



**Slika 31** Usporedba stupnja bubrenja  $\alpha$  uzorka PLA/EXP 16-5a sa stupnjem bubrenja uzorka PLA/EXP 16-7

Ekspandirani uzorci PLA/EXP 16-5a i PLA/EXP 16-7 najveći stupanj bubrenja pokazuju u kloroformu i benzenu u kojima je čisti PLA topiv. Može se pretpostaviti da je u navedenim uzorcima došlo do selektivnog otapanja PLA s obzirom na to da je Expancel netopiv u benzenu i kloroformu. Kao posljedica tog kod uzoraka bubrenih u kloroformu i benzenu zabilježen je veliki gubitak mase uzoraka nakon bubrenja. Zbog nastale velike poroznosti u uzorcima stupanj bubrenja za navedena otapala veći je u odnosu na ostala otapala. Relativno manja poroznost je očekivana kod većeg udjela Expancela. Kod većeg udjela Expancela očekuje se veća popunjenost međuprostora između zatvorenih mikro sfera Expancela te tako i manja poroznost. Sukladno tome, stupanj bubrenja uzorka PLA/EXP 16-7 bubrenog u kloroformu i benzenu manji je u odnosu na stupanj bubrenja uzorka PLA/EXP 16-5a u istim otapalima. Također, gubitak mase je manji kod uzorka PLA/EXP 16-7 te je poroznost uzorka manja što doprinosi smanjenju stupnja bubrenja uzorka PLA/EXP 16-7 u odnosu na uzorak PLA/EXP 16-5a.

Iako se PLA otapa u benzenu i u kloroformu veći gubitak mase zabilježen je kod uzoraka bubrenih u kloroformu. Razlika u gubitku mase uzoraka bubrenih u benzenu i kloroformu vjerojatno je posljedica različitih međudjelovanja Expancela s navedenim otapalima. Kao što je već spomenuto, Expancel je kopolimer akrilonitrila s nekim od akrilatnih ili metakrilatnih

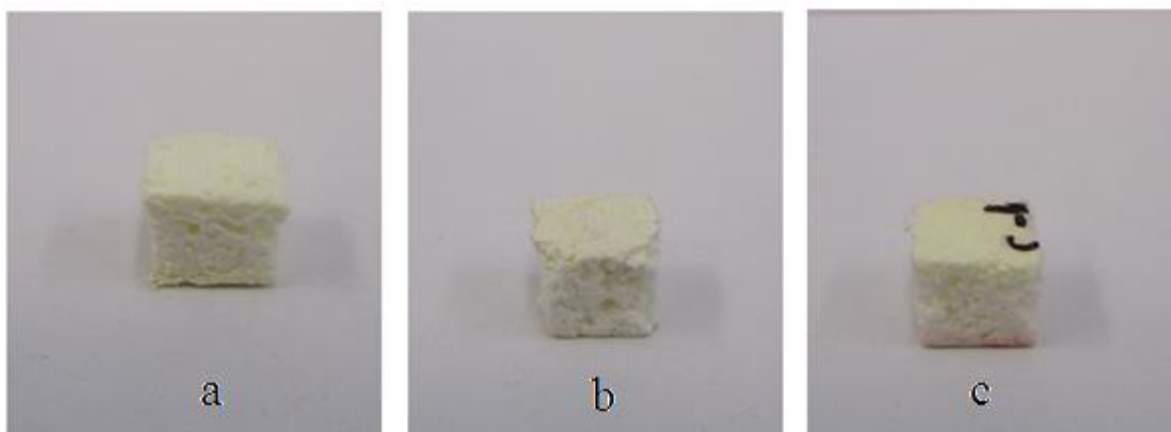
monomera pri čemu je udio akrilonitrila veći od 92 mas %. Fu An Q. i suradnici [30] utvrdili su da kopolimer akrilonitrila i metil-metakrilata (MMA) vrlo slabo bubri u benzenu, koji je nepolarno otapalo [23], a stupanj bubrenja značajno se povećava tek kad je udio MMA veći od 40 mol %. Na temelju određivanja relativne viskoznosti utvrđeno je da je Expancel topiv u polarnim otapalima kao što su DMF i DMSO. Na temelju navedenog može se zaključiti da je veća polarnost kloroforma [23] vjerojatno uzrok većeg gubitka mase u uzorcima bubrenim u kloroformu.

Zbog manje topivosti PLA u THF-u može se pretpostaviti da je gubitak mase uzoraka bubrenih u THF-u manji u odnosu na gubitak mase uzoraka bubrenih u benzenu i kloroformu. Povećanje udjela Expancela u ekspaniranom materijalu smanjuje se gubitak mase kod uzorka PLA/EXP 16-7 bubrenog u THF-u. Prema tome, stupanj bubrenja uzorka PLA/EXP 16-7 je manji od stupnja bubrenja uzorka PLA/EXP 16-5a bubrenog u THF-u zbog manje poroznosti uzorka PLA/EXP 16-7. Kod uzoraka bubrenih u ostalim otapalima uglavnom nije zabilježen gubitak mase uzoraka nakon bubrenja.

Stupanj bubrenja ekspaniranih uzoraka u različitim otapalima veći je u odnosu na stupanj bubrenja čistog PLA u istim otapalima.



**Slika 32** Uzorci PLA/EXP 16-5a bubreni u benzenu (a), toluenu (b), ksilenu (c), THF-u (d)



**Slika 33** Uzorci PLA/EXP 16-5a bubreni u kloroformu (a), acetonu (b), vodi (c)

Na slici 32 i slici 33 prikazani su uzorci PLA/EXP 16-5a nakon bubrenja u različitim otapalima. U uzorcima PLA/EXP 16-5a i PLA/EXP 16-7 dimenzije uzorka uglavnom se nisu promijenile nakon bubrenja. Iako je zabilježen znatan gubitak mase kod uzoraka PLA/EXP 16-7 i PLA/EXP 16-5a bubrenih u kloroformu i benzenu, početne dimenzije uzorka nisu se bitno promijenile. Na temelju toga može se pretpostaviti da je 'kostur' ekspaniranog materijala sačinjen od međusobno povezanih ekspaniranih mikro sfera Expancela. Infracrvenom spektroskopijom te optičkom mikroskopijom je utvrđeno da PLA stvara kompaktan sloj na površini uzorka, dok se ostatak PLA vjerojatno nalazi u diskontinuiranim područjima, okružen ekspaniranim mikro sferama Expancela. Nakon otapanja dijela PLA koji se nalazi u diskontinuiranim područjima zaostaje porozna struktura materijala uglavnom sačinjena od ekspaniranih mikro sfera Expancela.

Nakon bubrenja uzorka PLA/EXP 16-5a u kloroformu zaostaje 10,36 mas % mase uzorka od početne mase, a dok je udio Expancela u uzorku 5 mas %. S obzirom na navedeno vidljivo je da nakon bubrenja zaostaje dio neotopljenog PLA. Neotopljeni dio PLA zaostao u uzorku vjerojatno je okružen sa svih strana Expancelom što onemogućuje doticaj tog dijela PLA s otapalom te otapanje.

Nadalje, u uzorcima PLA/EXP 16-5a i PLA/EXP 16-7 bubrenih u DMSO i DMF-u došlo je do značajnijih promjena dimenzija, kao posljedica otapanja prisutnog Expancela koje u ovom slučaju uzrokuje izrazito bubrenja uzorka. S obzirom da PLA dobro bubri u DMF-u i DMSO-u to dodatno doprinosi promjeni dimenzija uzorka. Ekspanirani uzorci bubreni u DMF-u u potpunosti su se razgradili tijekom bubrenja. Međutim u slučaju bubrenja u DMSO-u uzorak PLA/EXP 16-5a nije se u potpunosti razgradio zbog smanjenja udjela Expancela u ekspaniranom materijalu.

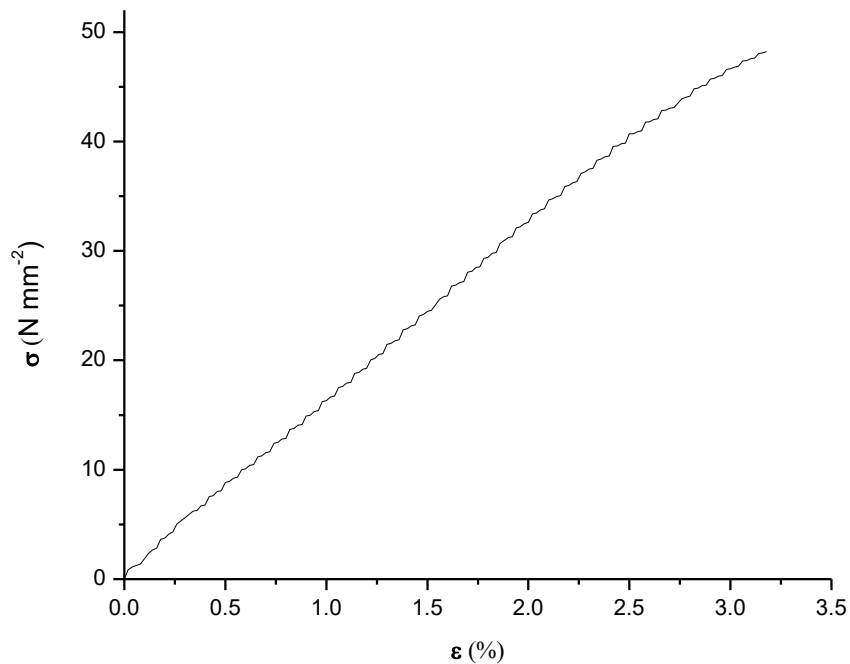
## 4.5 Mehanička svojstva

Prilikom pripreme ekspandiranih uzoraka mijenjani su sljedeći procesni parametri: temperatura prešanja, vrijeme prešanja, punjenje kalupa, udio Expancela. Provedbom mehaničkih testova (vlačni test, Izod test) određena su mehanička svojstva uzoraka te je potom analiziran utjecaj pojedinog procesnog parametra na mehanička svojstva ekspandiranog materijala.

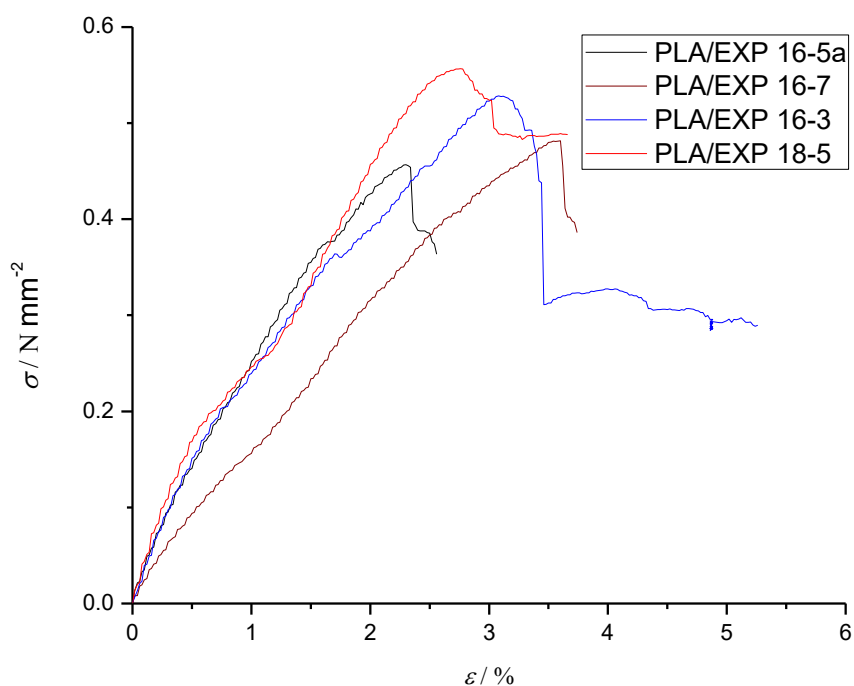
### 4.5.1 Vlačni test

Provedbom vlačnog testa na uzorcima čistog PLA te ekspandiranim uzorcima dobivene su krivulje naprezanje-istezanje koje su prikazane na slici 34 i slici 35. Na temelju krivulje naprezanje – istezanje za pojedini uzorak određena su mehanička svojstva ispitivanog uzorka. Rezultati vlačnog testa prikazani su u tablici 7 i tablici 8. Na slici 36 i slici 37 grafički su prikazani rezultati za ekspandirane uzorke.

Iz krivulje naprezanje – istezanje za čisti PLA vidljivo je da do loma uzorka dolazi odmah nakon elastične deformacije pri čemu prekidna čvrstoća iznosi 49,0 MPa, a dok prekidno istezanje iznosi 3,2 %. Kao što je i očekivano PLA pokazuje karakteristike krto materijala, a vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja u skladu su s literaturnim podacima.[31, 32, 3]



Slika 34 Krivulja naprezanje-istezanje za čisti PLA



**Slika 35** Krivulja naprezanje-istezanje ekspanziranih uzoraka

**Tablica 7** Rezultati određivanja mehaničkih svojstava vlačnim testom za uzorak PLA te ekspanzirane uzorke

UZORAK	$\sigma$ / MPa	S.D. / MPa	$\varepsilon$ / %	S.D. / %	$E$ / MPa	S.D. / MPa
PLA	49,02	4,04	3,23	0,34	1671,22	142,46
PLA/EXP 16-3	0,29	0,06	4,56	0,98	33,58	5,01
PLA/EXP 16-5	0,73	0,25	3,13	0,26	70,44	15,87
PLA/EXP 16-5a	0,37	0,09	3,10	0,43	37,08	6,98
PLA/EXP 16-5b	0,55	0,10	2,81	0,33	72,34	14,46
PLA/EXP 16-7	0,49	0,31	3,91	0,53	27,77	18,04
PLA/EXP 18-5	0,31	0,11	3,32	0,56	40,30	7,93

**Tablica 8** Rezultati određivanja mehaničkih svojstava vlačnim testom za uzorak PLA te ekspanzirane uzorke

<b>UZORAK</b>	$\sigma_{\max}$ / <b>MPa</b>	<b>S.D.</b> / <b>MPa</b>	$\epsilon_{\max}$ / <b>%</b>	<b>S.D.</b> / <b>%</b>
PLA/EXP 16-3	0,52	0,06	2,85	0,19
PLA/EXP 16-5	0,91	0,23	2,79	0,30
PLA/EXP 16-5a	0,56	0,13	2,64	0,48
PLA/EXP 16-5b	0,88	0,28	2,79	0,30
PLA/EXP 16-7	0,53	0,31	3,66	0,38
PLA/EXP 18-5	0,52	0,12	2,76	0,40

Prekidno naprezanje ekspanziranih uzoraka bitno je manje od prekidnog istezanja čistog PLA, dok se prekidno istezanje znatno ne razlikuje u odnosu na prekidno istezanje čistog PLA. Za razliku od toga, literaturni podaci pokazuju da se prekidno istezanje ekspanziranog PLA (E-PLA) povećava, dok je prekidna čvrstoća manja u odnosu na čisti PLA. Treba istaknuti da je kod tih uzoraka PLA ekspanziran pomoću CO<sub>2</sub>. Mikroćelije, nastale tijekom procesa ekspanziranja s CO<sub>2</sub>, homogeno su raspodijeljene po presjeku materijala te tako olakšavaju plastičnu deformaciju.[7, 33]

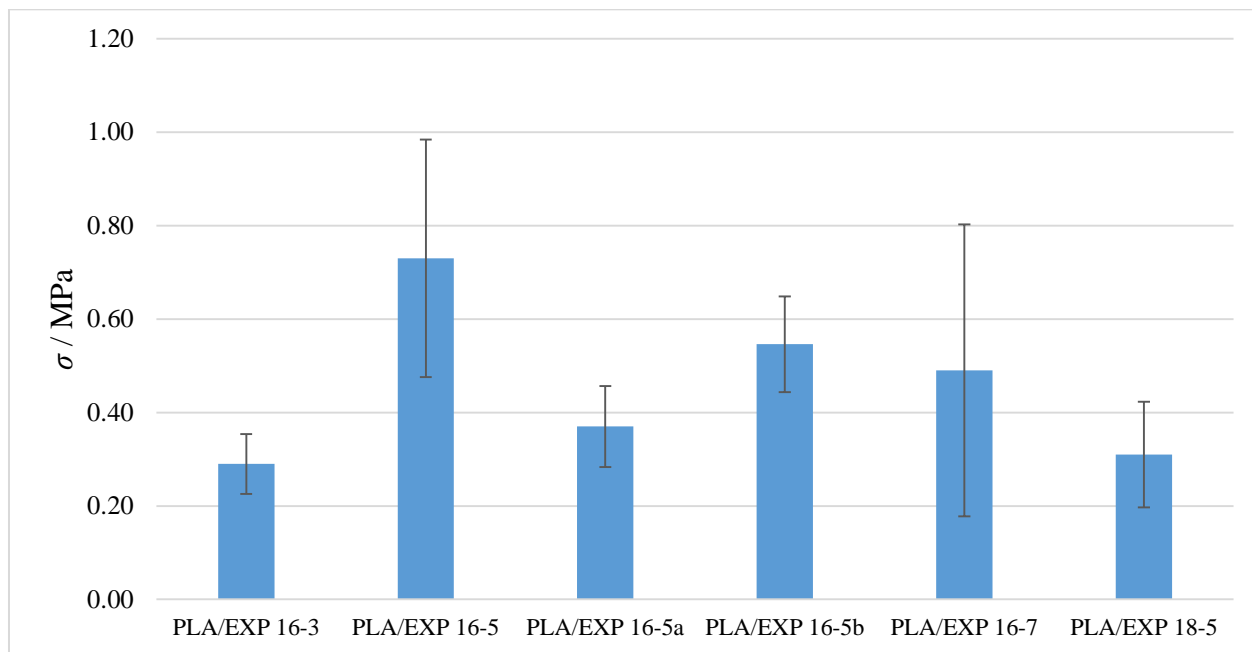
U uzorcima PLA/EXP na temelju bubrenja je utvrđeno da je kontinuirana faza načinjena od mikro sfera Expancela, dok je PLA diskontinuirano raspodijeljen po presjeku uzorka. Prema tome, može se pretpostaviti da diskontinuirana mjesta PLA služe kao mjesta iniciranja pukotina te zbog toga ne dolazi do povećanja prekidnog istezanja kod ekspanziranih uzoraka u odnosu na čisti PLA.

Povećanje udjela Expancela od 3 mas % do 7 mas % u uzorku sa 16 g PLA prekidno naprezanje se povećava, dok se prekidno istezanje uglavnom ne mijenja. Iako je zabilježeno blago povećanje prekidnog istezanja s povećanjem udjela Expancela, maksimalno naprezanje se nije znatno promijenilo.

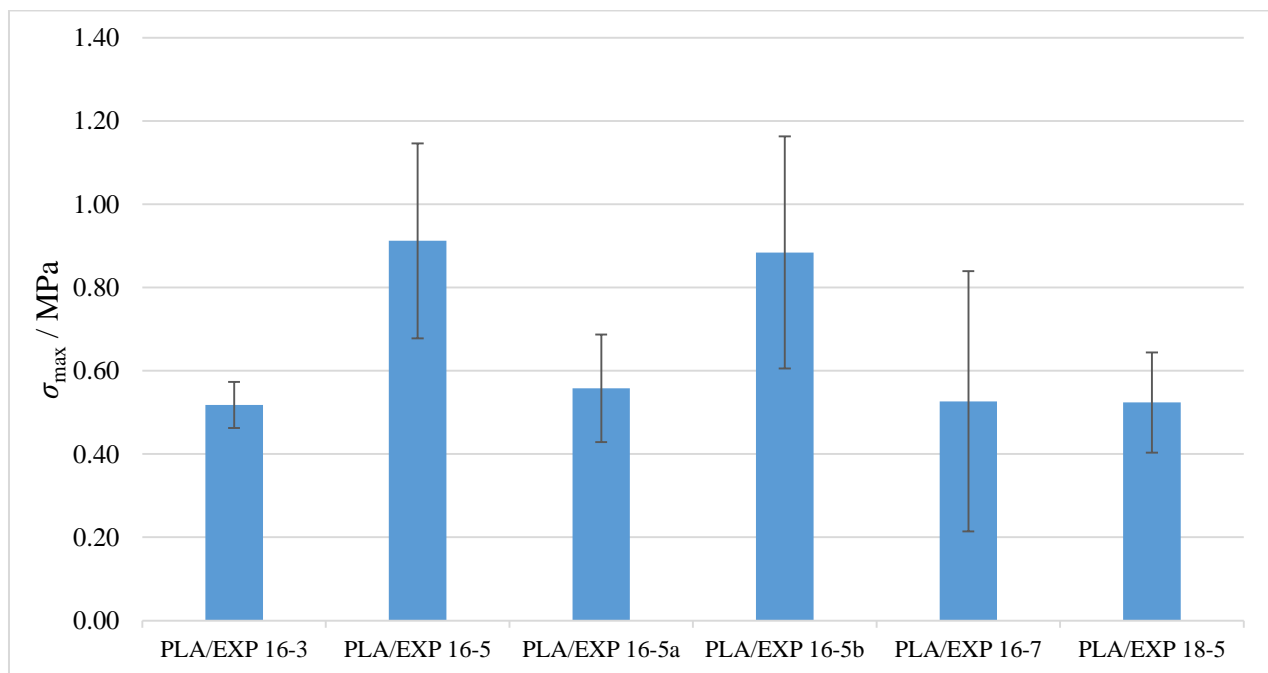
Suprotno očekivanjima, povećanje punjenja kalupa sa 16 g PLA (PLA/EXP 16-5a) na 18 g PLA (PLA/EXP 18-5) prekidno naprezanje ekspanziranog uzorka blago se smanjilo. Iz maksimalnog naprezanja i istezanja ekspanziranih uzoraka PLA/EXP 18-5 i PLA/EXP 16-5a dobiva se jasniji uvid u njihova mehanička svojstva. Maksimalno naprezanje i istezanje uzorka PLA/EXP 18-5 i uzorka PLA/EXP 16-5a vrlo malo se razlikuje (tablica 8) što ukazuje



da ne dolazi do pogoršavanja mehaničkih svojstava ekspaniranog uzorka prilikom povećanja punjenja kalupa.



**Slika 36** Grafički prikaz prekidnog naprezanje ekspaniranih uzoraka



**Slika 37** Grafički prikaz maksimalnog prekidnog naprezanje ekspaniranih uzoraka

Kao što je već spomenuto, kontinuirana faza ekspandiranih uzoraka sastavljena je od mikro sfera Expancela. Može se pretpostaviti da se spajanje mikro sfera Expancela odvija mehanizmom interdifuzije kao i kod spajanja kuglica (*engl.* bead) ekspandiranog polistirena (E-PS).[34, 35] Proces spajanja polimera mehanizmom interdifuzije vremenski je ovisan proces. Osim toga, spajanje interdifuzijom ovisi o temperaturi na kojoj se provodi spajanje interdifuzijom te o molekulskoj masi polimera.[35]

Rossacci i suradnici [34] povezali su vrijeme spajanja (*engl.* fusion) i temperaturu spajanja kuglica E-PS-a s mehaničkim svojstvima isprešanog uzorka E-PS-a. Autori su utvrdili da se vlačna čvrstoća uzorka E-PS-a, čija je gustoća u rasponu od  $19 \text{ kg m}^{-3}$  do  $34 \text{ kg m}^{-3}$ , povećava s vremenom spajanja to jest sa stupnjem spajanja (*engl.* degree of fusion). Osim toga, autori su utvrdili da se mehanizam loma uzorka, praćen na SEM-u, mijenja sa stupnjem spajanja

Na temelju navedenog može se zaključiti da je vrijeme od 6 minuta dostatno za postizanje dovoljno čvrstog spoja između mikro sfera Expancela s obzirom na to da se mehanička svojstva uzorka prešanog 6 minuta (PLA/EXP 16-5b) znatno ne razlikuju od mehaničkih svojstava uzorka prešanog 8 minuta (PLA/EXP 16-5). Nadalje, vidljivo je da temperatura prešanja uzorka ima veći utjecaj na čvrstoću spajanja mikro sfera to jest mehanička svojstva ekspandiranih uzoraka s obzirom na to da je prekidna čvrstoća uzorka PLA/EXP 16-5b za 48,6 % veća od prekidne čvrstoće uzorka PLA/EXP 16-5a.

Vrijedi još napomenuti da ova metoda određivanja mehaničkih svojstava ekspandiranih materijala nije najpogodnija s obzirom na to da se prilikom provedbe testa epruvete izlažu tlačnom naprezanju u čeljusti kidalice.

Prilikom tlačnog naprezanja u čeljusti kidalice dimenzije testne epruvete stlaču se na otprilike 50 % od početnih dimenzija kako bi se spriječilo izvlačenje testne epruvete iz čeljusti kidalice. Na taj način mogu se stvoriti pukotine u testnom uzorku, a što utječe rezultat vlačnog testa.

Vlačni test za uzorke s 12 g PLA nije proveden s obzirom na to da je došlo do kvara na kidalici.

#### 4.5.2 Izod test

Udarne žilavost ekspanziranih uzoraka određena je pomoću Izod testa, a rezultati su prikazani u tablici 9. Uz ekspanzirane materijale, za usporedbu je određena i udarna žilavost i za čisti PLA, a rezultati su također prikazani u tablici 9.

Vrijednost udarne žilavosti zarezanog (*engl.* notched) uzorka iznosi  $2,4 \text{ kJ m}^{-2}$  što je u skladu s literaturnim vrijednostima.[36, 33]

**Tablica 9** Udarne žilavost ekspanziranih uzoraka te čistog PLA

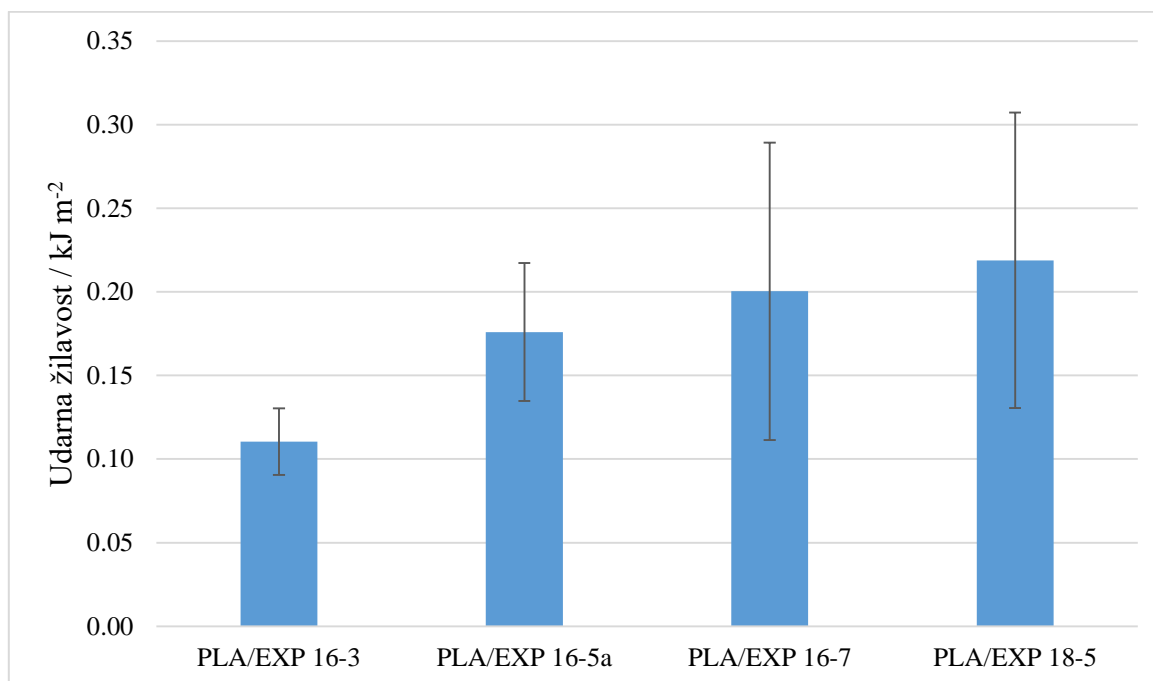
<b>UZORAK</b>	<b>udarna žilavost / kJ m<sup>-2</sup></b>	<b>S.D. / kJ m<sup>-2</sup></b>
PLA/EXP 12-5	0,19	0,02
PLA/EXP 12-5a	0,20	0,04
PLA/EXP 16-3	0,11	0,02
PLA/EXP 16-5	0,28	0,07
PLA/EXP 16-5a	0,18	0,04
PLA/EXP 16-5b	0,28	0,05
PLA/EXP 16-7	0,20	0,09
PLA/EXP 18-5	0,22	0,09

Ekspanziranjem PLA smanjuje se udarna žilavost u odnosu na čisti PLA, a što je posljedica strukture nastalog ekspanziranog materijala.

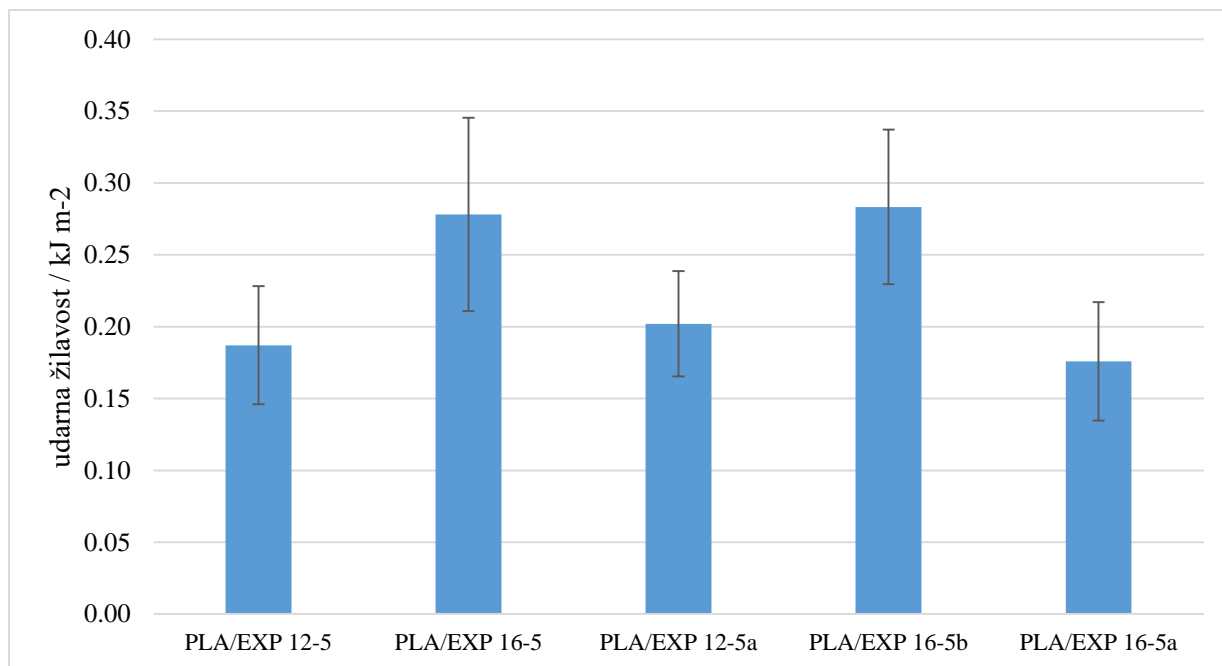
Na slici 38 uspoređena je udarna žilavost ekspanziranih uzoraka sa 16 g PLA kod kojih se povećava udio Expancela. Uz to usporedbom udarne žilavosti uzoraka s različitim udjelom PLA utvrđen je utjecaj punjenja kalupa na udarnu žilavost ekspanziranih uzoraka.

Porastom udjela Expancela udarna žilavost ekspanziranih uzoraka se povećava što je u skladu s rezultatima vlačnog testa gdje je uočeno povećanje prekidnog naprezanja s porastom udjela Expancela. Sa slike 38 također je vidljivo da je udarna žilavost uzorka PLA/EXP 18-5 za 22,2 % veća u odnosu na udarnu žilavost uzorka PLA/EXP 16-5a. Isti trend povećanja udarne žilavosti zabilježen je kod povećanja punjenja kalupa s 12 g PLA(PLA/EXP 12-5) na 16 g

(PLA/EXP 16-5) gdje se udarna žilavost povećala za 47,4 % (slika 39). Kod povećanja punjenja kalupa s 12 na 16 g PLA kalup je bio jednoliko ispunjen te je to vjerojatno rezultiralo homogenijom strukturom ekspaniranog materijala te znatnijim povećanjem udarne žilavosti.



**Slika 38** Vrijednosti udarne žilavosti ekspaniranih uzoraka s različitim udjelom Expancela



**Slika 39** Vrijednosti udarne žilavosti za ekspanziranih uzoraka prešanih na 190 °C (PLA/EXP 16-5, PLA/EXP 16-5b, PLA/EXP 12-5, PLA/EXP 12-5a) te uzoraka prešanih na 180 °C (PLA/EXP 16-5a)

## 5. Zaključak

U ovom radu provedeno je ekspaniranje PLA pomoću Expancela. Pripremljeni su ekspanirani uzorci sa 12, 16 i 18 g PLA s udjelom Expancela od 3 do 7 mas %. Jednoliko ispunjenje kalupa postignuto je kod uzoraka sa 16 g i 18 g PLA, a kao rezultat priređeni su stabilni, trodimenzionalni profili dimenzija 9 cm x 5,9 cm x 1cm. Daljnjim optimiranjem uvjeta prešanja, temperature i vremena, umanjena je degradacija Expancela.

Na temelju karakterizacije površine ekspaniranih uzoraka pomoću infracrvene spektroskopije i optičke mikroskopije utvrđeno je da s donje strane uzorka nastaje sloj PLA, dok su s gornje strane prisutni Expancel i PLA.

Praćenjem bubrenja PLA utvrđeno je da PLA ograničeno bubri u acetonu, toluenu, ksilenu, DMF-u i DMSO-u dok se djelomično otapa u THF-u. PLA se u potpunosti otapa u kloroformu i benzenu. Nadalje, promjena prozirnosti uzoraka PLA ukazuje na kristalizaciju potpomognutu otapalom.

Kao posljedica poroznosti ekspaniranih uzoraka stupanj bubrenja ekspaniranih uzoraka veći je u odnosu na stupanj bubrenja čistog PLA u istovrsnom otapalu. Za razliku od čistog PLA, koji se otapa u benzenu i kloroformu, uzorci ekspaniranog PLA nakon bubrenja zadržavaju početne dimenzije premda je došlo do znatnog gubitka mase uzoraka (benzen - 40,3 mas %, kloroforma - 89,6 mas %).

Ekspaniranjem PLA pomoću Expancela vlačna čvrstoća ekspaniranih uzoraka se smanjila u odnosu na PLA, dok se prekidno istezanje bitno ne razlikuje od prekidnog istezanja PLA. Povećanjem udjela Expancela vlačna čvrstoća i udarna žilavost ekspaniranih uzoraka se povećavaju. Također, povećanjem punjenja kalupa s 12 g PLA na 16 g PLA zabilježeno je povećanje udarne žilavosti ekspaniranog materijala za 47,4 %. Uz to utvrđeno je da temperatura prešanja ima najznačajniji utjecaj na mehanička svojstva ekspaniranih uzoraka.

## 6. Popis simbola

PLA – polilaktid

PLA/EXP – ekspanzirani PLA s Expancelom

THF – tetrahidrofur

DMSO – dimetilsulfoksid

DMF – dimetilformamid

PAN – poliakrilonitril

$\delta$  – Hildebrandov parametar topljivosti

$\alpha$  – stupanj bubrenja

$\alpha'$  – stupanj bubrenja ekspanziranih uzoraka, %

$\eta$  – dinamička viskoznost

$\eta_r$  – relativna viskoznost

MMA – metil-metakrilat

$m$  – masa

$m_s$  – masa nabubrenog ekspanziranog uzorka, g

$m_p$  – početna masa ekspanziranog uzorka, g

$m_d$  – masa ekspanziranog uzorka nakon sušenja, g

S.D. – standardna devijacija

## 7. Literatura

1. Čatić I., Rujnić-Sokele M., Barić M., Sistematizacija proizvodnje šupljikavih proizvoda, *Polimeri* **29** (2008) 3: 164 – 169
2. Lee, L. J., Zeng, C., Cao, X., Han, X., Shen, J., & Xu, G., Polymer nanocomposite foams. *Composites Science and Technology*, **65** (2005), 2344–2363
3. Geissler, B., Feuchter, M., Laske, S., Fasching, M., Holzer, C., & Langecker, G. RStrategies to improve the mechanical properties of high-density polylactic acid foams. *Journal of Cellular Plastics*, **52**(1) (2014), 15–35
4. Garrity, S. D., & Levings, S. C., Marine debris along the Caribbean coast of Panama. *Marine Pollution Bulletin*, **26**(6) (1993), 317–324
5. Auras, R., Harte, B., & Selke, S., An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, **4**(9) (2004), 835–864
6. Rasal, R. M., Janorkar, A. V., & Hirt, D. E., Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **35**(3) (2010), 338–356
7. Ameli, A., Nofar, M., Jahani, D., Rizvi, G., & Park, C. B., Development of high void fraction polylactide composite foams using injection molding: Crystallization and foaming behaviors. *Chemical Engineering Journal*, **262** (2015), 78–87
8. Nofar, M., & Park, C. B., Poly (lactic acid) foaming. *Progress in Polymer Science*, **39**(10) (2014), 1721–1741
9. Nofar, M., Ameli, A., & Park, C. B., A novel technology to manufacture biodegradable polylactide bead foam products. *Materials and Design*, **83** (2015), 413–421
10. Lim, L.-T., Auras, R., & Rubino, M., Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, **33**(8) (2008), 820–852
11. Ludwiczak, J., & Kozłowski, M., Foaming of Polylactide in the Presence of Chain Extender. *Journal of Polymers and the Environment*, **23**(1) (2015), 137–142
12. U.S.Pat. 60, 200, 340(Apr. 28, 2000.) Kron A., Sjogren P., Bjerke O.
13. [https://www.akzonobel.com/expancel/products/expancel\\_mb/](https://www.akzonobel.com/expancel/products/expancel_mb/) (15.06.2016.)



14. Othman, N., Jazrawi, B., Mehrkhodavandi, P., & Hatzikiriakos, S. G., Wall slip and melt fracture of poly(lactides). *Rheologica Acta*, **51**(4) (2012), 357–369
15. Macan J., Priprava hibridnih materijala za prevlake sol-gel procesom, doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
16. ISO 180:2000(E)
17. Šoljić-Jerbić I., Kemija prirodnih i sintetskih polimera, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
18. Mencer, H. J., & Gomzi, Z., Swelling kinetics of polymer-solvent systems. *European Polymer Journal*, **30**(1) (1994), 33–36
19. Araújo, A., Oliveira, M., Oliveira, R., Botelho, G., & Machado, A. V., Biodegradation assessment of PLA and its nanocomposites. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**(16) (2014), 9477–9486
20. Amorin, N. S. Q. S., Rosa, G., Alves, J. F., Gonzalves, S. P. C., Franchetti, S. M. M., & Fechine, G. J. M, Study of thermodegradation and thermostabilization of poly(lactide acid) using subsequent extrusion cycles. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**(6) (2014), 1–8
21. Sun T., Hou Y., Wang H., Mass DSC/TG and IR Ascertained Structure and Color Change of Polyacrylonitrile Fibers in Air/Nitrogen During Thermal Stabilization, *Journal of Applied Polymer Science*, **118** (2010), 462–468
22. Korobeinyk, A. V., Whitby, R. L. D., & Mikhalovsky, S. V. High temperature oxidative resistance of polyacrylonitrile- methylmethacrylate copolymer powder converting to a carbonized monolith. *European Polymer Journal*, **48**(1) (2012), 97–104
23. Sato, S., Gondo, D., Wada, T., Kanehashi, S., & Nagai, K.. Effects of various liquid organic solvents on solvent-induced crystallization of amorphous poly(lactic acid) film. *Journal of Applied Polymer Science*, **129**(3) (2013), 1607–1617
24. <http://cool.conservation-us.org/byauth/burke/solpar/solpar2.html> (15.06.2016.)
25. Hansen C. M., Hansen solubility parameters – A User's Handbook, CRC Press, New York, 2007.

26. Tian, R., Zhang, P., Lv, R., Na, B., Liu, Q., & Ju, Y., Formation of highly porous structure in the electrospun polylactide fibers by swelling-crystallization in poor solvents. *RSC Adv.*, **5**(47) (2015), 37539–37544
27. Marubayashi, H., Asai, S., & Sumita, M., Complex Crystal Formation of Poly(L-lactide) with Solvent Molecules. *Macromolecules*, **45**(2012), 1384–1397
28. Naga N., Yoshida Y., Inui M., Noguchi K., Murase S., Crystallization of Amorphous Poly(lactic acid) Induced by Organic Solvents, *Journal of Applied Polymer Science*, **119** (2011), 2058–2064
29. Gao, J., Duan, L., Yang, G., Zhang, Q., Yang, M., & Fu, Q., Manipulating poly(lactic acid) surface morphology by solvent-induced crystallization. *Applied Surface Science*, **261** (2012), 528–535
30. Fu An Q., Qian J. W., Zhao Q., Gao Q. J., Polyacrylonitrile-block-poly(methyl acrylate) membranes 2: Swelling behavior and pervaporation performance for separating benzene/cyclohexane, *Journal of Membrane Science* 313 (2008) 60–67
31. Perego, G., Cella, G., & Bastioli, C., Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polym*, **59** (1996), 37–43
32. Murariu, M., Bonnaud, L., Yoann, P., Fontaine, G., Bourbigot, S., & Dubois, P., New trends in polylactide (PLA)-based materials: “Green” PLA-Calcium sulfate (nano)composites tailored with flame retardant properties. *Polymer Degradation and Stability*, **95**(3) (2010), 374–381
33. Dlouhá, J., Suryanegara, L., & Yano, H., Cellulose nanofibre-poly(lactic acid) microcellular foams exhibiting high tensile toughness, *Reactive and Functional Polymers*, **85** (2014), 201–207
34. Rossacci, J., & Shivkumar, S., Bead fusion in polystyrene foams. *Journal of Materials Science*, **38**(2) (2003), 201–206
35. Raps, D., Hossieny, N., Park, C. B., & Altstädt, V., Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology. *Polymer (United Kingdom)*, **56** (2015), 5–19

36. Odent, J., Leclère, P., Raquez, J. M., & Dubois, P., Toughening of polylactide by tailoring phase-morphology with P[CL-*co*-LA] random copolyesters as biodegradable impact modifiers. *European Polymer Journal*, **49**(4) (2013), 914–922

## 8. Životopis

Rođen sam u 17.07.1992. godine u Koprivnici. Po završetku srednje škole 2011. godine upisao sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Preddiplomski studij završio sam 2014. s temom završnog rada *Rashladni nanofluidi poboljšanih svojstava* pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Elvire Vidović. Za uspjeh na preddiplomskom studiju primio sam dekanovu nagradu. Za rad *In vitro enzimska razgradnja poli( $\epsilon$ -kaprolaktona) i PCL/GEL mješavine za biomedicinsku primjenu* izrađen pod metorstvom prof. dr. sc. Mirele Leskovic primio sam rektorovu nagradu 2015. godine.