

Priprava i karakterizacija PLA kompozita s grafitnim punilima

Badrov, Alan

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:843747>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-15**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Alan Badrov

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA PLA KOMPOZITA
S GRAFITNIM PUNILIMA**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi povjerenstva:

1. Izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović
2. Dr. sc. Fabio Faraguna, poslijedoktorand
3. Doc. Dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2015.

Zahvale

Prije svega htio bih se zahvaliti svojim roditeljima koji su mi velika podrška u mom studiju.

Pri izradi ovog rada stekao sam nova teoretska i praktična znanja, te bih se htio zahvaliti svim osobama koje su bile dio toga.

Zahvaljujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Elviri Vidović koja mi je mnogo pomogla svojim savjetima, iskustvom, znanjem i vodstvom.

Velika hvala dr.sc. Fabiu Faraguni na velikoj susretljivosti i razumijevanju, te brojnim pitanjima koja su mi pomogla u razumijevanju i poticaju na dodatna promišljanja.

Također bih se zahvalio prof. dr. sc. Mireli Leskovic, prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević i gospodinu Borisu Pleše, što su često bili tu negdje i uvijek dostupni za pitanja.

Hvala i kolegicama Ivani Mršić i Tei Lovrinov što su uvijek bile spremne pomoći pri eksperimentalnom dijelu rada.

SAŽETAK

U ovom radu istraživali su se kompozitni materijali na osnovi biorazgradivog polilaktida (PLA) ojačani grafitnim punilima: grafitne pahulje (A) i amorfni grafit (B). Kompoziti su se pripremali umješavanjem na Brabender gnjetalici (udio punila: 0,1, 0,5, 1 i 5 mas. %) i iz otopine (udio punila: 0,1 i 1 mas. %). Ispitivala su se i uspoređivala mehanička i toplinska svojstva čistog PLA i pripremljenih kompozita. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom ispitivani su fazni prijelazi. Termogravimetrijskom analizom se ispitivala termička stabilnost uzoraka. Goniometrom se određivao kontaktni kut uzoraka sa vodom, formamidom i dijodometanom kao testnim kapljevina, te je računata površinska energija pripremljenih materijala. Univerzalnom mehaničkom kidalicom su se određivala mehanička svojstva uzoraka. Određivana su vlačna čvrstoća, Youngov modul, te prekidno istezanje.

Karakterizacijom kompozitnih materijala ustanovljeno je da dodatkom punila u polilaktid možemo utjecati na njegova svojstva. DSC analizom je zabilježen utjecaj različitih metoda pripreme i različitih punila na temperature staklastih prijelaza. Termogravimetrijska analiza je pokazala da dodatkom punila možemo poboljšati termičku stabilnost polilaktida. Mehanička svojstva kompozita bolja su u usporedbi s čistim PLA, zabilježene su veće vrijednosti Youngovog modula, napreznja i prekidnog istezanja. Iz rezultata ispitivanja na goniometru nije se moglo dobiti jasno pravilo po kojem se mijenja kontaktni kut materijala, odnosno površinska svojstva materijala.

Ključne riječi: polilaktid, kompozit, punilo, pahuljasti grafit, amorfni grafit

ABSTRACT

This work investigates composites of biodegradable polylactide (PLA) reinforced with graphite fillers: graphite flakes (A) and amorphous graphite (B). Composites were prepared in a Brabender mixer (filler concentration: 0.1, 0.5, 1 and 5 wt. %) and by solution mixing (with 0.1 and 1 wt. % of filler). Mechanical and thermal properties of pure polylactide and its composites were investigated. An insight into phase transition temperature and phase transition of the polymer were obtained by differential scanning calorimetry. The thermal stability of the samples was monitored by thermogravimetry. The contact angles of test liquids (water, formamide and diiodomethane) were determined by a goniometer after which the free surface energy was calculated. The universal testing machine was used to determine mechanical properties of PLA and prepared composites. The tensile strength, Young's modulus and elongation at break of the materials were determined.

Characterization of composite materials revealed that the addition of fillers to polylactide has different influence on some of its properties. The DSC method has shown influence of various preparation methods and different fillers on the glass transition temperature, which did not change significantly, though. Thermogravimetry has showed that the composites are more thermally stable than pure PLA. Composites have better mechanical properties such as higher Young's modulus, tensile strength as well as elongation at break. Studies on the goniometer did not give a clear correlation between the type and concentration of filler in the composite and its surface properties.

Key words: polylactide, composite, filler, graphite flakes, amorphous graphite

SAŽETAK

| | |
|---|-------------------------------------|
| 1. Uvod | 5 |
| 2. Teorijski dio | 6 |
| 2.1.1. Polilaktid ili PLA..... | 6 |
| 2.1.2. Kompoziti..... | 7 |
| 3. Eksperimentalni dio..... | 9 |
| 3.1. Materijali | 9 |
| 3.2. Priprava kompozita..... | 9 |
| 3.2.1. Priprava pomoću Brabender gnjetalice | 9 |
| 3.2.2. Priprava kompozita iz otopine..... | 11 |
| 3.2.3. Prešanje u kalupe..... | 12 |
| 3.3. Metode karakterizacije kompozita | 14 |
| 3.3.1. Diferencijalno pretražna kalorimetrija | 14 |
| 3.3.2. Dinamičko mehanička analiza..... | Error! Bookmark not defined. |
| 3.3.3. Termogravimetrijska analiza | 15 |
| 3.3.4. Kontaktni kut..... | 16 |
| 3.3.5. Univerzalna mehanička kidalica..... | 18 |
| 4. Rezultati i rasprava | 19 |
| 4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija..... | 19 |
| 4.2. Dinamičko mehanička analiza..... | Error! Bookmark not defined. |
| 4.3. Termogravimetrijska analiza(TGA) | 38 |
| 4.4. Kontaktni kut..... | 42 |
| 4.5. Univerzalna mehanička kidalica..... | 46 |
| 5. Zaključak | 50 |
| 6. Korištena literatura | Error! Bookmark not defined. |
| 7. Popis oznaka..... | 52 |
| 8. Životopis | 53 |

1.Uvod

U kemijsko inženjerskoj praksi se često koriste polimerni materijali. Oni drže važnu ulogu u svakidašnjem životu. Koriste se u svim područjima ljudske djelatnosti, od najlonskih vrećica do primjene u medicini, te u materijalima za misije u svemir.

Danas se sve više govori o utjecaju razvoja industrije i potrošnje neobnovljivih sirovina na okoliš. Godišnje raste količina otpadnih krutih materijala, a najviše raste količina otpadnih polimernih materijala. Na njih otpada 14 do 22% od ukupnog krutog otpada.¹ Koliko god je gospodarski razvoj važan, ne mogu se zanemariti posljedice koje dolaze s njim, osobito ako se razmotri kakve će to posljedice imati na buduće generacije. Jedan od vidova rješavanja ovog problema je i korištenje biorazgradivih materijala.

Polilaktid je biorazgradiva plastika koja se proizvodi od škorba iz kukurza, šećerne trske ili korijena tapioce. On se koristi kao biopolimerna alternativa za postojeće petrokemijske plastike. Nakon korištenja PLA se može reciklirati ili hidrolizirati ponovno u mliječnu kiselinu, koja se ponovno uvodi u proces polimerizacije PLA. Trenutno se koristi za proizvodnju vrećica za čaj, biorazgradivih čaša, te u medicini za medicinske implantate.² U PLA je krta, male termičke stabilnosti, te su troškovi proizvodnje visoki. Zbog tih svojstava drugi materijali, kao što je polietilen, imaju prednost u primjeni.

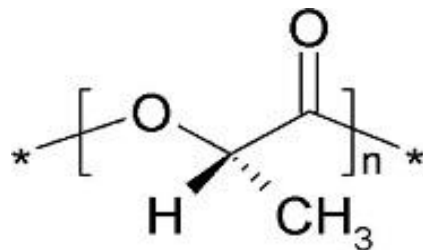
Kako bismo poboljšali svojstva polilaktida istražuju se moguće modifikacije PLA. Dodavanjem punila u polilaktid mogu se poboljšati njegova svojstva. Zato se istražuje utjecaj raznih punila na njegova svojstva. Istražuje se sa grafitnim, cenošferskim, mineralni, karbonatnim i drugim punilima..

U ovom radu su se pripremali i karakterizirali kompoziti polilaktida s grafitnim pahuljama i amorfnim grafitom. Istraživana su svojstva polimera i kompozita kao i utjecaj punila u kompozitima na primjenska svojstva materijala.

2. Teorijski dio

2.1.1. Polilaktid ili PLA

Poli(laktidna kiselina), polilaktid ili skraćeno PLA biorazgradivi je termoplastični poliestar. U zadnjih nekoliko desetljeća intenzivno se istražuje kako bi zamjenio klasične polimere dobivene iz fosilnih goriva, sa jednakim ili boljim kemijskim, mehaničkim i biološkim svojstvima. Polilaktid pripada skupini poliestera, dakle ima potencijalno hidrolizirajuće veze. Laktidi iz kojih se PLA proizvodi mogu se proizvesti mikrobiološkom fermentacijom poljoprivrednih nusproizvoda. Uglavnom iz tvari koje su bogate ugljikovodicima. U svojoj strukturi ima polimernu spiralu s ortorombskom ćelijom, a postoji u tri stereokemijska oblika (postojanje više kristalnih struktura materijala u čvrstom stanju sa identičnim kemijskim sastavom): poli (L-laktid) (PLLA), poli (D-laktid) (PDLA) i poli (DL-laktid) (PDLLA).³



Slika 2.1.Struktura polilaktida

PLA se može, poput svih termoplasta, razvlačiti u filmove i vlakna. Zbog stereoregularnog mikrostrukturiranog lanca, optički čisti polilaktid ima semikristaličnu strukturu.³

Zbog biokompatibilnosti, PLA je pogodan materijal za biomedicinsku primjenu. U lokalnom tkivu ne izazva toksične ili kancerogene posljedice, te zarastanje tkiva nije ometano produktima razgradnje. Nakon usađivanja u živi organizam, PLA hidrolizira u sastavnu α -hidroksi kiselinu, potom se uključuje u ciklus trikarboksilne kiseline te izlučuje. PLA se dobiva iz obnovljivih izvora energije, kompostabilan je, biorazgradiv i može se energetske oporabiti. Njegovom proizvodnjom troši se ugljični dioksid. Za proizvodnju PLA troši se 25 - 55% manje energije nego za proizvodnju klasičnih polimera na bazi nafte. To ga čini ekonomski prihvatljivim polimerom.³

PLA ima svoje nedostatke u odnosu na druge polimerne materijale kao što je polietilen. Krt je, s prekidnim istezanjem manjim od 10% početne duljine uzorka.³

Vlačna čvrstoća i modul elastičnosti usporedivi su mu s poli(etilen-tereftalatom), no ima slabiju žilavost. Upravo zbog toga mu je ograničena primjena. Ukoliko je potrebna plastična deformacija na višim razinama naprežanja (vijci, ploče za fiksaciju loma), PLA nije optimalan izbor. PLA degradira hidrolizom esterskih grupa glavnog lanca, a brzina degradacije mu ovisi o kristalnosti, molekulskoj masi i njejoj raspodjeli, morfologiji, i sadržaju stereoizomera. Brzina degradacije važan je kriterij u biomedicinskoj primjeni, te kod kasnijeg zbrinjavanja materijala. Ukoliko je degradacija spora, vrijeme života materijala u živom organizmu (in vivo) može potrajati i do nekoliko godina. Zbog toga što je PLA kemijski inertan materijal, bez bočnih lanaca, otežana je njegova modifikacija na površini i u masi.³

2.1.2. Kompoziti

Kompozitni materijali proizvode se spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava radi dobivanja materijala koji posjeduje korisnija svojstva u odnosu na čisti materijal, pri tome se komponente kemijski ne mijenjaju.⁴ Neka od tih svojstava su mehanička čvrstoća, dinamičko mehanička svojstva, termička stabilnost i močivost.

Kompozit se sastoji od matrice i punila. Matrica čini kontinuiranu fazu, a punila čine fazu ojačala. Matrica ne smije kemijski reagirati sa punilom. Matrica prenosi opterećenja na punila, te se mogu poboljšati mehanička i dinamičko-mehanička svojstva kompozita. Ukupno ponašanje kompozita ovisi o rasporedu, udjelu, usmjerenju, obliku, veličini kompozita, te prirodi i jakosti veze između konstituenta.⁴ Tipične vrste kompozitnih materijala su kompozitni građevinski materijali, metalni kompoziti, keramički kompoziti, te polimerni kompoziti.⁴ Punila obično imaju veću čvrstoću i tvrdoću u odnosu na matricu. Mogu biti vlaknasta i čestična. Čestična punila imaju jednake dimenzije u svim smjerovima. Mogu biti sferičnog, pločastog, te drugih pravilnih ili nepravilnih oblika. Postoje dvije osnovne vrste kompozita sa čestičnim punilima. Kompoziti sa velikim čestičnim punilima i kompoziti sa malim čestičnim punilima.⁵ Mala čestična punila ojačavaju materijal na molekularnoj razini. Dimenzije su im između 10 i 100 nm. Velika čestična punila nemaju utjecaj na molekularnoj razini. Služe za prenošenje opterećenja, radi čega se koriste za povećanje vrijednosti vlačne, prekidne čvrstoće materijala, Youngovog modula, te postotka produljenja materijala pod utjecajem naprežanja.⁵ Vlaknasta punila imaju znatno veću duljinu u odnosu na promjer. S obzirom na omjer duljine i promjera, vlaknasta punila se dijele na kontinuirana i diskontinuirana vlakna. Što je promjer vlakana manji to je veća čvrstoća kompozita. U pravilu, kontinuirana vlaknasta punila kompozitima daju veću čvrstoću u odnosu na diskontinuirana punila. Matrica čini kontinuiranu

fazu kompozita, te služi održavanju orijentacije punila, položaja i štiti punilo od abrazije i okolišnih uvjeta.⁵

Zbog nedostataka polilaktida istražuju se načini poboljšanja njegovih svojstava i smanjenja cijene proizvodnje. Zato se ispituje utjecaj raznih punila na promjene karakteristika polilaktida. Ispituje se utjecaj grafitnih, karobantnih, mineralnih i mnogih drugih materijala.

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

Kao polimerna matrica u eksperimentu se koristio alifatski poliestar polilaktid (PLA) tvrtke NaturWorks LLC pod nazivom IngeoBiopolymer 3251D, čija specifična gustoća (ASTM) u odnosu na deioniziranu vodu istog volumena iznosi $1,24 \text{ g cm}^{-3}$, temperature tališta kristalinične faze 155°C i staklišta 55°C . Polilaktid je bezbojan materijal visoke čvrstoće, sjaja te otpornosti na UV zračenje.

Koristili smo dvije vrste punila. Grafitne pahulje su sjajne srebrne ili crne čestice, molekulske mase 12 g mol^{-1} , tališta između 3652 i 3697°C , te relativne gustoće $1,9 \text{ g cm}^{-3}$. Veličine čestica su oko $150\mu\text{m}$.⁷

Amorfni grafit je crne boje. Sadrži 60-90 % ugljika. Veličina čestice može biti od 2 do $5 \mu\text{m}$.⁸

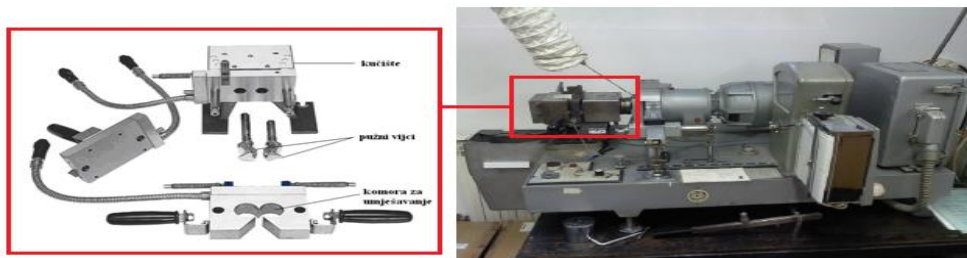
Ispitivani uzorci su bili različitih koncentracija. Od referentnog čistog PLA odnosno 0%, te dalje 0,1%, 0,5%, 1%, te 5%.

3.2. Priprava kompozita

PLA i punila smo umješavali na dva načina. Pomoću Brabender gnjetalice, uređaja za umješavanje kompozita, te iz otopine. Kompozite PLA sa grafitnim pahuljama smo označavali sa PLACA. Kompozite PLA s amorfnim grafitom smo označavali sa PLACB. Kompozite iz otopina sa graphit flakes punilom smo označavali sa PLAAOT. Kompozite iz otopina s amorfni grafit punilom smo označavali sa PLABOT. Broj koji se nalazi nakon naziva označava koncentraciju punila u kompozitu. Kao npr. PLACA0,1 označava kompozit sa 0,1% grafitnih pahulja.

3.2.1. Priprava pomoću Brabender gnjetalice

Osnovni parametri o kojima je važno voditi računa za kvalitetnu pripravu su temperatura i broj okretaja pužnih vijaka. Umješavanje se provodi na temperaturi višoj od tališta. Kod odabira temperature je važno biti oprezan da nebi došlo do termičke degradacije materijala. Umješavanje je provedeno pri temperaturi 190°C . Na **Slici 3.1.** je prikazana Brabender gnjetalica.



Slika 3.1. Brabender gnjetalica SVECIPOLE FKIT⁹

Što se tiče umješavanja, PLA i punila se ubacuju pri 10 okr/min, te se komora zatvara. Umješavanje traje 5 minuta. Nakon jedne minute brzinu okretanja pužnih vijaka se postepeno povećava do 60 okr/min. Nakon što je prošlo 5 minuta broj okretaja se smanjuje na nulu, a Brabender gnjetalica isključuje. Otvora se komora za umješavanje, te se špatulama sakupa materijal i razvlačili na što tanje dijelove. U **Tablici 3.1.** je prikazan sastav kompozita za umješavanje na gnjetalici.

Tablica 3.1.Sastav kompozita za umješavanje na gnjetalici

| KOMPOZIT | Udio polimera (%) | Udio punila (%) | Masa polimera(g) | Masa punila (g) |
|----------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| PLA | 100,00 | 0,00 | 40,00 | 0,000 |
| PLACA0,1 | 99,90 | 0,10 | 40,00 | 0,040 |
| PLACA0,5 | 99,50 | 0,50 | 40,00 | 0,201 |
| PLACA1 | 99,00 | 1,00 | 40,00 | 0,404 |
| PLACB5 | 95,00 | 5,00 | 40,00 | 2,105 |
| PLACB0,1 | 99,90 | 0,10 | 40,00 | 0,040 |
| PLACB0,5 | 99,50 | 0,50 | 40,00 | 0,201 |
| PLACB1 | 99,00 | 1,00 | 40,00 | 0,404 |
| PLACB5 | 95,00 | 5,00 | 40,00 | 2,105 |

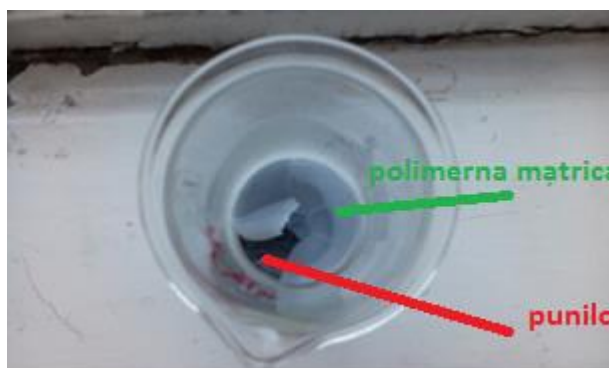
3.2.2. Priprava kompozita iz otopine

Otopina polilaktida dobiva se otapanjem granula polilaktida u 75 mL kloroforma. Smjese se prvo miješaju magnetnom miješalicom, te ULTRA TURRAX miješalom pri broju okretaja miješala 9000 min^{-1} u trajanju od jedne minute. Na **Slici 3.2.** prikazana je ULTRA TURRAX miješalica. Miješanje se vrši na sobnoj temperaturi. Dobivena smjesa se izlijeva u kalupe, te suši 45 minuta u vakuum sušioniku na temperaturi od 80-90 °C. Kompoziti su se dodatno sušili u sušioniku preko noći na temperaturi od 60-65 °C kako bi se uklonio ostatak otapala.



Slika 3.2. ULTRA TURRAX miješalica

Jedan kompozit smo ciljano ostavili da se suši na zraku. Formirala su se 2 sloja unutar čaše. To je prikazano na **Slici 3.3.** Sušenjem u vakum sušioniku dobili smo punilo dispergirano u polimernoj matrici.



Slika 3.3. Formirana 2 sloja nakog sušenja na zraku

Sušenjem u vakum sušioniku kloroform je vrlo brzo ispario, te punilo nije stiglo proći kroz PLA, već je ostalo zarobljeno unutar strukture PLA.

Sušenje na zraku je trajalo puno dulje, te se sušenje odvijalo postepeno i polako. Punilo ima veću gustoću u odnosu na polilaktid. Bilo je dovoljno vremena da se čestice punila skupe ispod PLA.

Sastavi pripremljenih kompozita iz otopina prikazani su u **Tablici 3.2.**

Tablica 3.2. Sastavi kompozita za dobivanje iz otopine

| Ime | Udio polimera (%) | Masa polimera (g) | Udio punila (%) | Masa punila (g) |
|----------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| PLACA0,1 | 99,90 | 10,00 | 0,10 | 0,010 |
| PLACA1 | 99,00 | 10,00 | 1,00 | 0,101 |
| PLACB0,1 | 99,90 | 10,00 | 0,10 | 0,010 |
| PLACB1 | 99,00 | 10,00 | 1,00 | 0,101 |
| PLACA4 | 95,96 | 10,00 | 4,04 | 0,404 |

3.2.3. Prešanje u kalupe

Nakon priprave kompozita na Brabender gnjetalici odnosno iz otopina, slijedilo je prešanje kompozita u kalup. Dobiveni uzorci nazivaju se epruvete. Na **Slici 3.4.** se nalazi Preša Dake Model 44-226.



Slika 3.4. Preša Dake Model 44-226⁹

Temperatura mora biti veća od temperature tališta. Mi smo prešali na vrijednosti temperaturi gornje ploče 180 °C, odnosno donje ploče 230 °C. Prešanje traje 10 minuta.

Kalup nam je koristio za pripravu kompozita za određivanje mehaničke čvrstoće kompozita i određivanje kontaktnog kuta materijala. Umetali smo po 10 grama uzorka, te smo izrezivali epruvete širine 1 cm, odnosno duljine 10 cm. Neke epruvete smo trgali, te koristili za DSC i TGA analizu.

Uzorci se umeću u kalup koji leži na teflonskom papir, koji leži na limenoj ploči, kalup se pokriva teflonskim papirom, te limenom pločom.

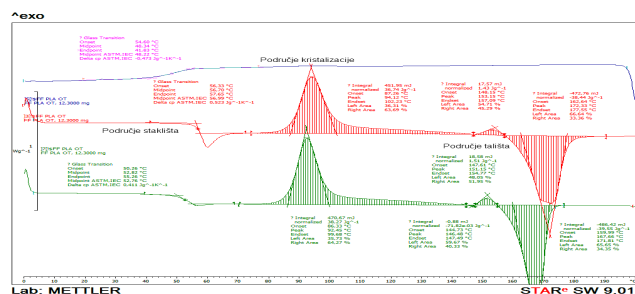
Zbog opasnosti da uzorak, zbog pritiska ne ispadne iz kalupa, donju ploču smo postepeno podizali. Prvo se podiže do točke u kojoj se podloga za kalup i gornja ploča dodiruju. Kako se kompozit počinje taliti, mogu se postepeno sve više približavati gornja i donja ploču, nakon 2,5 minute mogu se dodatno približiti. Nakon 5 minuta se gornja i donja ploča u potpunosti stisnu, te se pomoću poluge ispumpava zrak sve dok tlak nije između 960 i 1600 kPa. Nakon ovog koraka prešanje traje još 5 minuta. Nakon što je prešanje gotovo, gasi se grijanje i pušta voda kroz prešu. Na ulazu, voda prolazi kroz gornju ploču, a na izlazu kroz donju ploču. Nakon toga kalup se vadi iz preše.

3.3. Metode karakterizacije kompozita

3.3.1. Diferencijalno pretražna kalorimetrija

Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska metoda koja se koristi za određivanje temperatura i toplinskih tokova u vezi s faznim i ostalim prijelazima u materijalima. Mjerenja daju kvalitativnu i kvantitativnu informaciju o fizikalnim i kemijskim procesima koji uključuju endotermne ili egzotermne efekte ili promjene toplinskog kapaciteta. DSC analizom se može dobiti uvid u temperature staklastih prijelaza materijala, temperature taljenja i kristalizacije, te odrediti stupanj kristalnosti materijala. Metoda se zasniva na mjerenju razlike toplinskog toka između mjerenog uzorka i reference. Mjerni je signal razmjernan razlici toplinskog toka. ⁹

Mjerenja su provedena na uređaju Mettler Toledo DSC823 (**Slika 3.5.**). Rezultati analize obrađivani su software-ski pomoću programa TA Universal Analysis. Mase uzoraka su u rasponu od 10 do 12 mg. **Tablica 3.3.** prikazuje uvjete mjerenja diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Cijeli termodinamički proces je grafički prikazan na **Slici 3.6.**



Slika 3.5. Mettler Toledo DSC823 ⁹

Slika 3.6. DSC analiza, TA Universal analysis

Tablica 3.3. Uvjeti mjerenja diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

| Uvjeti | Hlađenje | Zagrijavanje | Hlađenje | Zagrijavanje |
|--|----------|--------------|----------|--------------|
| Početna temperatura, °C | 25 | 0 | 200 | 0 |
| Konačna temperatura, °C | 0 | 200 | 0 | 200 |
| Brzina zagrijavanja, °C min ⁻¹ | - | 10 | - | 10 |
| Brzina hlađenja, °C min ⁻¹ | 10 | | 10 | |
| Vrijeme zadržavanja na konačnoj temperaturi, min | 2 | 2 | 2 | 2 |

3.3.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je na uređaju TGA Q 500 2910 (Slika 3.8). Mjerenja su provedena u struji dušika brzinom zagrijavanja $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ od sobne temperature do 450°C , na kojoj se uzorak zadržavao 2 minute, te u struji zraka istom brzinom zagrijavanja do 700°C . Masa uzoraka je bila između 14 i 16 mg. Dobiveni rezultati obrađivani su pomoću programa "Ta Universal Analysis".

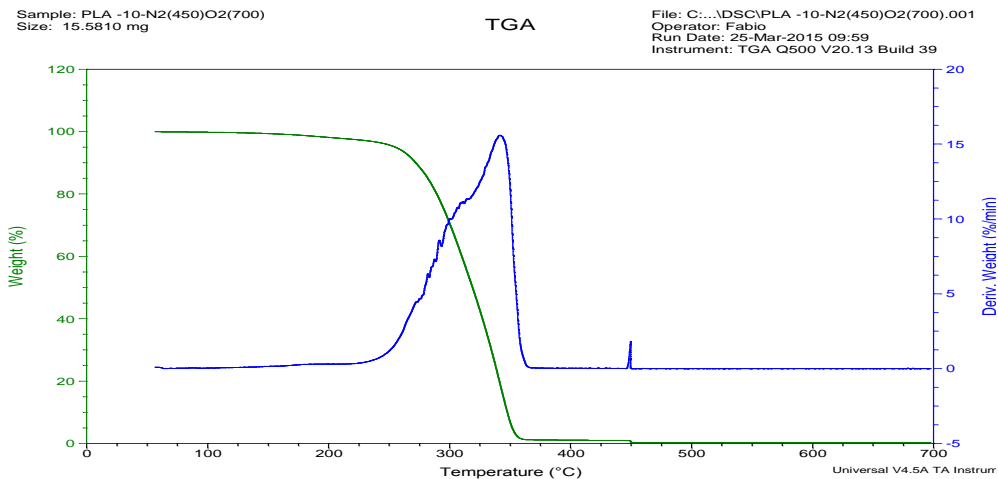


Slika 3.8. TGA Q 500 2910 (TA Instruments)⁹

Termogravimetrija pripada skupini toplinskih analiza materijala. Primarni cilj ove analize je određivanje termičke stabilnosti ispitivanog materijala. TGA metodom mjerimo promjenu mase materijala kao funkciju temperature ili vremena pri određenim i kontroliranim uvjetima. TGA uključuje kvalitativnu i kvantitativnu analizu koja služi za karakterizaciju polimera, polimernih mješavina i niskomolekulskih komponenata.¹⁰

Osnovne komponente TGA instrumenta su električna peć, visoko precizna vaga i posudica. U posudicu koja je obično od platine, aluminijske ili keramičke. U nju se stavlja uzorak. Metoda se zasniva na mjerenju promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu.¹¹

Kao rezultat analize dobije se graf (Slika 3.9.) iz kojeg se može kvantitativno odrediti gubitak mase u materijalu, udio toplinski razgrađene tvari, te raspon temperatura unutar kojih dolazi do promjena. Na Slici 3.9. je prikazana krivulja ovisnosti promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i prva derivacija te krivulje.



Slika 3.9. TG i DTG termogram

3.3.4. Kontaktni kut

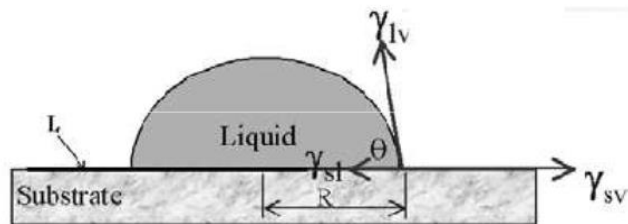
Kontaktni kut testnih kapljevina određivan je goniometrom. Goniometar je opremljen softverom za izračunavanje slobodne energije površine krutine kao i komponentata slobodne energije površine. Na **Slici 3.10.** je prikazan goniometar. Ovom metodom mjeri se sposobnost močenja (kvašenja) materijala.



Slika 3.10. Goniometar DataPhysics OCA 20⁹

Goniometar se sastoji od postolja, izvora svjetlosti, kamere, te dijelova koji služe za pomicanje postolja, odnosno kamere. Kamera je spojena na računalo. Računalo pomoću software-a prikazuje slike kapljica. U programu postoje alati koji služe određivanju kontaktnog kuta. Za određivanje kontaktnog kuta koristili smo Sessile drop metodu.¹²

Na **Slici 3.11.** je prikazano određivanje kontaktnog kuta.



Slika 3.11. Određivanje kontaktnog kuta

Kada kap kapljevine dođe u kontakt s čvrstom ravnom površinom, kapljica poprimi određeni oblik. Kontaktni kut se mjeri između osnovne ravnine (dodirne površine kapljevine i krute tvari) i tangente kapljice na granici triju faza (čvrsto, kapljevito, plinovito). Svaka od triju faza ima određenu površinsku energiju, te ona utječe na veličinu kontaktnog kuta.

Slobodnu površinsku energiju smo računali pomoću 3 metode. AB (acid-base), OWRK, te WU metodom. OWRK metodom se mjeri udio polarne faze odnosno udio disperzne faze. Za ovu metodu su potrebne 2 kapljevine. Jedna polarna (formamid, voda) i jedna nepolarna (dijodometan), pri čemu se kao prosječna vrijednost uzima geometrijska sredina. Wu metoda je nadogradnja na OWRK metodu, no razlika je što se kod Wu metode koristi harmonijska sredina. AB metoda razdvaja polarnu komponentu na bazu i kiselinu. Pošto imamo 3 nepoznate veličine trebaju nam 3 kapljevine za rješavanje jednadžbe.¹³ Koristili smo vodu, formamid i dijodometan.¹³

3.3.5. Univerzalna mehanička kidalica

Na kidalici se provodi ispitivanje vlačne čvrstoće ili statički vlačni test. Ovim testom ispituju se naprezanje, prekidno istežanje, prekidna čvrstoća i elastični modul. To se provodi rasteznim ispitivanjem.¹⁴

Mjerenja su provedena na kidalici ZWICK/RÖEL UTM 1445. Mjerenja su se vršila na sobnoj temperaturi, brzinom 1 mm min^{-1} , na mjernom području od 50 mm. **Slika 3.12.** prikazuje Univerzalnu mehaničku kidalicu. Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima. Osnovne komponente sustava su: kidalica s rasponom brzine mjerenja od $1\text{-}400 \text{ mm min}^{-1}$, područjem rastežanja od 40-1500 mm, tri mjerne glave maksimalno opteretive do 200 N, 1 kN i 10 kN, termokomora temperaturnog raspona od -60 do $+150 \text{ }^\circ\text{C}$.⁹

Mehanička svojstva materijala ukazuju na ponašanje materijala pod utjecajem nekog oblika naprezanja, a ovise o strukturi materijala, temperaturi, načinu i vrsti opterećenja, te utjecaju vlažnosti i okoline. Krivulje naprezanja se razlikuju za pojedine skupine polimernih materijala, te opisuju njihova mehanička svojstva.¹⁴



Slika 3.12. Univerzalna mehanička kidalica ZWICK/RÖEL UTM 1445⁹

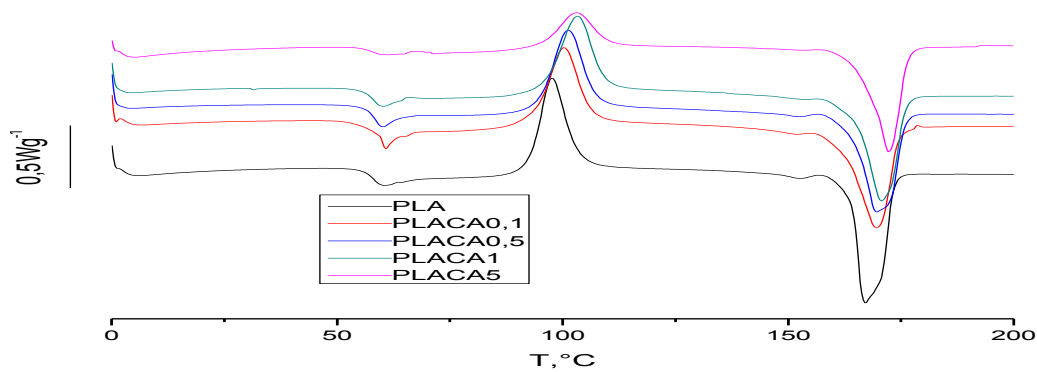
4. Rezultati i rasprava

4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

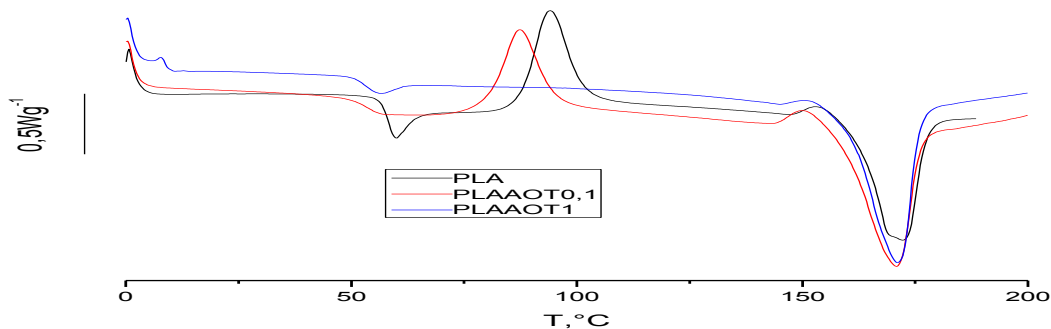
Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom dobiva se uvid u promjenu temperatura staklastog prijelaza materijala, vrijednosti temperatura i entalpija taljenja, temperatura kristalizacije kristalnih domena, te omogućava izračun stupanja kristalnosti uzorka. DSC analiza provedena na polilaktidu i kompozitima sastoji se od 2 ciklusa grijanja i jednog ciklusa hlađenja u 8 koraka. Hlađenje uzorka sa sobne temperature na 0 °C (1. korak), zadržavanje uzorka 2 minute na toj temperaturi (2. korak), prvo grijanje do 200 °C (3. korak), ponovno zadržavanje uzorka 2 minute na konačnoj temperaturi (4. korak), hlađenje od 200 do 0°C (5. korak), zadržavanje na konačnoj temperaturi (6. korak), ponovni ciklus grijanja (7. korak), te zadržavanje uzorka 2 minute na konačnoj temperaturi. (8.korak).

Na **Slici 4.1.** je prikazan ciklus prvog zagrijavanja sa svim faznim promjenama za čisti polilaktid i kompozite s grafitnim pahuljama sa Brabendera.

Na **Slici 4.2.** možemo vidjeti fazne promjene za čisti polilaktid i kompozite s grafitnim pahuljama pripremljenim u otopinama. Može se primjetiti da PLAAOT1 ne pokazuje područje kristalizacije.



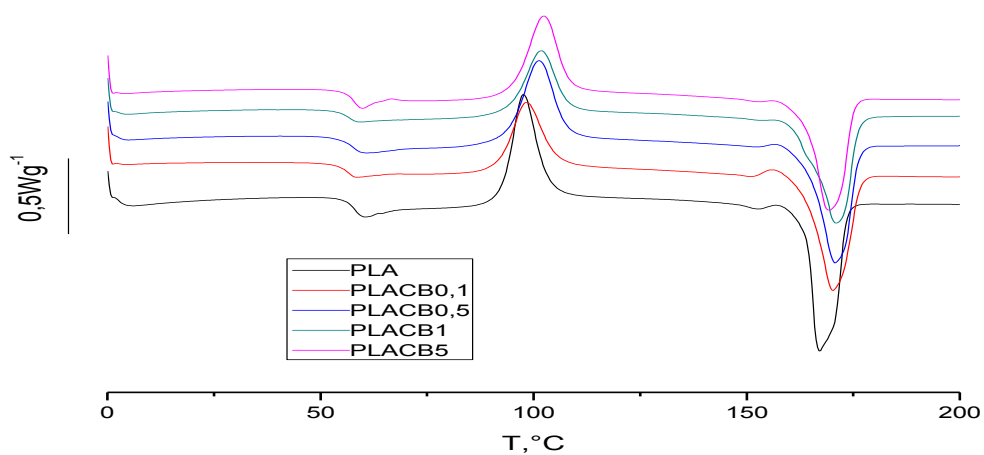
Slika 4.1. Prvo zagrijavanje, PLA i PLACA



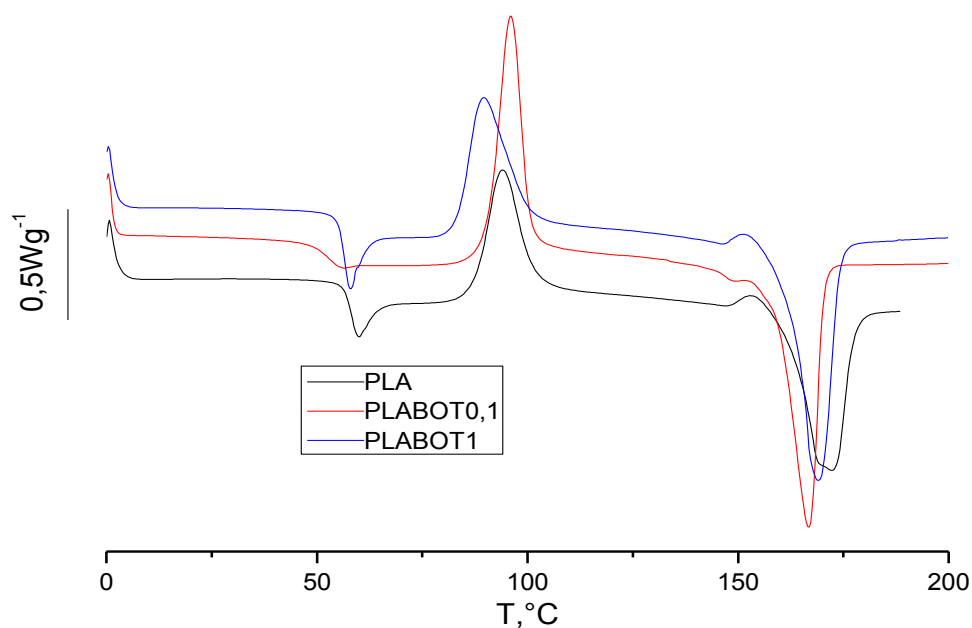
Slika 4.2. Prvo zagrijavanje, PLA, PLAAOT

Na **Slici 4.3.** je prikazan ciklus prvog zagrijavanja sa svim faznim promjenama za čisti polilaktid i kompozite s amorfnim grafitnim punilom sa Brabendera.

Na **Slici 4.4.** se mogu vidjeti fazne promjene za čisti polilaktid i kompozite s amorfnim grafitnim punilom pripremljenim u otopinama.



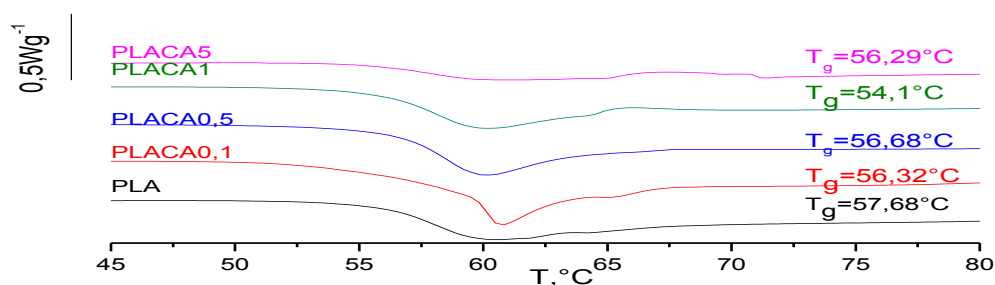
Slika 4.3. Prvo zagrijavanje, PLA i PLACB



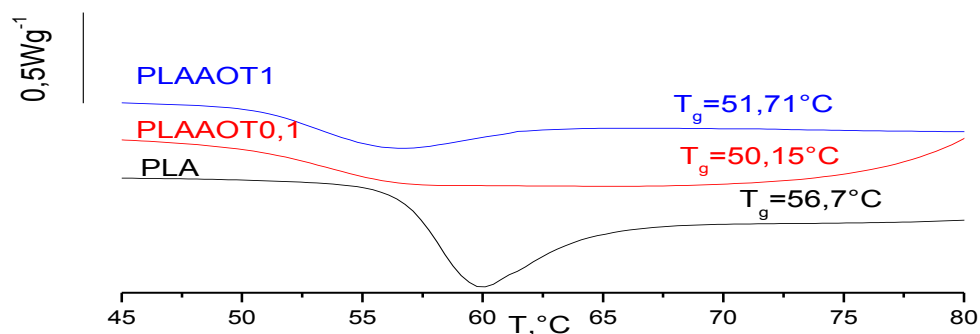
Slika 4.4. Prvo zagrijavanje, PLA,PLABOT

Na **Slici 4.5.** su prikazane krivulje staklastih prijelaza za čisti polilaktid i kompozite s grafitnim pahuljama sa Brabendera. Može se primjetiti da se temperature staklastih prijelaza pomiču prema nižim vrijednostima sa porastom koncentracije punila. U **Tablici 4.1.** se može vidjeti da se promjene toplinskih kapaciteta smanjuju sa porastom koncentracije punila.

Na **Slici 4.6.** su prikazane krivulje staklastih prijelaza za čisti polilaktid i kompozite s grafitnim pahuljama iz otopina. Temperature staklastih prijelaza kompozita su niže u odnosu na čisti polilaktid. U **Tablici 4.1.** se može vidjeti da im se promjene toplinskih kapaciteta smanjuju sa porastom koncentracije punila.



Slika 4.5. Staklasti prijelazi pri prvom zagrijavanju, PLACA



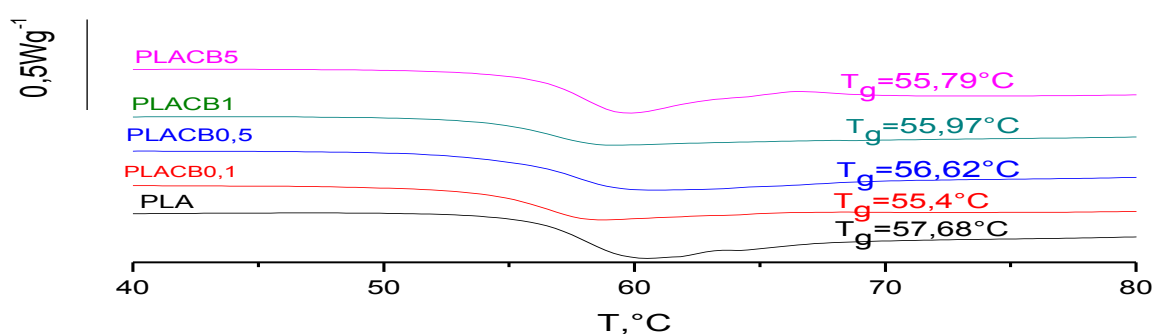
Slika 4.6. Staklasti prijelazi pri prvom zagrijavanju, PLAAOT

Tablica 4.1. Temperature staklišta (T_g) i promjene toplinskih kapaciteta (Δc_p)

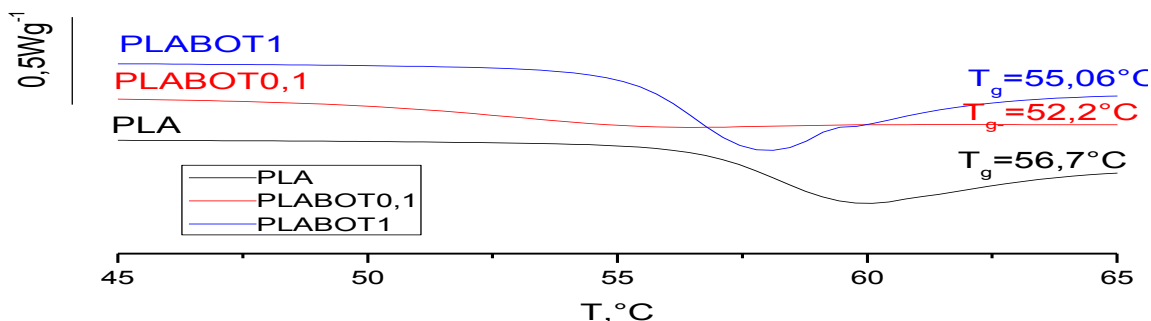
| Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\Delta c_p, \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ | Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\Delta c_p, \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|----------|-----------------------|---|-----------|-----------------------|---|
| PLA | 57,68 | 1,157 | PLA | 56,7 | 0,523 |
| PLACA0,1 | 56,32 | 0,718 | PLAAOT0,1 | 50,15 | 0,4 |
| PLACA0,5 | 56,68 | 0,694 | - | - | - |
| PLACA1 | 54,1 | 0,296 | PLAAOT1 | 51,71 | 0,201 |
| PLACA5 | 56,29 | 0,28 | - | - | - |

Na **Slici 4.7.** su prikazane krivulje staklastih prijelaza za čisti polilaktid i kompozite s amorfnim grafitom sa Brabendera. Može se primjetiti da se temperature staklastih prijelaza pomiču prema nižim vrijednostima sa porastom koncentracije punila. U **Tablici 4.2.** se može vidjeti da su vrijednosti toplinskih kapaciteta manje za kompozite u odnosu na čisti polilaktid, ali bez jasne ovisnosti o koncentraciji punila.

Na **Slici 4.8.** su prikazane krivulje staklastih prijelaza za čisti polilaktid i kompozite s amorfnim grafitom iz otopina. Temperature staklastih prijelaza kompozita su niže u odnosu na čisti polilaktid. U **Tablici 4.2.** se može vidjeti da su vrijednosti toplinskih kapaciteta niže sa porastom koncentracije punila.



Slika 4.7. Staklasti prijelazi pri prvom zagrijavanju, PLACB



Slika 4.8. Staklasti prijelazi pri prvom zagrijavanju, PLABOT

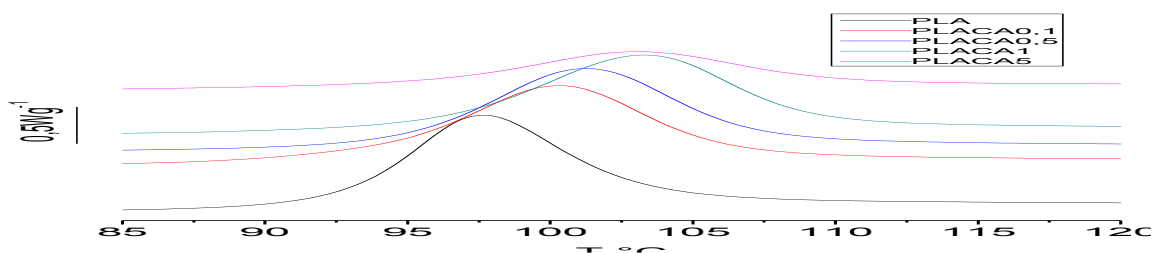
Tablica 4.2. Temperature staklišta (T_g) i promjene toplinskih kapaciteta (Δc_p)

| Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\Delta c_p, \text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ | Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\Delta c_p, \text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|----------|-----------------------|--|-----------|-----------------------|--|
| PLA | 57,68 | 1,157 | PLA | 56,7 | 0,523 |
| PLACB0,1 | 55,4 | 0,551 | PLABOT0,1 | 52,2 | 0,392 |
| PLACB0,5 | 56,62 | 0,76 | - | - | - |
| PLACB1 | 55,97 | 0,601 | PLABOT1 | 55,06 | 0,535 |
| PLACB5 | 55,79 | 0,513 | - | - | - |

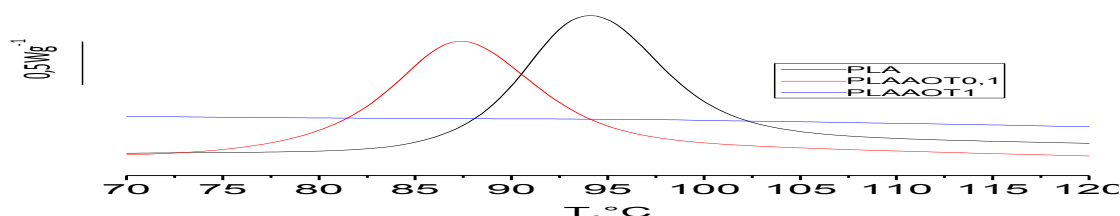
Temperature staklastih prijelaza čistog PLA i kompozita sa Brabendera određenih tijekom prvog zagrijavanja nalaze se oko 57 °C, vrijednosti im se smanjuju sa porastom koncentracije punila. Staklišta im se međusobno ne razlikuju značajno što može ukazivati na neometanu pokretljivost polimera u pristustvu punila ili utjecaj toplinske povijesti uzoraka tijekom njihove obrade. Temperature staklastih prijelaza uzoraka iz otopina se dosta rasipaju. Takvo ponašanje može biti uzrokovano zaostalim naprezanjima iz procesa pripreve.

Na **Slici 4.9** su prikazane krivulje kristalizacija pri prvom zagrijavanju čistog polilaktid i kompozita s grafitnim pahuljama sa Brabendera. Vidi se da temperature maksimuma krivulja kristalizacija rastu sa porastom koncentracije grafitnih pahulja u kompozitima sa Brabendera. U **Tablici 4.3.** su prikazane temperature maksimuma i entalpije kristalizacija prvog grijanja. Entalpije kristalizacija PLACA su manje u odnosu na čisti polilaktid. Za PLACA0,1, PLACA0,5 i PLACA1 su podjednake, no za PLACA5 se entalpija kristalizacije za duplo smanji u odnosu na ostale kompozite s grafitnim pahuljama sa Brabendera.

Na **Slici 4.10** su prikazane krivulje kristalizacija pri prvom zagrijavanju čistog polilaktid i kompozita s grafitnim pahuljama iz otopina. Vidi se da se temperature maksimuma krivulja kristalizacije smanjuju sa porastom koncentracije grafitnih pahulja u kompozitima. Pri 1 %-tnoj koncentraciji punila, nije se dogodila kristalizacija. Entalpije kristalizacija PLAAOT (**Tablica 4.3.**) su manje u odnosu na čisti polilaktid.



Slika 4.9. Kristalizacija pri prvom zagrijavanju, PLACA



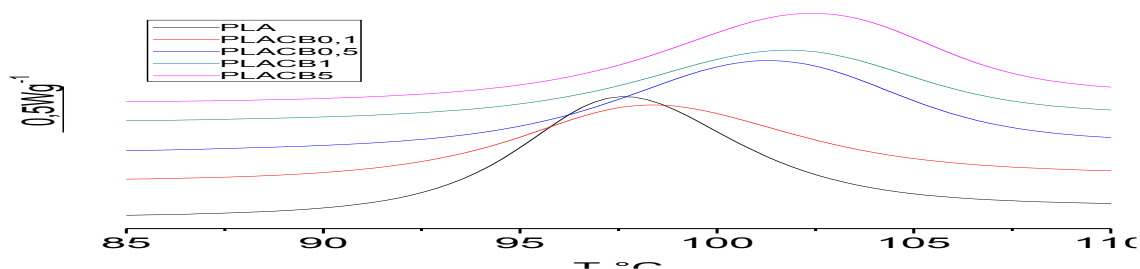
Slika 4.10. Kristalizacija pri prvom zagrijavanju, PLAAOT

Tablica 4.3. Temperature maksimuma i entalpije kristalizacija prvog grijanja

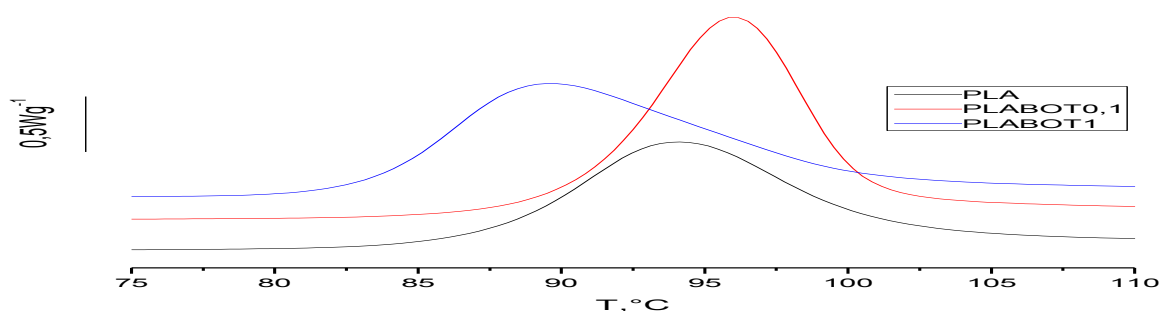
| Uzorak | $T_{max}, ^\circ C$ | H_c, Jg^{-1} | Uzorak | $T_{max}, ^\circ C$ | H_c, Jg^{-1} |
|----------|---------------------|----------------|-----------|----------------------|----------------|
| PLA | 97,73 | 62,87 | PLAOT | 94,12 | 36,74 |
| PLACA0,1 | 100,37 | 56,09 | PLAAOT0,1 | 87,34 | 21,59 |
| PLACA0,5 | 101,28 | 57,2 | | | |
| PLACA1 | 103,26 | 57,15 | PLAAOT1 | Nije iskristalizirao | |
| PLACA5 | 102,99 | 27,3 | | | |

Na **Slici 4.11.** su prikazane krivulje kristalizacija pri prvom zagrijavanju čistog PLA i kompozita s amorfnim grafitom sa Brabendera. Vidi se da temperature maksimuma kristalizacije rastu sa porastom koncentracije amorfnog grafita. U **Tablici 4.4.** su prikazane temperature maksimuma i entalpije kristalizacija prvog grijanja. Entalpije kristalizacija PLACB su manje u odnosu na čisti polilaktid. Ne vidi se jasan trend promjena vijednosti entalpija kristalizacija sa porastom koncentracije punila.

Na **Slici 4.12** su prikazane krivulje kristalizacija pri prvom zagrijavanju čistog PLA i kompozita sa amorfnim grafitom iz otopina. Vidi se da se vrijednosti temperatura maksimuma kristalizacija smanjuju sa porastom koncentracija amorfnog grafita. Entalpije kristalizacija PLABOT su manje u odnosu na čisti polilaktid. (**Tablica 4.4.**)



Slika 4.11. Kristalizacija pri prvom zagrijavanju, PLACB



Slika 4.12. Kristalizacija pri prvom zagrijavanju, PLABOT

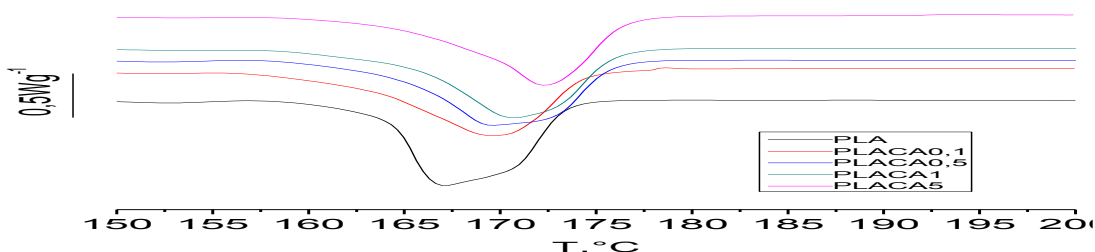
Tablica 4.4. Temperature maksimuma i entalpije kristalizacija prvog grijanja

| Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_c, Jg^{-1} | Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_c, Jg^{-1} |
|----------|---------------------------|-----------------------|-----------|---------------------------|-----------------------|
| PLA | 97,73 | 62,87 | PLAOT | 94,12 | 36,74 |
| PLACB0,1 | 99,6 | 47,93 | PLABOT0,1 | 96,01 | 33,34 |
| PLACB0,5 | 101,28 | 51,29 | | | |
| PLACB1 | 101,74 | 37,08 | PLABOT1 | 89,64 | 30,16 |
| PLACB5 | 102,43 | 49,36 | | | |

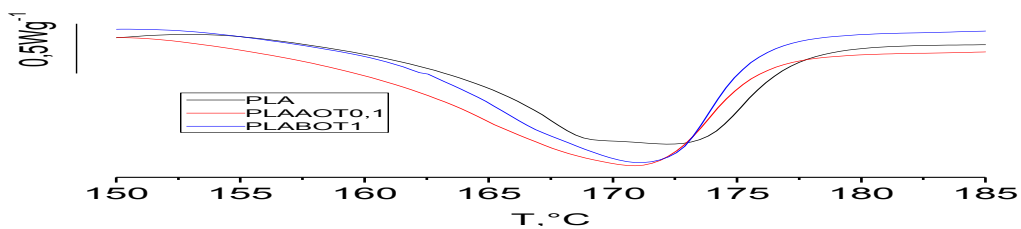
Pomak temperature kristalizacije kompozita sa Brabendera prema višim temperaturama ukazuje na umanjenu sposobnost kristalizacije polimerne matrice. Na temperaturi kristalizacije prisustvo punila u polimernoj matrici dolazi do izražaja tako što smanjuje njezinu pokretljivost i sposobnost stvaranja kristalnih lamela. Čestice ometaju interakciju između razdvojenih molekula kristalne faze, te je potrebna viša temperatura da bi se postigla interakcija.

Daljnijim dovođenjem topline kristali se počinju taliti. Na **Slici 4.13.** su prikazane krivulje taljenja pri prvom zagrijavanju čistog PLA i kompozita s grafitnim pahuljama sa Brabendera. Vidi se da se vrijednosti temperatura minimuma krivulja taljenja pomiču prema višim vrijednostima sa porastom koncentracija grafitnih pahulja. U **Tablici 4.5.** su prikazane temperature minimuma i entalpije taljenja prvog grijanja. Entalpije taljenja prvo porastu za PLACA0,1, te se smanjuju sa porastom koncentracije punila. Jedino iznimka je PLACA0,5. On ima najnižu temperaturu minimuma krivulje taljenja u odnosu na ostale kompozite i čisti polilaktid.

Na **Slici 4.14.** su prikazane krivulje taljenja pri prvom zagrijavanju čistog PLA i kompozita s grafitnim pahuljama iz otopina. Vidi se da se vrijednosti temperatura minimuma krivulja taljenja rastu sa koncentracijom punila. Entalpije tališta rastu sa porastom koncentracije punila u odnosu na čisti polilaktid. (**Tablica 4.5.**)



Slika 4.13. Taljenje pri prvom zagrijavanju, PLACA



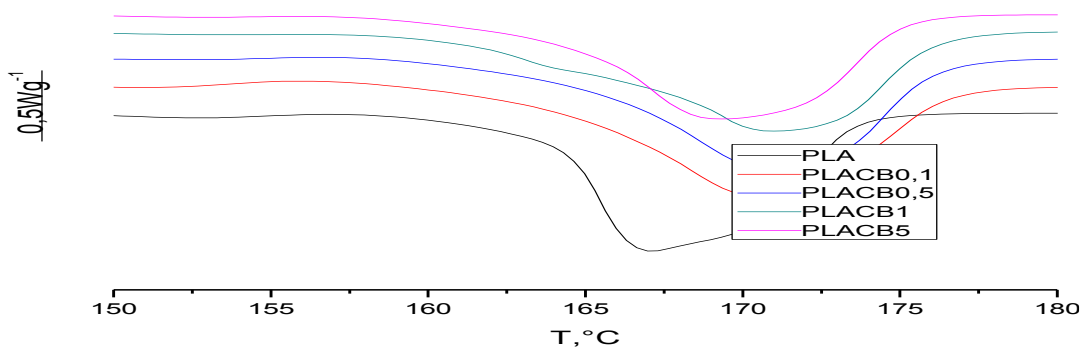
Slika 4.14. Taljenje pri prvom zagrijavanju,PLAAOT

Tablica 4.5. Temperature minimuma i entalpije taljenja prvog grijanja

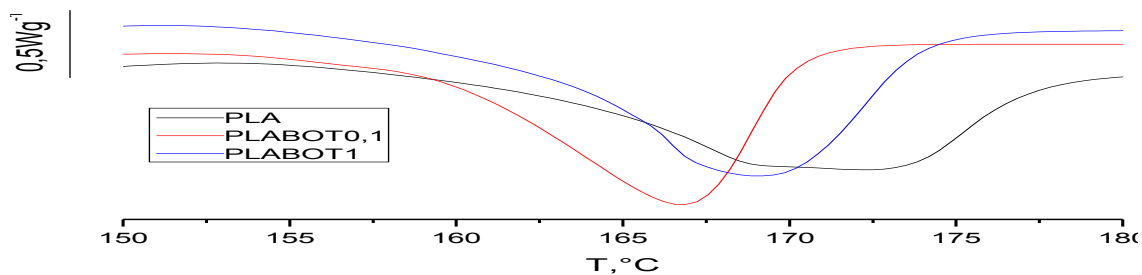
| Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_m, Jg^{-1} | Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_m, Jg^{-1} |
|----------|---------------------------|-----------------------|----------|---------------------------|-----------------------|
| PLA | 167,14 | -54,09 | PLA | 172,33 | -38,44 |
| PLACA0,1 | 169,6 | -55,53 | PLACA0,1 | 170,9 | -44,2 |
| PLACA0,5 | 152,51 | -50,19 | | | |
| PLACA1 | 170,67 | -51,42 | PLACA1 | 171,05 | -50,36 |
| PLACA5 | 172,37 | -46,43 | | | |

Na **Slici 4.15.** su prikazane krivulje taljenja pri prvom zagrijavanju čistog PLA i kompozita s amorfnim grafitom sa Brabendera. Može se primjetiti da se vrijednosti temperatura minimuma krivulja taljenja kompozita veće u odnosu na čisti polilaktid.. U **Tablici 4.6.** su prikazane temperature minimuma i entalpije taljenja prvog grijanja. Entalpije taljenja kompozita su manje u odnosu na čisti polilaktid.

Na **Slici 4.16.** se mogu vidjeti krivulje taljenja pri prvom zagrijavanju čistog PLA i kompozita s amorfnim grafitom iz otopina. Vrijednosti temperatura minimuma krivulja taljenja su manje za kompozite u odnosu na čisti polilaktid. U **Tablici 4.6.** se može vidjeti da su vrijednosti entalpija taljenja kompozita manje u odnosu na na čisti polilaktid.



Slika 4.15. Taljenje pri prvom zagrijavanju,PLACB



Slika 4.16. Taljenje pri prvom zagrijavanju, PLABOT

Tablica 4.6. Temperature minimuma i entalpije taljenja prvog grijanja

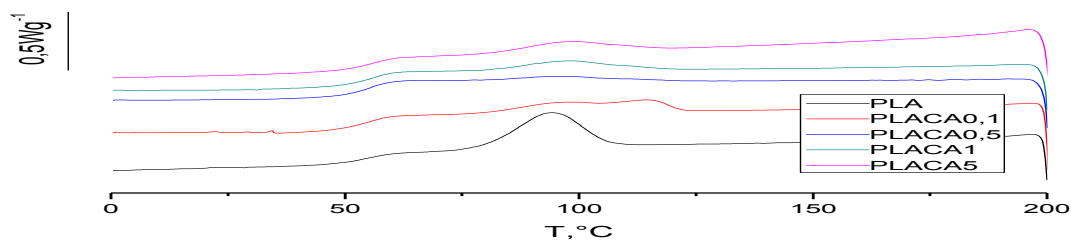
| Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_m, Jg^{-1} | Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_m, Jg^{-1} |
|----------|---------------------------|-----------------------|-----------|---------------------------|-----------------------|
| PLA | 167,14 | -54,09 | PLAOT | 172,33 | -38,44 |
| PLACB0,1 | 170,69 | -50,07 | PLABOT0,1 | 166,72 | -45,49 |
| PLACB0,5 | 170,71 | -49,97 | | | |
| PLACB1 | 170,99 | -52,46 | PLABOT1 | 169,02 | -43,64 |
| PLACB5 | 169,18 | -47,49 | | | |

Kao i kristalizacija temperature taljenja čistog PLA i kompozita su se pomakle prema višim vrijednostima jer prisutnost punila otežava taljenje kristala polilaktida.

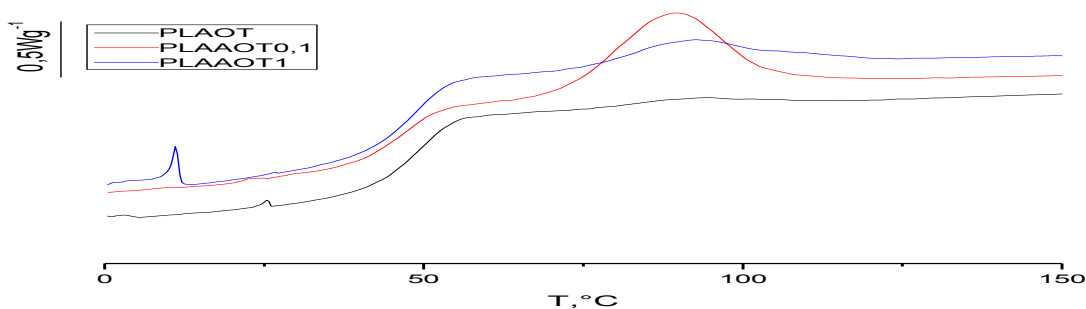
U DSC analizi nakon prvog zagrijavanja od 0°C do 200 °C slijedi kontrolirano hlađenje od 200 °C do 0°C. Prilikom hlađenja možemo analizirati povijest grijanja i zaostala naprezanja materijala.

Na **Slici 4.17.** su prikazane krivulje hlađenja čistog PLA i kompozita s grafitnim pahuljama sa Brabendera. Jedino je čisti polilaktid sa Brabendera iskristalizirao. U **Tablici 4.7.** su prikazane temperature staklišta (T_g) i promjene toplinskih kapaciteta (Δc_p). Ne vidi se jasan trend rasta temperatura staklišta sa porastom koncentracije grafitnih pahulja.

Na **Slici 4.18.** se može vidjeti da čisti polilaktid iz otopine nema područje kristalizacije, te da kompoziti s grafitnim pahuljama iz otopina imaju područje kristalizacije. Promjena toplinskog kapaciteta je manja u odnosu na čisti polilaktid. Sa porastom koncentracije punila su vrijednosti promjena toplinskih kapaciteta sve manja.



Slika 4.17. Hlađenje, PLACA



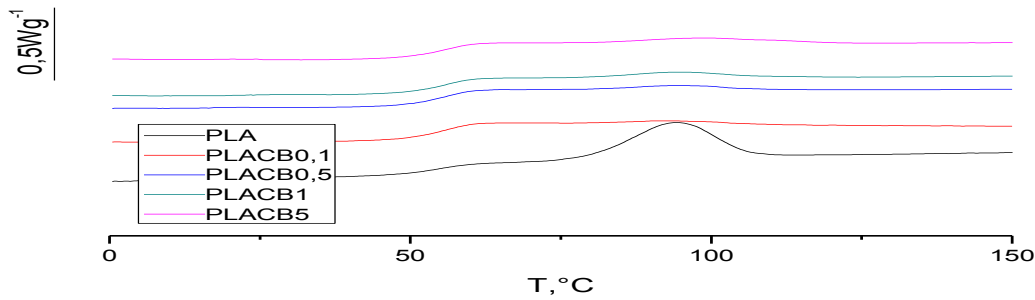
Slika 4.18. Hlađenje, PLAAOT

Tablica 4.7. Temperature staklišta (T_g) i promjene toplinskih kapaciteta (Δc_p)

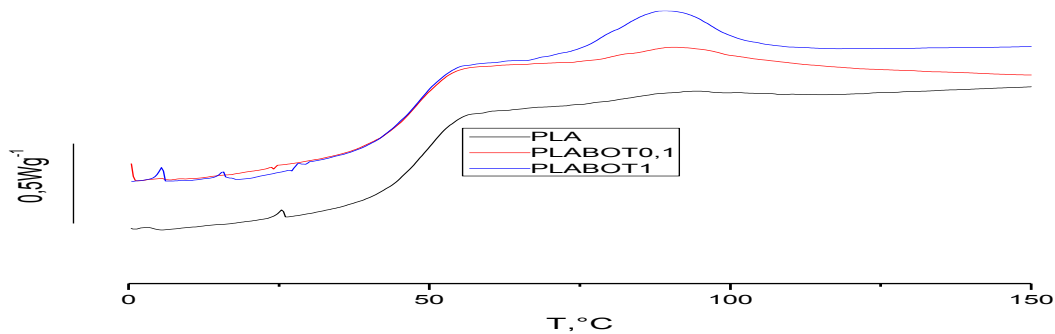
| Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\Delta c_p, \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ | Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\Delta c_p, \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|----------|-----------------------|---|----------|-----------------------|---|
| PLA | 53,96 | -0,349 | PLAOT | 48,34 | -0,473 |
| PLACA0,1 | 53,48 | -0,33 | PLACA0,1 | 48,43 | -0,41 |
| PLACA0,5 | 54,29 | -0,701 | | | |
| PLACA1 | 53,77 | -0,537 | PLACA1 | 53,45 | -0,39 |
| PLACA5 | 57,77 | -0,876 | | | |

Na Slici 4.19. su prikazane krivulje hlađenja čistog PLA i kompozita s amorfnim grafitom sa Brabendera. Jedino čisti polilaktid sa Brabendera ima područje kristalizacije. U Tablici 4.8. se može vidjeti da postoji trend rasta temperatura staklišta sa porastom koncentracije amorfnog grafita. Promjene toplinskih kapaciteta su veće u odnosu na čisti polilaktid.

Na Slici 4.20. su prikazane krivulje hlađenja čistog PLA i kompozita s amorfnim grafitom iz otopina. Čisti polilaktid nema područje kristalizacije, a kompoziti imaju područje kristalizacije. U Tablici 4.7. se može vidjeti da je promjena toplinskog kapaciteta, za kompozite, manja u odnosu na čisti polilaktid. Sa porastom koncentracije punila, promjena toplinskog kapaciteta kompozita je sve manja.



Slika 4.19. Hlađenje, PLACB



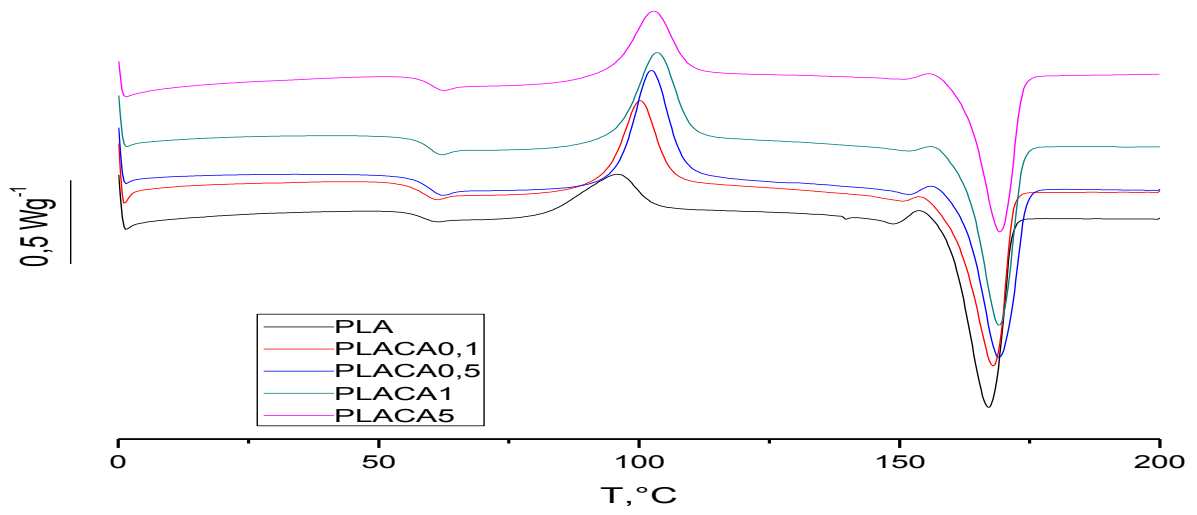
Slika 4.20. Hlađenje, PLABOT

Tablica 4.8. Staklišta i promjene Δc_p pri hlađenju, PLACB, PLABOT

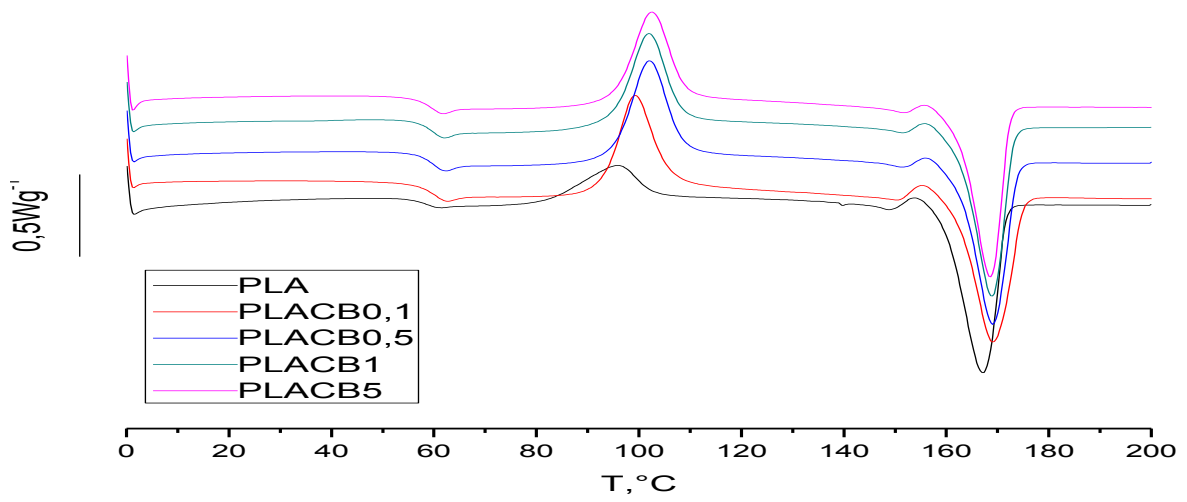
| Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\Delta c_p, \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ | Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\Delta c_p, \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
|----------|-----------------------|---|----------|-----------------------|---|
| PLA | 53,96 | -0,349 | PLA | 48,34 | -0,473 |
| PLACB0,1 | 54,37 | -0,557 | PLACB0,1 | 45,07 | -0,35 |
| PLACB0,5 | 55,42 | -0,61 | | | |
| PLACB1 | 55,61 | -0,508 | PLACB1 | 47,54 | -0,381 |
| PLACB5 | 55,62 | -0,443 | | | |

Dalje slijedi drugo zagrijavanje koje je ključno za određivanje udjela pojedine faze (amorfne i kristalne) unutar PLA kompozita. Zagrijava se od 0 °C do 200 °C.

Na slikama 4.21. i 4.22. su prikazani fazni prijelazi prilikom drugog zagrijavanja. Staklasti prijelazi, kristalizacija i taljenje čistog polilaktida i PLACA i PLACB kompozita.



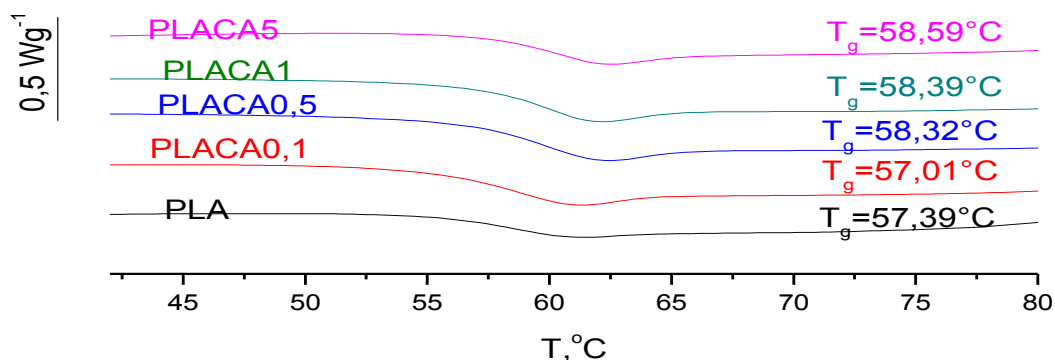
Slika 4.21. Drugo zagrijavanje, PLACA



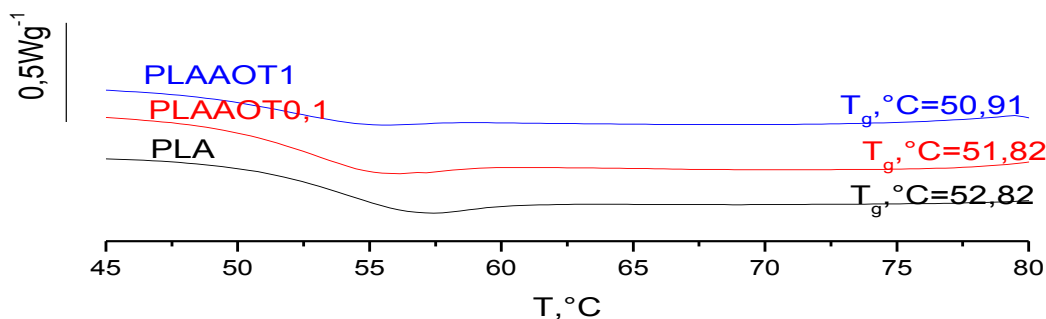
Slika 4.22. Drugo zagrijavanje, PLACB

Na **Slici 4.23.** su prikazani staklasti prijelazi kompozita s grafitnim pahuljama sa Brabendera. Vidi se trend rasta vrijednosti temperatura staklišta, osim za PLACA0,1. U **Tablici 4.10.** su prikazane temperature staklišta(T_g) i promjene toplinskih kapaciteta (Δc_p). Sve promjene toplinskih kapaciteta kompozita veće u odnosu na čisti polilaktid.

Na **Slici 4.24.** su prikazani staklasti prijelazi kompozita s grafitnim pahuljama iz otopina. Vidi se trend smanjenja vrijednosti temperatura staklišta sa porastom koncentracije punila. U **Tablici 4.10.** se može vidjeti da za kompozite iz otopina postoji trend smanjenja promjene toplinskog kapaciteta sa porastom koncentracije punila.



Slika 4.23. Staklasti prijelazi pri drugom zagrijavanju, PLACA



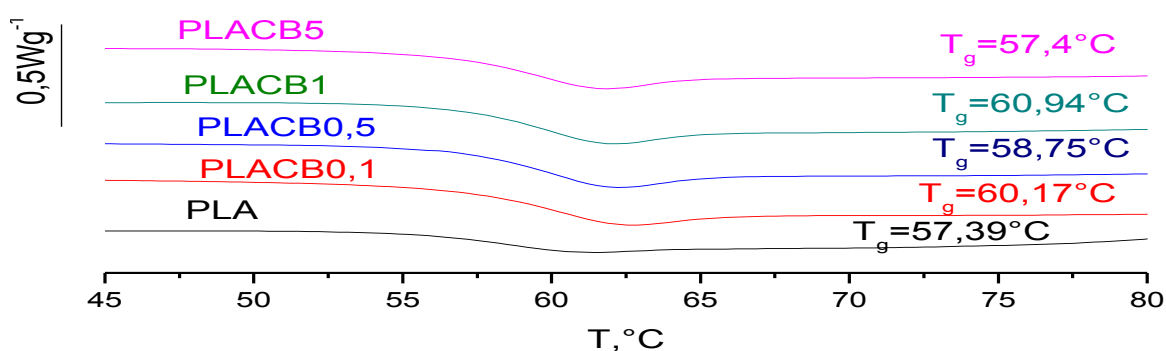
Slika 4.24. Staklasti prijelazi pri drugom zagrijavanju, PLAAOT

Tablica 4.10. Temperature staklišta(T_g) i promjene toplinskih kapaciteta (Δc_p)

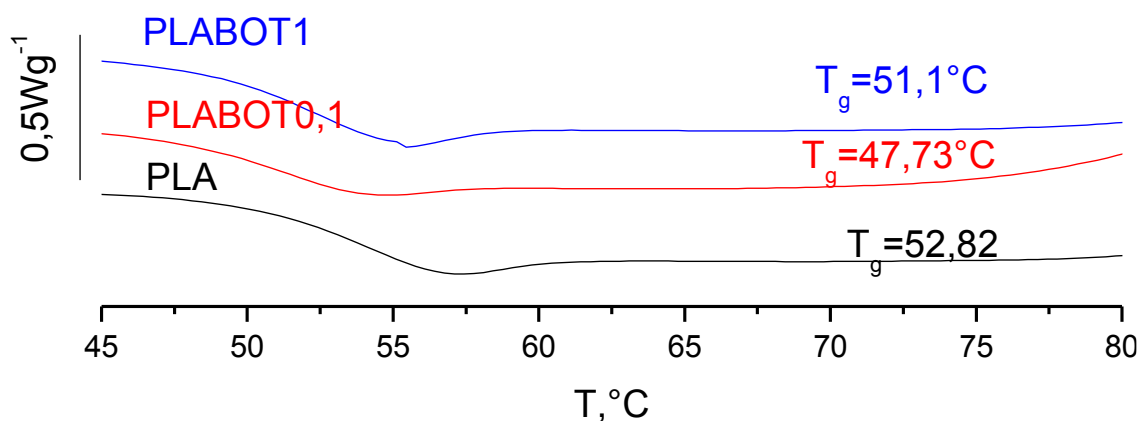
| Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\Delta c_p, \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ | Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\Delta c_p, \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|----------|-----------------------|---|-----------|-----------------------|---|
| PLA | 57,39 | 0,427 | PLAOT | 52,82 | 0,411 |
| PLACA0,1 | 57,01 | 0,56 | PLAAOT0,1 | 51,82 | 0,4 |
| PLACA0,5 | 58,32 | 0,636 | | | |
| PLACA1 | 58,39 | 0,504 | PLAAOT1 | 50,91 | 0,27 |
| PLACA5 | 58,59 | 0,518 | | | |

Na **Slici 4.25.** su prikazani staklasti prijelazi kompozita s amorfnim grafitom sa Brabendera. Temperature staklišta kompozita su veće u odnosu na čisti PLA, što je različito u odnosu na staklišta u prvom zagrijavanju. U **Tablici 4.11.** su prikazane temperature staklišta i promjene toplinskih kapaciteta. Temperature staklišta i promjene toplinskog kapaciteta kompozita su veće u odnosu na čisti polilaktid.

Na **Slici 4.26.** su prikazani staklasti prijelazi kompozita s amorfnim grafitom iz otopina. Vrijednosti temperatura staklišta kompozita su veće u odnosu na čisti polilaktid.



Slika 4.25. Staklasti prijelazi pri drugom zagrijavanju, PLACB



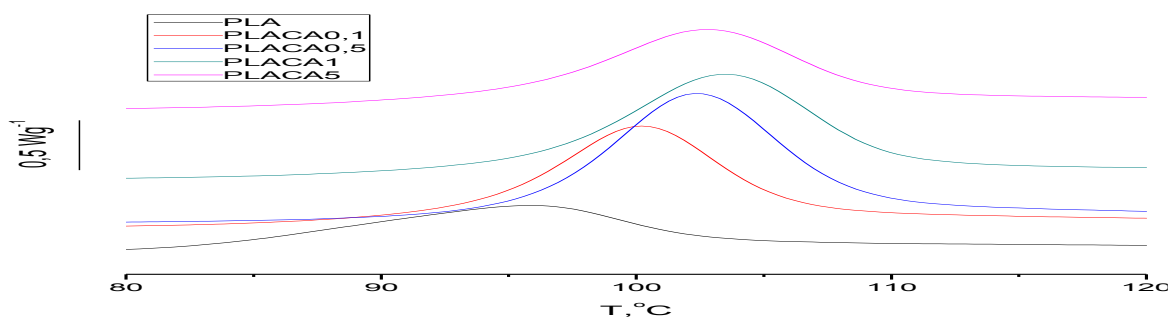
Slika 4.26. Staklasti prijelazi pri drugom zagrijavanju, PLABOT

Tablica 4.11. Temperature staklišta i promjene toplinskog kapaciteta, PLACB i PLABOT

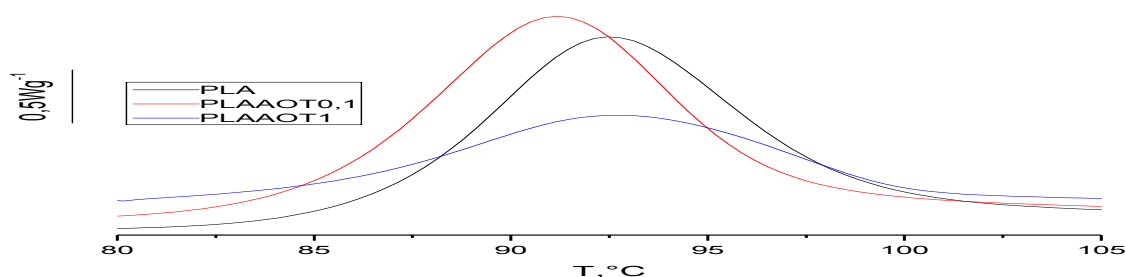
| Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\Delta c_p, \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ | Uzorak | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $\Delta c_p, \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
|----------|-----------------------|---|-----------|-----------------------|---|
| PLA | 57,39 | 0,427 | PLAOT | 52,82 | 0,411 |
| PLACB0,1 | 60,17 | 1,427 | PLABOT0,1 | 47,73 | 0,310 |
| PLACB0,5 | 58,75 | 0,622 | | | |
| PLACB1 | 60,94 | 2,222 | PLABOT1 | 51,1 | 0,440 |
| PLACB5 | 57,4 | 0,779 | | | |

Na **Slici 4.27.** se nalaze krivulje kristalizacija čistog PLA i kompozita s grafitnim pahuljama sa Brabendera. Može se vidjeti kako sa porastom koncentracije punila rastu i vrijednosti temperatura maksimuma krivulja kristalizacija, osim za PLACA5 kojem se vrijednost smanji. U **Tablici 4.12.** možemo vidjeti kako vrijednosti entalpija kristalizacija rastu do 0,5%-tne koncentracije punila, nakon čega se smanjuje.

Na **Slici 4.28.** se nalaze krivulje kristalizacija čistog PLA i kompozita s grafitnim pahuljama iz otopina. Nema trenda promjene vrijednosti temperatura maksimuma krivulja kristalizacija, ali su sve vrijednosti veće za kompozite u odnosu na čisti polilaktid. U **Tablici 4.12.** se može vidjeti da vrijednosti entalpija kristalizacija imaju trend smanjenja sa porastom koncentracije punila.



Slika 4.27. Kristalizacija pri drugom zagrijavanju, PLACA



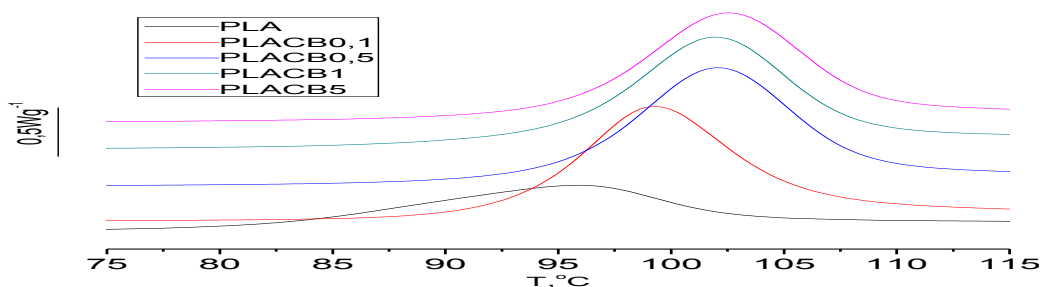
Slika 4.28. Kristalizacija pri drugom zagrijavanju, PLAAOT

Tablica 4.12. Temperature i entalpije kristalizacije, PLACA i PLAAOT

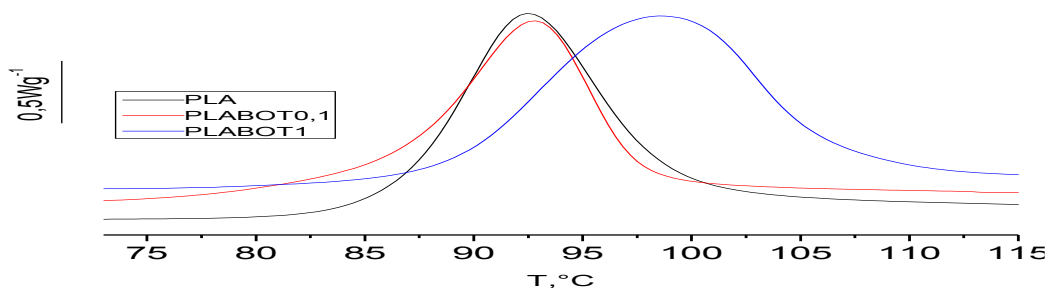
| Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_c, Jg^{-1} | Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_c, Jg^{-1} |
|----------|---------------------------|-----------------------|-----------|---------------------------|-----------------------|
| PLA | 95,89 | 26,61 | PLA | 92,45 | 38,27 |
| PLACA0,1 | 100,2 | 43,32 | PLAAOT0,1 | 91,18 | 27,15 |
| PLACA0,5 | 102,44 | 52,4 | | | |
| PLACA1 | 103,42 | 48,79 | PLACA1 | 92,66 | 13,93 |
| PLACA5 | 102,82 | 38,33 | | | |

Na **Slici 4.29.** se nalaze krivulje kristalizacija čistog PLA i kompozita s grafitnim pahuljama sa Brabendera. Može se vidjeti kako sa porastom koncentracije punila rastu i vrijednosti temperatura maksimuma krivulja kristalizacija, osim za PLACB1. Njemu se vrijednost smanji, te nakon toga vrijednost poraste za PLACB5. U **Tablici 4.13.** možemo vidjeti kako vrijednosti entalpija kristalizacija nemaju trend rasta, ali su vrijednosti kompozita veće u odnosu na čisti polilaktid.

Na **Slici 4.30.** se nalaze krivulje kristalizacija čistog PLA i kompozita s amorfnim grafitom iz otopina. Vidi se trend porasta vrijednosti temperatura maksimuma krivulja kristalizacije. U **Tablici 4.13.** se može vidjeti da vrijednosti entalpija kristalizacija nemaju trend promjena vrijednosti sa porastom koncentracije punila, ali su sve vrijednosti veće za kompozite u odnosu na čisti polilaktid.



Slika 4.29. Kristalizacija pri drugom zagrijavanju, PLACB



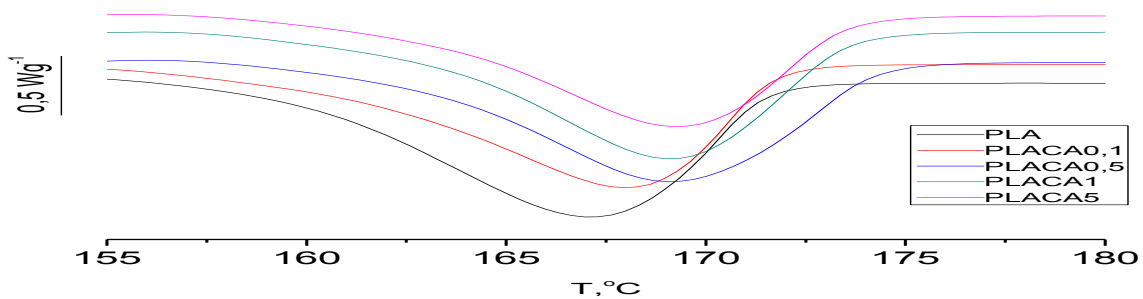
Slika 4.30. Kristalizacija pri drugom zagrijavanju, PLABOT

Tablica 4.13. Temperature i entalpije kristalizacije, PLACB i PLABOT

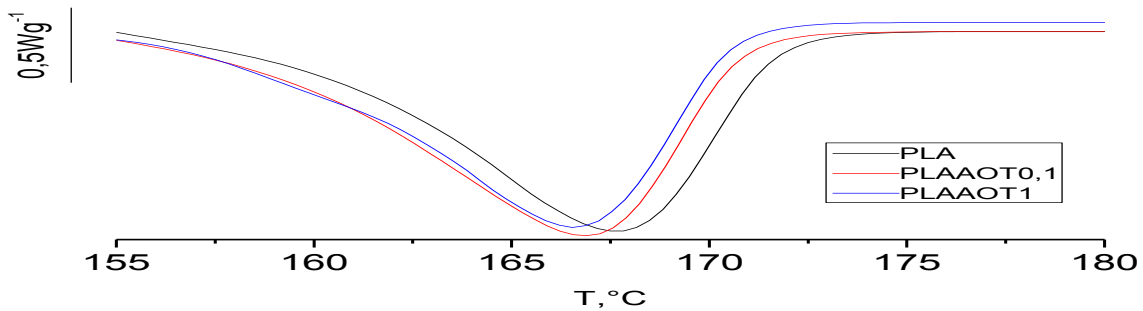
| Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_c, Jg^{-1} | Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_c, Jg^{-1} |
|----------|---------------------------|-----------------------|----------|---------------------------|-----------------------|
| PLA | 95,89 | 26,61 | PLA | 92,45 | 38,27 |
| PLACB0,1 | 99,27 | 51,92 | PLACB0,1 | 92,67 | 22,59 |
| PLACB0,5 | 102,11 | 52,12 | | | |
| PLACB1 | 101,91 | 51,91 | PLACB1 | 98,48 | 30,8 |
| PLACB5 | 102,6 | 48,99 | | | |

Na **Slici 4.31.** su prikazane krivulje taljenja čistog PLA i kompozita s grafitnim pahuljama sa Brabendera. Vidi se trend rasta vrijednosti temperatura maksimuma za kompozite sve do PLACA0,5 nakon čega se vrijednost temperature ne mijenja značajno s porastom koncentracije punila. U **Tablici 4.14.** se može vidjeti da entalpija u prisutnosti 0,1% punila poraste u odnosu na čisti polilaktid, no nakon toga se vidi trend pada vrijednosti entalpija sa porastom koncentracije punila.

Na **Slici 4.32.** su prikazane krivulje taljenja za čisti PLA i kompozite s grafitnim pahuljama iz otopina. Vidi se trend smanjenja vrijednosti temperatura minimuma krivulja taljenja sa porastom koncentracije punila. U **Tablici 4.14.** se vidi trend porasta vrijednosti entalpija kompozita iz otopina sa porastom koncentracije punila.



Slika 4.31. Taljenje pri drugom zagrijavanju, PLACA



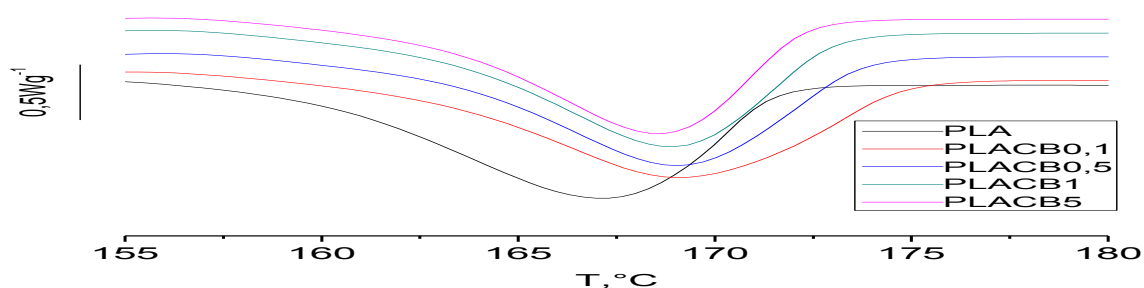
Slika 4.32. Taljenje pri drugom zagrijavanju, PLAAOT

Tablica 4.14. Temperature minimuma i entalpije taljenja drugog grijanja, PLACA i PLAAOT

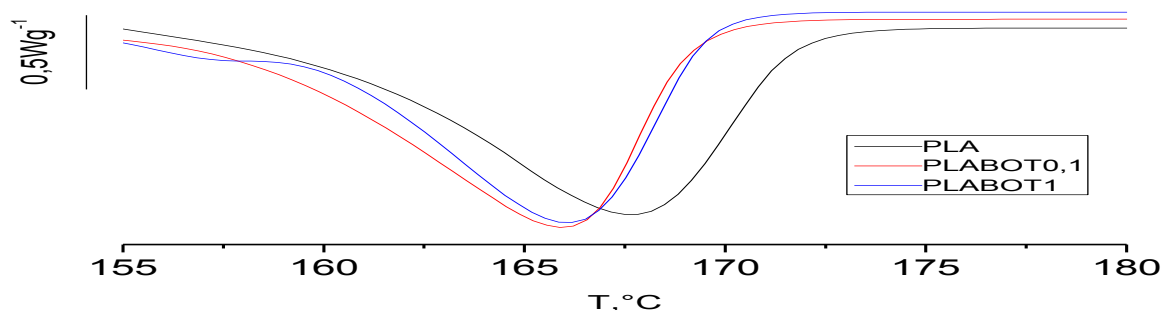
| Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_m, Jg^{-1} | Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_m, Jg^{-1} |
|----------|---------------------------|-----------------------|-----------|---------------------------|-----------------------|
| PLA | 167,14 | -54,53 | PLA | 167,66 | -39,55 |
| PLACA0,1 | 167,94 | -54,81 | PLAAOT0,1 | 166,9 | -41,37 |
| PLACA0,5 | 169,2 | -50,92 | | | |
| PLACA1 | 169,17 | -50,84 | PLAAOT1 | 166,54 | -41,41 |
| PLACA5 | 169,2 | -44,28 | | | |

Na **Slici 4.33.** su prikazane krivulje taljenja čistog PLA i kompozita s amorfnim grafitom sa Brabendera. Vidi se trend rasta vrijednosti temperatura maksimuma za kompozite sve do PLABA0,5 nakon čega se vrijednost temperature smanjuje s porastom koncentracije punila. U **Tablici 4.15.** se može vidjeti da entalpije kompozita smanje u odnosu na čisti polilaktid, no vrijednosti entalpija taljenja kompozita su gotovo jednake.

Na **Slici 4.34.** su prikazane krivulje taljenja za čisti PLA i kompozite s amorfnim grafitom iz otopina. Ne vidi se trend smanjenja vrijednosti temperatura minimuma krivulja taljenja sa porastom koncentracije punila, no vrijednosti su za kompozite manje u odnosu na čisti polilaktid. U **Tablici 4.15.** se vidi trend porasta vrijednosti entalpija kompozita iz otopina sa porastom koncentracije punila.



Slika 4.33. Taljenje pri drugom zagrijavanju, PLACB



Slika 4.34. Taljenje pri drugom zagrijavanju, PLABOT

Tablica 4.15. Temperature i entalpije tališta pri drugom zagrijavanju, PLACB i PLABOT

| Uzorak | $T_{ma}, ^\circ\text{C}$ | H_m, Jg^{-1} | Uzorak | $T_{max}, ^\circ\text{C}$ | H_m, Jg^{-1} |
|----------|--------------------------|-----------------------|-----------|---------------------------|-----------------------|
| PLA | 167,14 | -54,53 | PLA | 167,66 | -39,55 |
| PLACB0,1 | 169,02 | -50,92 | PLABOT0,1 | 165,89 | -40,1 |
| PLACB0,5 | 169,04 | -50,97 | | | |
| PLACB1 | 168,82 | -50,39 | PLACB1 | 166,02 | -44,37 |
| PLACB5 | 168,68 | -49,77 | | | |

Iz entalpija taljenja drugog zagrijavanja određeni su udjeli kristalichnosti pojedinih uzoraka. Za entalpiju taljenja potpuno kristalichnog polilaktida uzet je literaturni podatak od 93 J g^{-1} . Udjeli kristalichne faze kompozita i čistog polilaktida prikazani su u **Tablici 4.16**.

U **Tablici 4.16** se može vidjeti da čisti polilaktid pripravljen u Brabender gnjetalici ima vrijednost kristalichnosti 58,63 %. Vidi se trend pada kristalichnosti sa porastom koncentracije, osim za PLACA0,1 za koji se vidi porast udjela kristalichnosti. Za kompozite s amorfnim grafitom udio kristalichnosti je kod svih koncentracija manji u odnosu na čisti polilaktid.

Tablica 4.16. Udio kristalne faze u kompozitima

| Uzorak | X, % | Uzorak | X, % |
|----------|-------|-----------|-------|
| PLA | 58,63 | PLA | 58,63 |
| PLACA0,1 | 59,00 | PLACB0,1 | 54,81 |
| PLACA0,5 | 55,03 | PLACB0,5 | 55,08 |
| PLACA1 | 55,22 | PLACB1 | 54,73 |
| PLACA5 | 50,12 | PLACB5 | 56,33 |
| PLAOT | 41,33 | PLAOT | 41,33 |
| PLAOT0,1 | 47,57 | PLABOT0,1 | 48,96 |
| PLAOT1 | 54,70 | PLABOT1 | 47,40 |

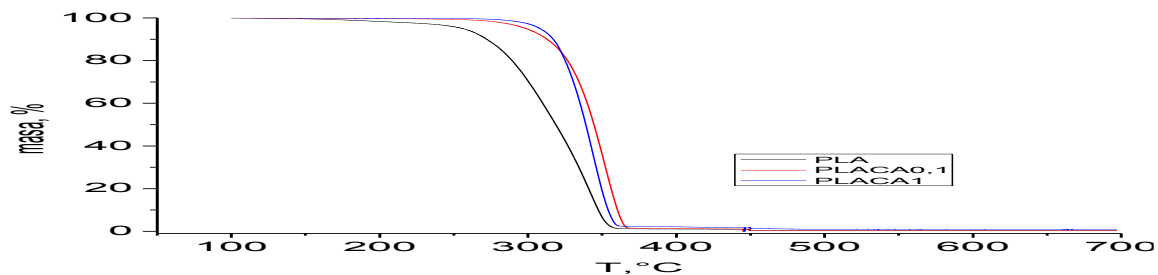
Kompoziti s grafitnim pahuljama iz otopina imaju trend rasta kristalichnosti sa porastom koncentracije punila. Udio kristalichnosti za kompozite s amorfnim grafitom iz otopina nemaju jasan trend promjene kristalichnosti sa porastom koncentracije punila, no može se primjetiti da kompoziti imaju veći udio kristalichnosti u odnosu na čisti polilaktid.

U prisustvu punila polimerna matrica ima ograničenu mobilnost. Potrebno je duže vrijeme za ostvarivanje faznih prijelaza u kompozitima nego za čisti polilaktid. Dodatkom punila temperature staklastih prijelaza se pomiču prema nižim vrijednostima. Povećanje koncentracija punila nema znatan utjecaj na promjenu temperature staklastog prijelaza. Način pripreme utječe na sve mjerene parametre, temperature staklišta, temperature i entalpije kristalizacije i taljenja, te kristalichnost.

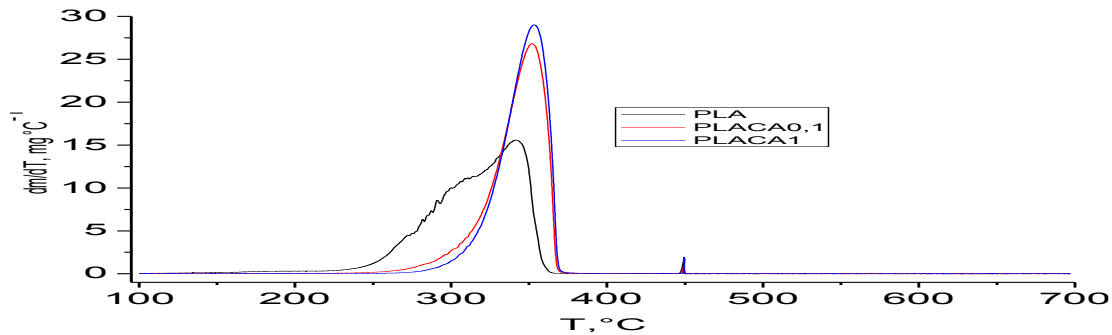
4.3. Termogravimetrijska analiza(TGA)

TGA metodom pratimo termičku stabilnost materijala. Prati se kako punilo utječe na promjenu potrebne temperature za 5 i 50 %-tnu termičku razgradnju materijala, te preostala masa materijala u trenutku promjene atmosfere dušika u atmosferu zraka. Određivao se i maseni ostatak na kraju mjerenja.

Na **Slici 4.47. i 4.48. su** prikazane TGA (termogravimetrijska) i DTG (diferencijalne termogravimetrijske) krivulje čistog polilaktida i kompozita s grafitnim pahuljama sa Brabendera. Možemo vidjeti da sa porastom koncentracije punila raste i termička stabilnost PLA. Potrebna je veća temperatura kako bi došlo do 5 i 50 %-tne razgradnje kompozita u odnosu na čisti polilaktid. U **Tablici 4.24.** su prikazani rezultati TGA analize za čisti polilaktid i kompozite s grafitnim pahuljama sa Brabendera. Pri temperaturi 449 °C se vidi da sa porastom koncentracije punila raste i preostala masa uzoraka.



Slika 4.47. TGA,PLACA

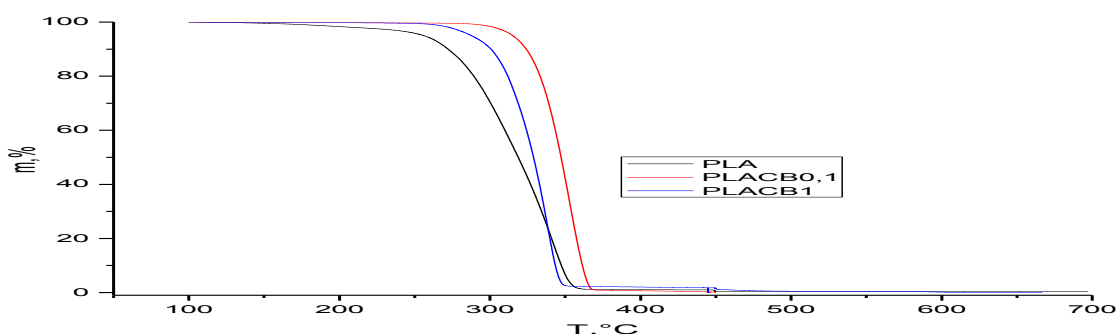


Slika 4.48. DTG,PLACA

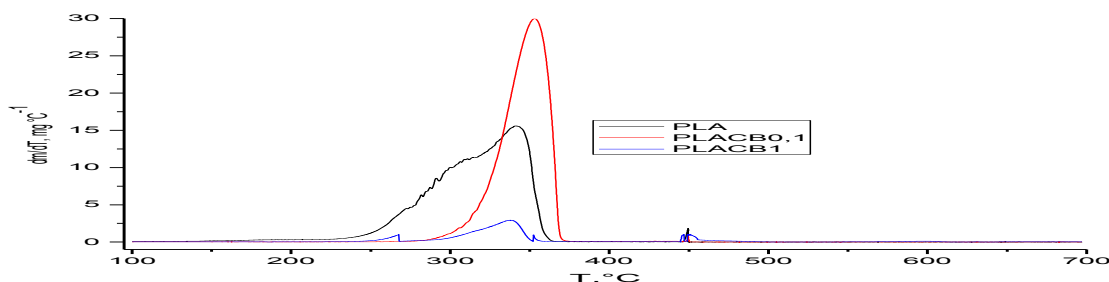
Tablica 4.24. Rezultati TGA analize Brabender kompozita PLACA

| Uzorak | $T, ^\circ\text{C}(m=5\%)$ | $T, ^\circ\text{C}(m=50\%)$ | $m, \%(T=449^\circ\text{C})$ | $m, \%(kraj)$ |
|----------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------|
| PLA | 255,9050 | 318,7290 | 0,8334 | 0,3314 |
| PLACA0,1 | 298,7290 | 344,4040 | 1,0545 | 0,2036 |
| PLACA1 | 308,1500 | 338,9040 | 1,6848 | 0,8089 |

Na Slici 4.49. i 4.50. su prikazane TGA i DTG krivulje čistog PLA i kompozita s grafitnim pahuljama sa Brabendera. Možemo vidjeti da sa porastom koncentracije punila mijenja i termička stabilnost kompozita. Potrebna je veća temperatura kako bi došlo do određenog stupnja termičke degradacije kompozita u odnosu na čisti polilaktid. Odnos vrijednosti stupnja termičke razgradnje je različit za pojedina temperaturna područja. U **Tablici 4.25.** su prikazani rezultati TGA analize za čisti polilaktid i kompozite s amorfnim grafitom sa Brabendera.



Slika 4.49.TGA,PLACB



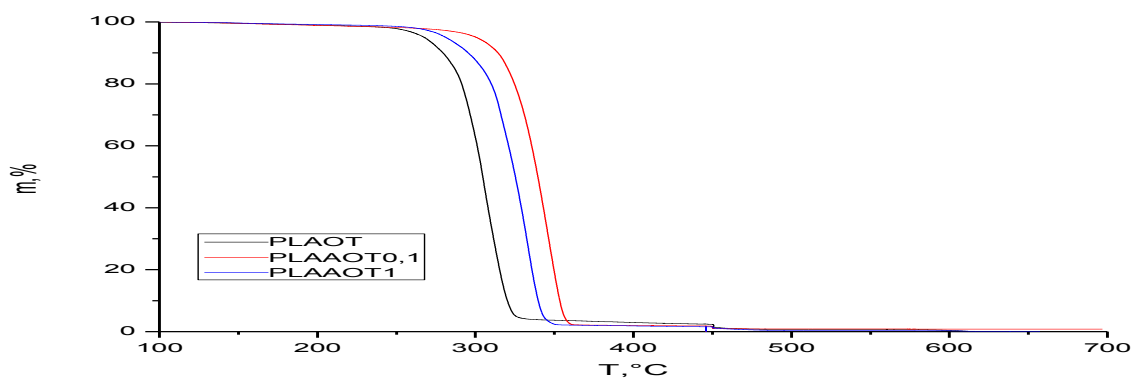
Slika 4.50.DTG,PLACB

Tablica 4.25.Rezultati TGA analize kompozita pripremljenih na Brabenderu,PLACB

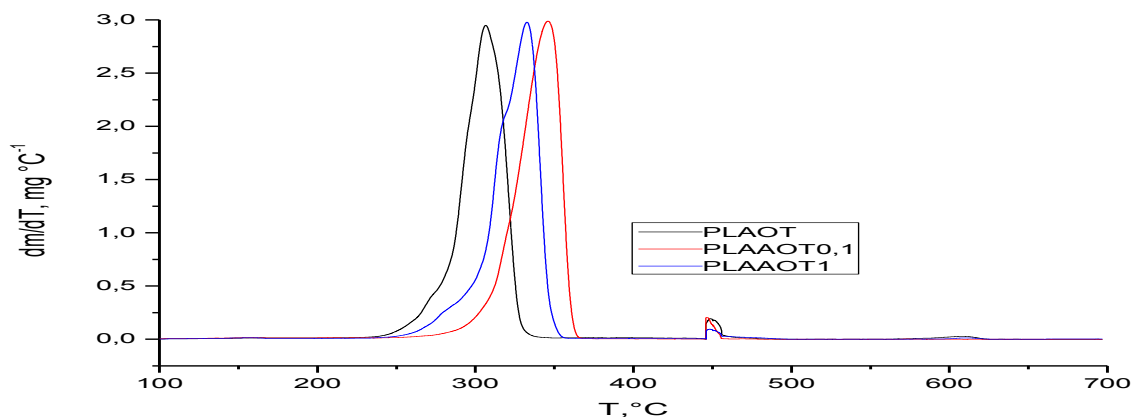
| Uzorak | $T, ^\circ\text{C}(m=5\%)$ | $T, ^\circ\text{C}(m=50\%)$ | $m, \%(T=449 ^\circ\text{C})$ | $m, \%(kraj)$ |
|----------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------|
| PLA | 255,9050 | 318,7290 | 0,8334 | 0,3314 |
| PLACB0,1 | 315,0610 | 347,1640 | 0,2046 | 0,0014 |
| PLACB1 | 287,5780 | 328,9000 | 1,7175 | 0,0003 |

Za 5 i 50 %-tnu termičku razgradnju čistog polilaktida je potrebna veća temperatura u odnosu na čisti polilaktid. Pri temperaturi 449 °C je najveća masa PLACB1, a najveću ostatnu masu ima čisti polilaktid.

Na Slici 4.51. i 4.52. su prikazane TGA i DTG krivulje čistog PLA i kompozita s grafitnim pahuljama iz otopina. Za 5 i 50 %-tnu razgradnju PLAAOT 0,1 i PLAAOT1 je potrebna veća temperatura u odnosu na čisti PLA. Pri 449 °C najveća je masa čistog polilaktida, a na kraju procesa ostaje najviše PLAAOT0,1. U Tablici 4.26. prikazani su Rezultati TGA analize kompozita pripremljenih u otopinama



Slika 4.51.TGA,PLAAOT

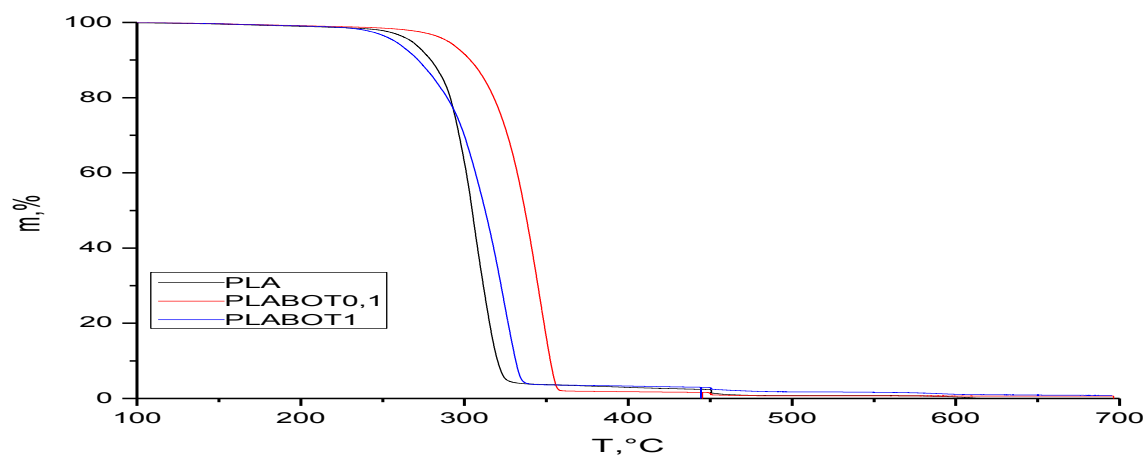


Slika 4.52.DTG,PLAAOT

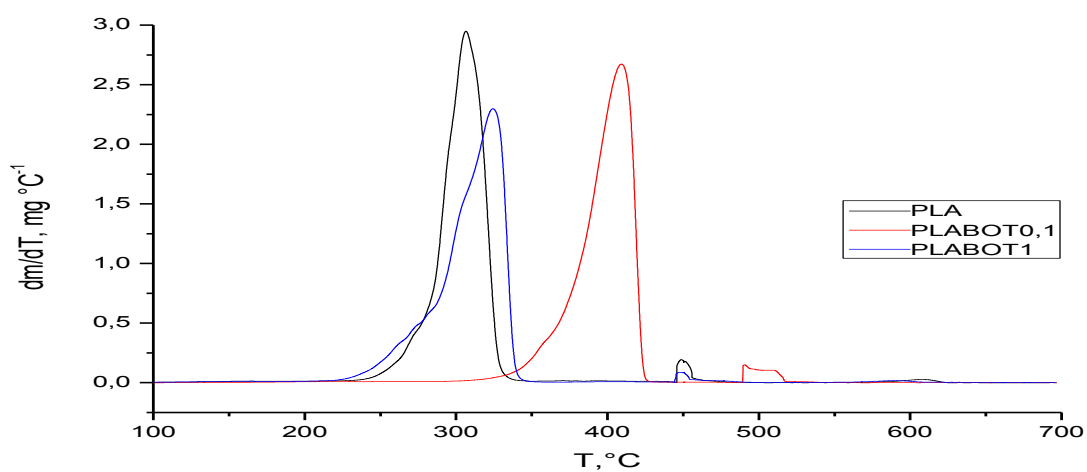
Tablica 4.26.Rezultati TGA analize kompozita pripremljenih u otopinama,PLAAOT

| Uzorak | $T, ^\circ\text{C}(m=5\%)$ | $T, ^\circ\text{C}(m=50\%)$ | $m, \%(T=449 ^\circ\text{C})$ | $m, \%(kraj)$ |
|-----------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------|
| PLAOT | 267,6617 | 304,6586 | 2,3765 | 0,00157(615,8° C) |
| PLAAOT0,1 | 300,5878 | 339,5118 | 1,7566 | 0,8017(696,71° C) |
| PLAAOT1 | 281,2429 | 325,2482 | 1,5434 | 0,00017(657,26° C) |

Na **Slici 4.53.** i **4.54.** su prikazane TGA i DTG krivulje čistog PLA i kompozita s amorfnim grafitom iz otopina. U **Tablici 4.28.** prikazani su Rezultati TGA analize kompozita pripremljenih u otopinama. Za 5 i 50 % razgradnju PLAAOT 0,1 je potrebna najveća temperatura u odnosu na čisti PLA i PLAAOT1.



Slika 4.53.TGA,PLABOT



Slika 4.54.DTG,PLABOT

Tablica 4.27. Rezultati TGA analize kompozita pripremljenim u otopinama,PLABOT

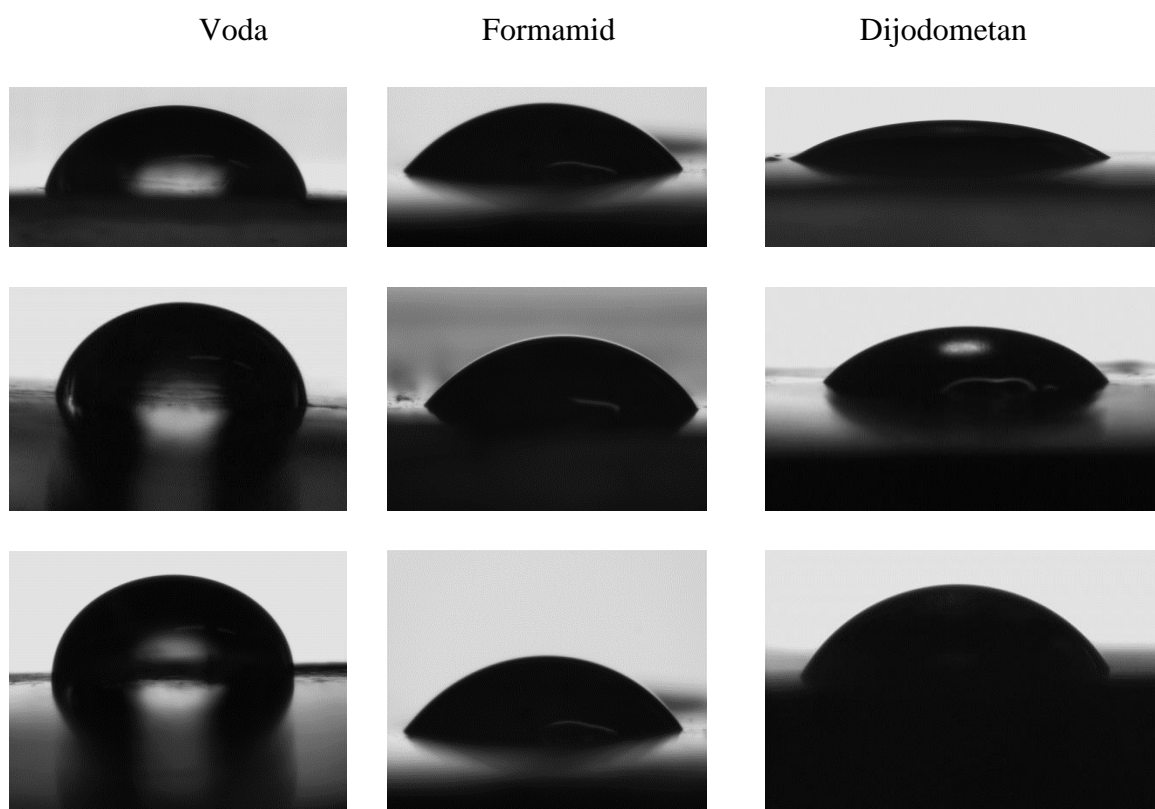
| Uzorak | $T, ^\circ\text{C}(m=5\%)$ | $T, ^\circ\text{C}(m=50\%)$ | $m, \%(T=449\text{C})$ | $m, \%(kraj)$ |
|-----------|----------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| PLAOT | 267,66 | 304,65 | 2,37 | 0,00157(615,88 $^\circ\text{C}$) |
| PLABOT0,1 | 289,84 | 336,91 | 1,54 | 0,643(696,21 $^\circ\text{C}$) |
| PLABOT1 | 257,49 | 312,52 | 2,92 | 0,821(695,46 $^\circ\text{C}$) |

Iz usporedbe rezultata možemo zaključiti da grafitna punila povećavaju toplinsku stabilnost polilaktida. Potrebna je veća temperatura za 5 i 50 %-tnu razgradnju kompozita u odnosu na čisti PLA. Osim za PLABOT1. Način pripreve utječe ima primjetan utjecaj na rezultate analize, no nema općenite razlike u toplinskoj stabilnosti između kompozita pripremljenih na Brabenderu, odnosno iz otopina.

U struji dušika toplinska razgradnja čistog polilaktida i kompozita odvija se u jednom stupnju. To se očitava u neprekinutom padu TGA krivulje i jednom maksimumu DTG krivulje.

4.3. Kontaktni kut

Kontaktni kut testnih kapljica na uzorcima određivan je goniometrom. Na **Slici 4.55.** prikazane su kapljice testnih kapljica na uzorcima. na **Slikama 4.56. i 4.57.**, te u **Tablici 4.28** prikazani su rezultati mjerenja kontaktnog kuta.



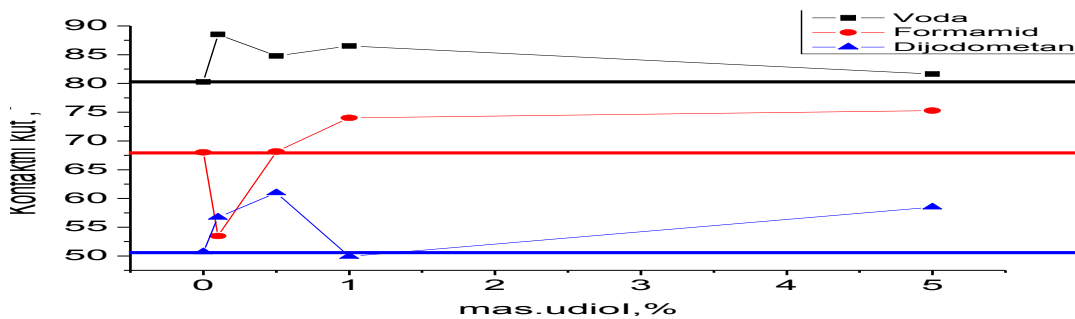
Slika 4.55. Slike testnih kapljica na različitim kompozitima

U **Tablici 4.28.** vidi se da su vrijednosti kontaktnih kuteva između testnih kapljica i materijala ispod 90° . Materijali čiji je kontaktni kut manji od 90° se smatraju močivim materijalima. Što je polarnost materijala sličnija polarnosti kapljevine to se materijal bolje moči.¹⁵

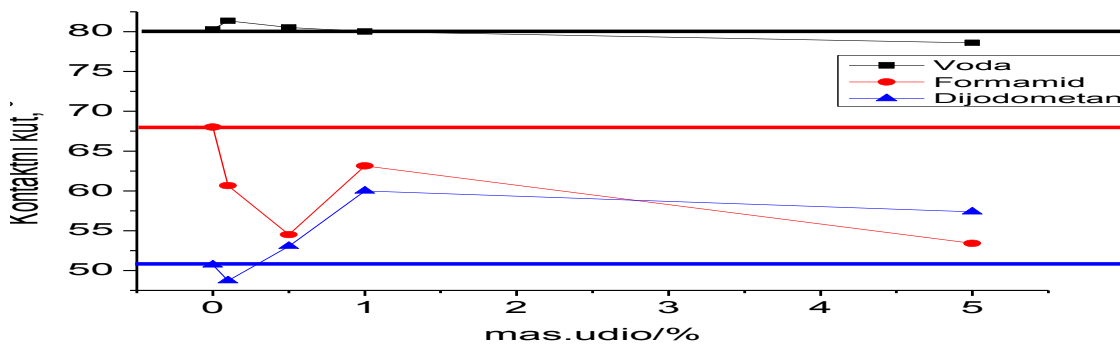
U usporedbi sa testnim kapljevinama polilaktid je nepolaran materijal. Iz tog razloga voda, relativno jakog polariteta, najslabije moči uzorke, a dijodometan koji je u odnosu na vodu i formamid nepolaran, najbolje moči uzorke.

Kontaktni kut vode s kompozitima s grafitnim pahuljama je za sve koncentracije punila veći u odnosu na kontakti kut čistog polilaktida. To znači da pahuljasti grafit smanjuje močivost polilaktida. Kontakti kut između formamida i čistog polilaktida, odnosno kompozita prvo drastično padne, te postupno raste do najveće vrijednosti pri 5%-tnoj koncentraciji punila. Kontakti kut između dijodometana i čistog polilaktida, odnosno kompozita je najveći 1%-tnoj koncentraciji punila. (Slika 4.56.)

Kontakti kut između vode i kompozita s amorfnim grafitom se smanjuje sa porastom koncentracije punila. Svi kontakti kutevi između formamida i kompozita s amorfnim grafitom su veći u odnosu na čisti polilaktid. Kontakti kut između dijodometana i kompozita s amorfnim grafitom prvo padne (pri koncentraciji 0,1%), nakon čega raste do najvećeg kontaktnog kuta pri 1%-tnoj koncentraciji te pada do 5%-tne koncentracije. Dijodometan najbolje moči polilaktid i kompozite sa grafitnim punilima. (Slika 4.57.)



Slika 4.56. PLACA ovisnost promjene kontaktnog kuta o koncentraciji punila



Slika 4.57. PLACB ovisnost promjene kontaktnog kuta o koncentraciji punila

Tablica 4.28.Kontaktne kutevi i maseni udjeli punila

| Uzorak | Udio punila mas. % | Voda | Formamid | Dijodometan |
|--------|--------------------|------------|------------|-------------|
| PLA | 0,00 | 80,29±1,25 | 68,02±2,01 | 50,70±2,76 |
| PLACA | 0,10 | 88,51±1,76 | 53,46±1,49 | 56,72±2,53 |
| | 0,50 | 84,8±1,77 | 68,18±2,51 | 60,97±2,40 |
| | 1,00 | 86,51±1,85 | 74,02±2,86 | 49,92±2,10 |
| | 5,00 | 81,65±2,04 | 75,27±2,75 | 58,5±1,89 |
| PLACB | 0,10 | 81,37±1,61 | 60,67±2,92 | 48,71±1,92 |
| | 0,50 | 80,52±1,04 | 54,51±1,87 | 53,04±1,89 |
| | 1,00 | 80,03±2,36 | 63,14±2,20 | 60±1,55 |
| | 5,00 | 78,60±1,74 | 53,42±1,41 | 57,37±1,98 |

Iz analize kontaktnih kuteva nema jasnog pravila po kojem bi se općenito moglo opisati promjenu močivosti PLA, PLACA i PLACB. No, možemo zaključiti da određivanjem koncentracije punila možemo utjecati na njihovu sposobnost močivosti.

Određivali smo površinsku energiju čistog polilaktida i kompozita. Koristili smo metode po Owensu, Wendt-u, Rabel-u i Kaelble-u (OWRK), Wu-ovom, te AB kiselo-baznim modelom.

U **Tablici 4.29.** prikazane su izračunate slobodne energije površine uzoraka.

Owensovom metodom pretpostavili smo disperzijske i polarne komponente, Wu modelom harmonijske, a OW modelom geometrijske sredine. Koristeći Wu-ovu metodu dobivamo veći polarni i disperzijski doprinos u odnosu na Ow model.²¹ Kod PLACA kompozita, dodatkom punila u čisti PLA, prvo pada polarni doprinos, no povećanjem koncentracije polarni doprinos raste sve do 5 %-tne koncentracije punila. Gdje je polarni doprinos veći u odnosu na čist polilaktid. Sa porastom polarnog doprinosa, pada disperzijski doprinos.

Tablica 4.29. Slobodne energije površine uzoraka

| Uzorak | Metoda | SE | LW | ACID | BASE | DISP | POLAR |
|----------|--------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| PLA | AB | 34,09 | 33,88 | 0 | 4,48 | | |
| | WU | 45,91 | | | | 34,47 | 11,45 |
| | OWRK | 31,31 | | | | 24,48 | 6,84 |
| PLACA0,1 | AB | 31,73 | 30,46 | 3,2 | 0,13 | | |
| | WU | 43,68 | | | | 37,16 | 6,51 |
| | OWRK | 29,62 | | | | 29,56 | 0,06 |
| PLACA0,5 | AB | 29,91 | 28,02 | 0,6 | 1,49 | | |
| | WU | 39,06 | | | | 31,44 | 7,62 |
| | OWRK | 24,49 | | | | 24,47 | 0,02 |
| PLACA1 | AB | 32,82 | 32,82 | 0 | 2,64 | | |
| | WU | 40,98 | | | | 32,98 | 7,99 |
| | OWRK | 26,39 | | | | 26,39 | 0 |
| PLACA5 | AB | 28,76 | 28,76 | 0 | 5,35 | | |
| | WU | 41,99 | | | | 29,9 | 12,09 |
| | OWRK | 23,49 | | | | 22,9 | 0,59 |
| PLA | AB | 34,09 | 33,88 | 0 | 4,48 | | |
| | WU | 45,91 | | | | 34,47 | 11,45 |
| | OWRK | 31,31 | | | | 24,48 | 6,84 |
| PLACB0,1 | AB | 37 | 34,99 | 0,18 | 5,77 | | |
| | WU | 47,48 | | | | 37,47 | 10,02 |
| | OWRK | 32,68 | | | | 27,04 | 5,64 |
| PLACB0,5 | AB | 35,92 | 32,56 | 1,73 | 1,63 | | |
| | WU | 48,49 | | | | 37,92 | 10,56 |
| | OWRK | 29,92 | | | | 29,81 | 0,12 |
| PLACB1 | AB | 32,03 | 28,57 | 0,9 | 3,28 | | |
| | WU | 45,3 | | | | 33,03 | 12,27 |
| | OWRK | 25,84 | | | | 25,26 | 0,58 |
| PLACB5 | AB | 34,51 | 30,09 | 2,48 | 1,97 | | |
| | WU | 48,9 | | | | 36,72 | 12,18 |
| | OWRK | 28,77 | | | | 28,36 | 0,41 |

4.5. Univerzalna mehanička kidalica

Mjerenjima na kidalici određivane su granice razvlačenja i istezanja, σ_B i ε_B , rastezni ili Youngov modul, E , prekidna čvrstoća i istezanje, σ_R i ε_R , te rad potreban za kidanje materijala, W . Mehanička svojstva kidalicom su se određivala za polilaktid i kompozite polilaktida s grafitnim pahuljama i amorfnim grafitom koji su pripremljeni na Brabenderu. Youngov modul je pokazatelj krutosti materijala. Računa se kao omjer vlačnog naprezanja i vlačne deformacije:

$$E, Nmm^{-2} = \frac{\sigma_B}{\varepsilon_B} \quad (1)$$

Produljenje se računa kao omjer početne i konačne duljine epruveze :

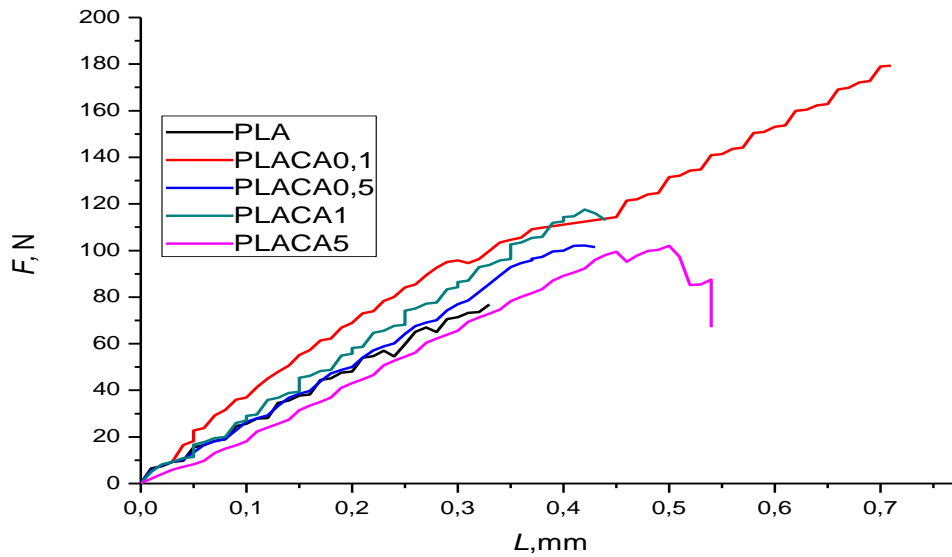
$$E, \% = \frac{L}{L_0} * 100 \quad (2)$$

Granica razvlačenja i prekidna čvrstoća se računaju kao omjer sile koja je upotrebljena po površini epruvete:

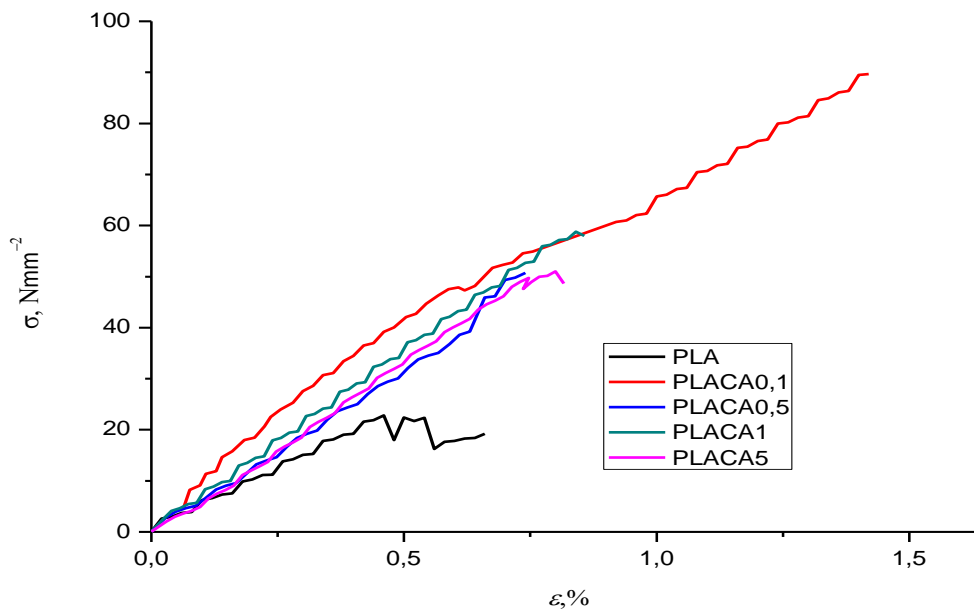
$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (3)$$

Za svaki kompozit imali smo po 5 epruveta za ispitvanje na kidalici.

Na **Slici 4.60.** prikazana je krivulja ovisnosti sile o produljenju, a na **Slici 4.61.** ovisnost naprezanja o istezanju za polilaktid i kompozite s grafitnim pahuljama. a u rezultatima su prikazane srednje vrijednosti. Iz rezultata mjerenja u **Tablici 4.30.** se može vidjeti kako su vrijednosti prekidne i rastezne čvrstoće kompozita veće u odnosu na čisti polilaktid. Materijali su kruti, krti i malo se deformiraju (do 1,5 %) prije loma. Najveće produljenje epruvete iznosi svega 1,42%.



Slika 4.61. Sila-produljenje, PLACA

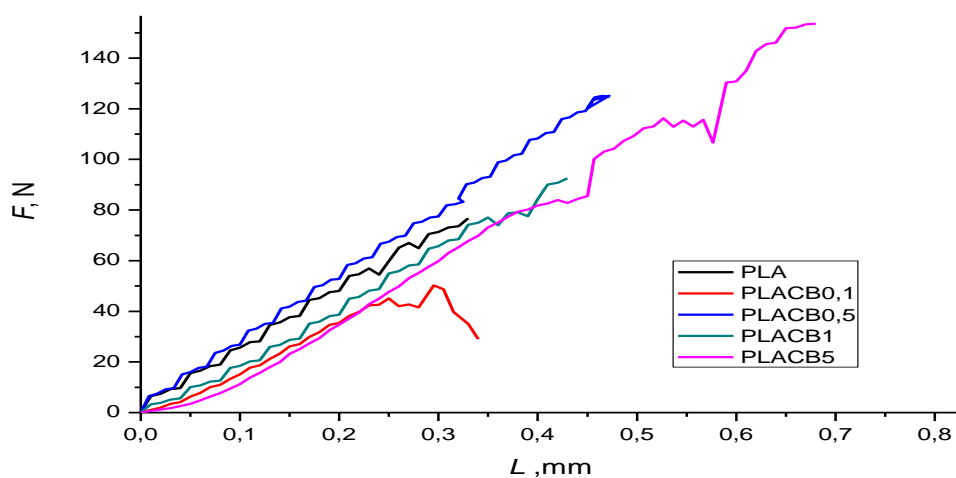


Slika 4.62. Istezanje-Naprezanje, PLACA

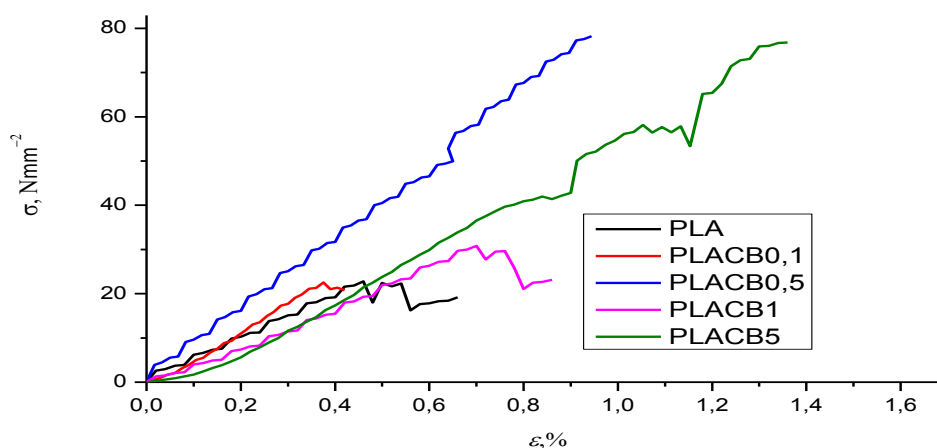
Tablica 4.30. Mehanička svojstva čistog PLA i kompozita, PLACA

| Uzorak | $\sigma_B, \text{N mm}^{-2}$ | $\varepsilon_B, \%$ | $E, \text{N mm}^{-2}$ | $\sigma_R, \text{N mm}^{-2}$ | $\varepsilon_R, \%$ | W, Nm |
|----------|------------------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------|---------------------|-------------------|
| PLA | $6,84 \pm 1,35$ | $0,535 \pm 0,07$ | $1179,11 \pm 115,94$ | $6,78 \pm 1,33$ | $0,54 \pm 0,086$ | $0,01 \pm 0$ |
| PLACA0,1 | $12,98 \pm 4,44$ | $0,9 \pm 0,35$ | $1504,276 \pm 379,71$ | $12,50 \pm 4,77$ | $0,916 \pm 0,34$ | $0,038 \pm 0,02$ |
| PLACA0,5 | $9,14 \pm 1,52$ | $0,688 \pm 0,10$ | $1218,63 \pm 131,12$ | $9,06 \pm 1,47$ | $0,7 \pm 0,11$ | $0,016 \pm 0,005$ |
| PLACA1 | $13,98 \pm 1,48$ | $1,132 \pm 0,14$ | $1129,49 \pm 132,73$ | $12,17 \pm 2,99$ | $1,18 \pm 0,122$ | $0,05 \pm 0,01$ |
| PLACA5 | $12,89 \pm 1,76$ | $1 \pm 0,09$ | $1115,14 \pm 365,75$ | $12,17 \pm 2,17$ | $1,02 \pm 0,087$ | $0,034 \pm 0,005$ |

Na **Slici 4.63.** je prikazana krivulja ovisnosti sile o produljenju, na **Slici 4.64.** krivulja ovisnosti naprežanja o istežanju za polilaktid i kompozite s amorfnim grafitom. **Tablici 4.31.** prikazani su rezultati analize.



Slika 4.63. Sila-produljenje, PLACB



Slika 4.64. Istežanje-naprežanje

Tablica 4.31. Mehanička svojstva čistog PLA i kompozita, PLACB

| Uzorak | $\sigma_B, N\ mm^{-2}$ | $\epsilon_B, \%$ | $E, N\ mm^{-2}$ | $\sigma_R, N\ mm^{-2}$ | $\epsilon_R, \%$ | W, Nm |
|----------|------------------------|------------------|---------------------|------------------------|------------------|--------------------|
| PLA | $6,84 \pm 1,35$ | $0,535 \pm 0,07$ | $1179,1 \pm 115,94$ | $6,78 \pm 1,33$ | $0,54 \pm 0,086$ | $0,01 \pm 0$ |
| PLACB0,1 | $5,39 \pm 1,57$ | $0,52 \pm 0,087$ | $1020,9 \pm 143,20$ | $3,34 \pm 1,51$ | $0,61 \pm 0,07$ | $0,1 \pm 0$ |
| PLACB0,5 | $16,10 \pm 1,04$ | $1,23 \pm 0,075$ | $1234,7 \pm 160,56$ | $15,7 \pm 0,97$ | $1,25 \pm 0,05$ | $0,055 \pm 0,005$ |
| PLACB1 | $8,61 \pm 1,06$ | $0,765 \pm 0,06$ | $954,1 \pm 121,63$ | $8,48 \pm 1,08$ | $0,775 \pm 0,06$ | $0,0175 \pm 0,005$ |
| PLACB5 | $11,40 \pm 2,9$ | $1,124 \pm 0,23$ | $714,2 \pm 189,75$ | $8,43 \pm 3,36$ | $1,204 \pm 0,21$ | $0,04 \pm 0,014$ |

Kompoziti sa amorfnim grafitom pokazuju poboljšanja mehaničkih svojstava u usporedbi sa čistim PLA. Osim PLACB0,1. Vrijednosti prekidne i rastezne čvrstoće kompozita veće u odnosu na čisti polilaktid. Materijali su kruti, krti i malo se deformiraju (do 1,23 %) prije loma. Najveće produljenje epruvete iznosi svega 1,25%.

Iz samog oblika krivulja se može zaključiti da su se svi ispitivani uzorci nalazili u linearnom području, tj. deformacije su elastične.

Dodatkom punila povećavaju se vlačna i rastezna čvrstoća kompozita. Poboljšanje svojstava kompozita u usporedbi sa čistim polilaktidom ukazuje na dobre međupovršinske interakcije između punila i polimerne matrice. Čvrstoća je veća jer se opterećenja prenose s polimerne matrice na punila.

Općenito, mehanička svojstva materijala vlačna čvrstoća, Youngov modul i prekidno istezanje povećavaju se dodatkom punila u polimernu matricu. Najveće poboljšanje ima kompozit sa 0, 5% amorfnog grafita, odnosno za 1%-tni kompozit s grafitnim pahuljama.

5. Zaključak

U ovom radu istraživale su se karakteristike polilaktida i kompozita polilaktida sa pahuljastim i amorfnim grafitnim punilom. Ispitana su mehanička, toplinska svojstva te površinsko kvašenje pripremljenih materijala.

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom dobiveno je da dodatak punila kod kompozita priređenih Brabender gnjetalicom u pravilu neznatno povišuje temperaturu staklastog prijelaza (do 3°C). Kod uzoraka pripremljenih iz otopine dodatak punila u pravilu malo snižava temperaturu staklastog prijelaza (najviše do 5 °C). Dodatak punila, kod uzoraka pripremljenih Brabender gnjetalicom, pomiče temperature kristalizacije i taljenja prema višim temperaturama (od 1°C do 7 °C). Za kompozite pripremljene iz otopine primijećeno je snižavanje temperature kristalizacije i taljenja (do 2°C). Prilikom koraka hlađenja samo kod PLA uzorka pripremljenog Brabender gnjetalicom primijećena je značajnija kristalizacija. Način pripreve utječe na sve mjerene parametre, temperature staklišta, temperature i entalpije faznih prijelaza, te kristaličnost.

Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da dodatak punila poboljšava toplinsku stabilnost (pomak početka razgradnje čak do 50 °C) za sve uzorke osim za uzorak s 1 % amorfnog grafita pripremljenog iz otopine.

Na goniometru, mjerenjem kontaktnog kuta određena su svojstva kvašenja polilaktida i kompozita. Nije uočen trend promjena kontaktnog kuta s obzirom na promjenu koncentracije punila. Izračunata je slobodna površinska energija čistog polilaktida i kompozita, te nije utvrđen trend promjena slobodne površinske energije sa porastom koncentracije punila.

Rezultati univerzalne mehaničke kidalice ukazali su da se radi o vrlo krkim materijalima. Općenito, mehanička svojstva materijala: vlačna čvrstoća, Youngov modul i prekidno istezanje povećavaju se dodatkom punila u polimernu matricu. Kod sustava s grafitnim pahuljama dodatkom 0,1 % punila postiže se najveće poboljšanje mehaničkih svojstava, dok kod sustava s amorfnim grafitom kompoziti s 0,5 i 5 % punila postižu najbolje rezultate.

6. Literatura

1. Duplančić, I., Krnić, N., Materijali 3-Recikliranje polimera, FSB, Split, 2009.
2. https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid (Pristupljeno 31.8.2015.)
3. Kovačić T., Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split 2010.
4. https://en.wikipedia.org/wiki/Composite_material (Pristupljeno 1.9.2015.)
5. Campbell, F.C., Structural Composite Materials, Introduction to Composite Materials, 2010.
6. http://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_3251D_injection-molding_pdf.pdf (Pristupljeno 1.9.2015.)
7. http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/33/332461/332461-BULK_ALDRICH_.pdf (Pristupljeno 1.9.2015.)
8. <http://www.luh.de/en/products/graphite/natural-graphite/> (Pristupljeno 7.9.2015.)
9. https://www.fkit.unizg.hr/images/50010643/KATALOG_FKIT.pdf (Pristupljeno 1.9.2015.)
10. Tiverios C. Vaimakis, Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA), University of Ioannina, Greece, 2012.
11. Govorčin Bajsić, E., Karakterizacija materijala, Termogravimetrijska analiza, FKIT, Zagreb, 2012.
12. Leskovic, M., Karakterizacija površine, predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, Zagreb, 2011.
13. http://www.biolinscientific.com/zafepress.php?url=%2Fpdf%2FAttension%2FTheory%20Notes%2FAT_TN_4_sfe.pdf (Pristupljeno 1.9.2015.)
14. Filipan, V., Mehanička svojstva materijala, Vježbe iz kolegija Procesna oprema u ekoinženjerstvu, FKIT, Zagreb, 2014.
15. Guljelmović D., Dinamički kontaktni kut u funkciji karakterizacije tiskovnih formi, diplomski rad, Grafički fakultet, Zagreb, 2009

7. Popis oznaka

| | |
|-----------------------------|--|
| AB | kiselo bazni model |
| DSC | Diferencijalno pretražna kalorimetrija |
| E | Youngov modul elastičnosti, N mm^{-2} |
| E' | Modul pohrane, Mpa |
| E'' | Modul gubitka, Mpa |
| H _c | entalpija kristalizacije, J g^{-1} |
| H _m | entalpija taljenja, J g^{-1} |
| H _m ⁰ | entalpija taljenja potpuno kristaličnog polilaktida |
| m | ostatna masa, % |
| OWRK | Owens, Wendt, Rabel i Kaeble metoda |
| PLA | Polilaktid pripremljen na Brabenderu |
| PLACA | PLA kompozit s grafitnim pahuljama pripremljen na Brabenderu |
| PLACB | PLA kompozit s amorfnim grafitom pripremljen na Brabenderu |
| PLAOT | Polilaktid pripremljen iz otopine |
| PLAOT | PLA kompozit s grafitnim pahuljama pripremljen iz otopine |
| PLABOT | PLA kompozit s amorfnim grafitom pripremljen iz otopine |
| T | Temperatura, °C |
| Tanδ | Tangens kuta gubitka |
| T _g | Temperatura staklišta, °C |
| TGA | Termogravimetrijska analiza |
| W | rad, Nm |
| w | maseni udio punila u kompozitu, % |
| X _c | udio kristalične faze |

Grčka slova:

| | |
|----------------|--|
| ε _B | granica istezanja, % |
| ε _R | prekidno istezanje, % |
| θ | kontaktni kut, ° |
| σ _B | granica razvlačenja, Nmm^{-2} |
| σ _R | prekidna čvrstoća, Nmm^{-2} |

8. Životopis

Alan Badrov rođen je 26. siječnja 1992. godine u Bjelovaru. Završio je Prirodoslovno matematičku gimnaziju u Bjelovaru 2010. godine. Na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije studira od rujna 2010. godine. Radio je praksu u PLIVI, Sirelli, Zagrebačkim otpadnim vodama, te je bio na stručnom usavršavanju u Zagrebačkim otpadnim vodama. Uz studij, pohađa njemački jezik u školi stranih jezika PROSPERO, te se bavi glazbom i raznim oblicima volontiranja. Suvoditelj je humanitarnog projekta Agenti dobrote, te aktivo sudjeluje u projektima udruge SKAC.