

Priprava i analiza toplinskih svojstava kompozita polilaktidna kiselina/magnezijev hidroksid

Stoilova, Anamarija

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:427284>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-18**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIPRAVA I ANALIZA TOPLINSKIH SVOJSTAVA
KOMPOZITA POLILAKTIDNA
KISELINA/MAGNEZIJEV HIDROKSID

DIPLOMSKI RAD

ANAMARIJA STOILOVA

Matični broj: 130

Split, listopad 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MATERIJALI

PRIPRAVA I ANALIZA TOPLINSKIH SVOJSTAVA
KOMPOZITA POLILAKTIDNA
KISELINA/MAGNEZIJEV HIDROKSID

DIPLOMSKI RAD

ANAMARIJA STOILOVA

Matični broj: 130

Split, listopad 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
MATERIALS

**PREPARATION AND ANALYSIS OF THERMAL
PROPERTIES OF POLYLACTID ACID/MAGNESIUM
HYDROXIDE COMPOSITES**

DIPLOMA THESIS

ANAMARIJA STOILOVA

Parent number: 130

Split, October 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

Pomoć pri izradi:

PRIPRAVA I ANALIZA TOPLINSKIH SVOJSTAVA KOMPOZITA POLILAKTIDNA KISELINA/MAGNEZIJEV HIDROKSID

Anamarija Stoilova, 130

Sažetak: Modifikacija svojstava biorazgradljive polilaktidne kiseline (PLA) provedena je dodatkom magnezijevog hidroksida ($Mg(OH)_2$). Prije pripreve kompozita samljevene granule PLA su se morale očistiti jer ih je dostavljač dostavio s vidim onečišćenjima. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) utvrđeno je da se radi o nečistoćama polietilena visoke gustoće (PE-HD). Primjenjeni postupci čišćenja samljevenih granula PLA nisu bili učinkoviti pa se morao pronaći način pripreve kompozita na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu od granula PLA. U ranijim istraživanjima ekstrudiranje granula je predstavljalo veliki problem, ali se uspio pronaći postupak prerade i pripremiti kompozite PLA/ $Mg(OH)_2$ zadovoljavajuće homogenosti. Osim za određivanje vrste onečišćenja u samljevenim granulama PLA, DSC je primijenjen i u istraživanju utjecaja $Mg(OH)_2$ na toplinska svojstva PLA. Dodatak anorganskog punila $Mg(OH)_2$ složeno djeluje na toplinska svojstva PLA uz jasno smanjivanje kristalnosti PLA. Može se reći kako $Mg(OH)_2$ ne djeluje kao nukleacijski agens u PLA kompozitima. Udio $Mg(OH)_2$ u kompozitima od 15 do 20% predstavlja područje promjene utjecaja $Mg(OH)_2$ na toplinska svojstva PLA. Toplinska postojanost kompozita istraživana je primjenom termogravimetrije (TG). PLA i $Mg(OH)_2$ se razgrađuju u jednom stupnju razgradnje dok se kompoziti PLA/ $Mg(OH)_2$ razgrađuju i do pet stupnjeva razgradnje. S povećanjem udjela $Mg(OH)_2$ u kompozitima njihova razgradnja postaje sve složenija, a toplinska postojanost PLA sve slabija.

Ključne riječi: uklanjanje nečistoća iz polimera, prerada, kompoziti PLA/ $Mg(OH)_2$, toplinska svojstva, toplinska postojanost

Rad sadrži: 56 stranica, 40 slika, 9 tablica, 29 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Matko Erceg - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. Doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić – član-mentor

Datum obrane: 12. listopada 2016.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate Study of Chemical Tehnology

Scientific area: Chemical engineering

Scientific field: Chemical engeeneering in material development

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 4.

Mentor: Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor

Technical assistance:

PREPARATION AND ANALYSIS OF THERMAL PROPERTIES OF POLYLACTID ACID/MAGNESIUM HYDROXIDE COMPOSITES

Anamarija Stoilova, 130

Abstract: Modification of polylactid acid (PLA) properties was performed by addition of magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$). Before preparation of the composites, milled granules of PLA delivered by the supplier had to be cleaned because they contained visible impurities. Using the differential scanning calorimetry (DSC) it was determined that the impurities are mainly made of high density polyethylene (PE-HD). Removal of the impurities from the polymer was not successful. So, PLA/ $Mg(OH)_2$ composites had to be prepared from the PLA granules in the laboratory single-screw extruder. Despite the fact that in previous studies processing procedure of PLA granules has been the biggest issue, composites with satisfying homogeneity were made. Except for the determination of different types of impurities, DSC was also used to study the thermal properties of PLA/ $Mg(OH)_2$ composites. Addition of inorganic filler has a complex effect on thermal properties of PLA. Among other things, it is clear that inorganic filler reduces PLA crystallinity. $Mg(OH)_2$ does not work like a nucleating agent in PLA composites. Content of $Mg(OH)_2$ from 15 to 20% represents the area of different $Mg(OH)_2$ impact on thermal properties of PLA. The research of thermal stability was investigated by the thermogravimetric analyses (TG). Degradation of PLA and $Mg(OH)_2$ includes only one degradation step while degradation of PLA/ $Mg(OH)_2$ composites have up to five degradation steps. With increase of $Mg(OH)_2$ content in composites their thermal degradation becomes more complex and their thermal stability is getting worse.

Keywords: removal of impurities from the polymer, processing procedure, PLA/ $Mg(OH)_2$ composites, thermal properties, thermal stability

Thesis contains: 56 pages, 40 figures, 9 tables, 29 references

Original: Croatian

Defence committes:

1. Ph. D. Matko Erceg, Associate Professor – chair person
2. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant Professor – member
3. Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor – supervisor

Defence date: October 12 2016.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Tehnology Split, Ruđera Boškovića 33

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Sanje Perinović Jozić, u periodu od travnja 2016. do rujna 2016. godine.

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Sanji Perinović Jozić koja je svojim znanstvenim i stručnim savjetima oblikovala ideju i pomogla mi u izradi ovog diplomskog rada.

Želim se zahvaliti i svojim bližnjima, posebno roditeljima na bezuvjetnoj podršci tijekom cijelog školovanja .

Želim se zahvaliti i svim kolegama i djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu koji su pomogli u stjecanju moga znanja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Ukloniti nečistoće iz samljevenih granula polilaktidne kiseline.
2. Pripraviti kompozite polilaktidna kiselina/magnezijev hidroksid pomoću laboratorijskog jednopužnog ekstrudera.
3. Provesti analizu toplinskih svojstava i toplinske postojanosti kompozita diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijom.
4. Usporediti i objasniti dobivene rezultate.

SAŽETAK

Modifikacija svojstava biorazgradljive polilaktidne kiseline (PLA) provedena je dodatkom magnezijevog hidroksida ($Mg(OH)_2$). Prije pripreme kompozita samljevene granule PLA su se morale očistiti jer ih je dostavljač dostavio s vidim onečišćenjima. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) utvrđeno je da se radi o nečistoćama polietilena visoke gustoće (PE-HD). Primjenjeni postupci čišćenja samljevenih granula PLA nisu bili učinkoviti pa se morao pronaći način pripreme kompozita na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu od granula PLA. U ranijim istraživanjima ekstrudiranje granula je predstavljalo veliki problem, ali se uspio pronaći postupak prerade i pripremiti kompozite PLA/ $Mg(OH)_2$ zadovoljavajuće homogenosti. Osim za određivanje vrste onečišćenja u samljevenim granulama PLA, DSC je primijenjen i u istraživanju utjecaja $Mg(OH)_2$ na toplinska svojstva PLA. Dodatak anorganskog punila $Mg(OH)_2$ složeno djeluje na toplinska svojstva PLA uz jasno smanjivanje kristalnosti PLA. Može se reći kako $Mg(OH)_2$ ne djeluje kao nukleacijski agens u PLA kompozitima. Udio $Mg(OH)_2$ u kompozitima od 15 do 20% predstavlja područje promjene utjecaja $Mg(OH)_2$ na toplinska svojstva PLA. Toplinska postojanost kompozita istraživana je primjenom termogravimetrije (TG). PLA i $Mg(OH)_2$ se razgrađuju u jednom stupnju razgradnje dok se kompoziti PLA/ $Mg(OH)_2$ razgrađuju i do pet stupnjeva razgradnje. S povećanjem udjela $Mg(OH)_2$ u kompozitima njihova razgradnja postaje sve složenija, a toplinska postojanost PLA sve slabija.

Ključne riječi: uklanjanje nečistoća iz polimera, prerada, kompoziti PLA/ $Mg(OH)_2$, toplinska svojstva, toplinska postojanost

SUMMARY

Modification of polylactid acid (PLA) properties was performed by addition of magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$). Before preparation of the composites, milled granules of PLA delivered by the supplier had to be cleaned because they contained visible impurities. Using the differential scanning calorimetry (DSC) it was determined that the impurities are mainly made of high density polyethylene (PE-HD). Removal of the impurities from the polymer was not successful. So, PLA/ $Mg(OH)_2$ composites had to be prepared from the PLA granules in the laboratory single-screw extruder. Despite the fact that in previous studies processing procedure of PLA granules has been the biggest issue, composites with satisfying homogeneity were made. Except for the determination of different types of impurities, DSC was also used to study the thermal properties of PLA/ $Mg(OH)_2$ composites. Addition of inorganic filler has a complex effect on thermal properties of PLA. Among other things, it is clear that inorganic filler reduces PLA crystallinity. $Mg(OH)_2$ does not work like a nucleating agent in PLA composites. Content of $Mg(OH)_2$ from 15 to 20% represents the area of different $Mg(OH)_2$ impact on thermal properties of PLA. The research of thermal stability was investigated by the thermogravimetric analyses (TG). Degradation of PLA and $Mg(OH)_2$ includes only one degradation step while degradation of PLA/ $Mg(OH)_2$ composites have up to five degradation steps. With increase of $Mg(OH)_2$ content in composites their thermal degradation becomes more complex and their thermal stability is getting worse.

Keywords: removal of impurities from the polymer, processing procedure, PLA/ $Mg(OH)_2$ composites, thermal properties, thermal stability

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 3 |
| 1.1. Biorazgradljivi polimeri | 3 |
| 1.2. Polilaktid ili polilaktidna kiselina | 4 |
| 1.3. Svojstva polilaktida ili polilaktidne kiseline | 7 |
| 1.4. Prednosti i nedostaci polilaktidne kiseline | 9 |
| 1.5. Polimerni kompoziti..... | 10 |
| 1.6. Funkcionalna punila | 12 |
| 1.6.1. Sredstva za sprječavanje gorenja (izgaranja) | 13 |
| 1.6.1.1. Magnezijev hidroksid | 15 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 17 |
| 2.1. Materijali i pribor | 17 |
| 2.2. Uklanjanje nečistoća iz samljevenih granula polilaktidne kiseline..... | 18 |
| 2.2.1. Ručno uklanjanje nečistoća | 18 |
| 2.2.2. Uklanjanje nečistoća na temelju različitih gustoća polimera | 18 |
| 2.3. Ekstrudiranje | 19 |
| 2.3.1. Priprava samljevenih vlakana polilaktidne kiseline | 20 |
| 2.3.2. Priprava uzoraka..... | 20 |
| 2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija | 22 |
| 2.5. Neizotermna termogravimetrija | 24 |
| 3. REZULTATI | 26 |
| 3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija | 26 |
| 3.2. Neizotermna termogravimetrija | 34 |
| 4. RASPRAVA | 47 |
| 4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija | 47 |
| 4.2. Neizotermna termogravimetrija | 51 |
| 5. ZAKLJUČAK | 54 |
| 6. LITERATURA | 55 |

UVOD

UVOD

Glavni izvor proizvodnje sintetskih polimera na godinu su petrokemikalije. Premda značajno doprinose razvoju modernog društva, tehničke prednosti takvih polimera padaju u drugi plan s obzirom da većina njih nakon uporabe završi na odlagalištima ili bude odbačena u okoliš, te ugrožava zdravlje ljudi i životinja. Društvo, ograničeno zalihama fosilnih goriva poput ugljena i nafte iz kojih se dobivaju glavne kemikalije za sintezu polimera, usmjereno je k istraživanju sirovina za sintezu polimera iz obnovljivih izvora te sintezu biorazgradljivih polimera.¹

Korištenjem biorazgradljivih polimera, čijom razgradnjom nastaju niskomolekulni netoksični spojevi i biomasa, smanjena je emisija štetnih tvari u okoliš. Najpoznatiji predstavnici biorazgradljivih polimera su polilaktidna kiselina (PLA) i poli(3-hidroksibutirat) (PHB).² Danas je najveći stupanj komercijalizacije postigla proizvodnja PLA, biorazgradljivog polimera nastalog biotehnoških procesom iz mliječne kiseline u kojem se kao sirovine koriste dijelovi biljaka, posebice biljaka bogatih škrobom, otpad nakon prerade poljoprivrednih proizvoda itd.¹ Unatoč velikom interesu, proizvodnja PLA je manja od očekivane zbog velikih troškova proizvodnje (oko 3 US\$ po 1 kg 2006.).³ Cijena PLA, kao jedan od glavnih nedostataka može se smanjiti modifikacijom tj. dodatkom i to se prvenstveno misli na punila. Teži se prema 100% biorazgradljivom materijalu, a uz biorazgradljive aditive iz obnovljivih izvora zadržava se potpuna biorazgradljivost na kraju životnog ciklusa. Velika prednost je i ako se samo radi o jeftinom aditivu iz obnovljivog izvora. Modifikacijom biorazgradljivih polimera moguće je proširiti područje njihove primjene te postići svojstva širokoprimjenjivih polimera (poli(vinil-klorid), polistiren, polipropilen, polietilen itd.).¹

PLA se danas koristi u medicini kao kirurški konac, u dijalizi, farmaciji, automobilskoj industriji, zrakoplovstvu, za proizvodnju ambalaže, a u novije vrijeme i kod 3D ispisa.⁴ Danas više od deset tvrtki širom svijeta proizvodi PLA, a među njima se nalazi Natural Works LCC kao najveći proizvođač PLA s kapacitetom od 150 000 tona.⁵ Osnovni ciljevi ovog istraživanja temelje se na načinu pripreme PLA kompozita s magnezijevim hidroksidom ($Mg(OH)_2$) te proširenju područja primjene polilaktidne kiseline. Pretpostavka je da bi se mogao dobiti materijal zadovoljavajućih toplinskih svojstava, tj. materijal poboljšane toplinske postojanosti. Pozitivni rezultati usmjerili bi daljnje istraživanje na proučavanje otpornosti materijala na gorenje, tj. vatrootpornost.

Kao anorgansko punilo za PLA korišten je $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dobiven taloženjem iz morske vode, što predstavlja praktično neograničen izvor ovog punila. To je velika prednost u vrijeme eksploatacije mineralnih sirovina iz sve manje dostupnih neobnovljivih izvora.

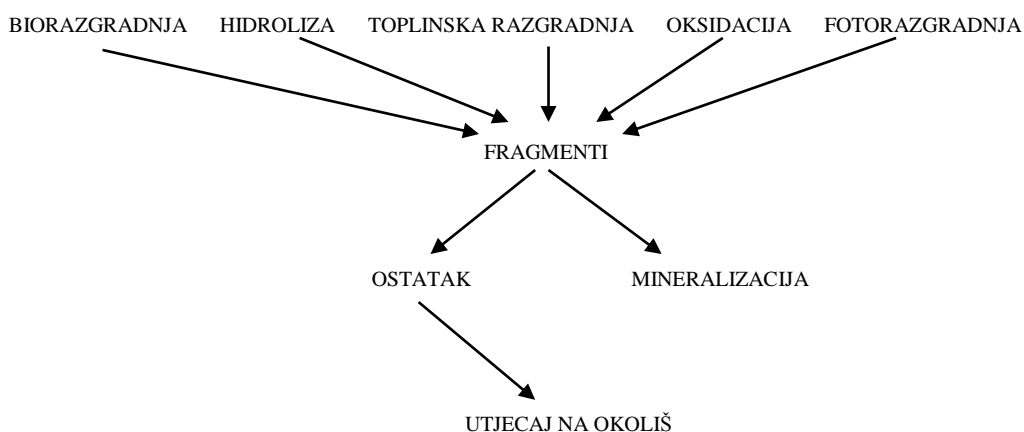
1. OPĆI DIO

1. OPĆI DIO

1.1. Biorazgradljivi polimeri

Biorazgradljiv polimer definira se kao polimer kod kojeg se razgradnja odvija djelovanjem mikroorganizama, kao što su bakterije, gljivice i alge, uz nastajanje netoksičnih spojeva (H_2O , CO_2 , CH_4 itd.) i biomase. Kod nepotpune, tj. djelomične razgradnje ovakvih materijala koriste se razne metode za dokazivanje netoksičnosti produkata razgradnje. Biorazgradnja se ne odvija na jednostavan način zbog veličine polimernih molekula i u većini slučajeva zbog njihove netopljivosti u vodi čime ih mikroorganizmi ne mogu unijeti u stanicu. Mikroorganizmi zbog toga depolimeriziraju polimer izvan stanice, izlučivanjem izvanstaničnih enzima.¹

Na razgradnju biorazgradljivih polimera, koja se može odvijati kidanjem primarnih ili sekundarnih veza pri čemu dolazi do smanjivanja duljine polimernih lanaca, utječu: molekularna masa, pokretljivost lanca, kemijska struktura, kristalnost, stereoizomerija itd.⁶ Uz biorazgradnju, koja je posljedica djelovanja enzima na smanjivanje duljine polimernog lanca mogu utjecati i nebiotički fizikalni ili kemijski procesi u koje spadaju: hidroliza, toplinska razgradnja, oksidacija i fotorazgradnja. Ti spomenuti procesi međusobno su povezani kako je prikazano na slici 1.¹



Slika 1. Međusobna povezanost procesa razgradnje polimera u okolišu¹

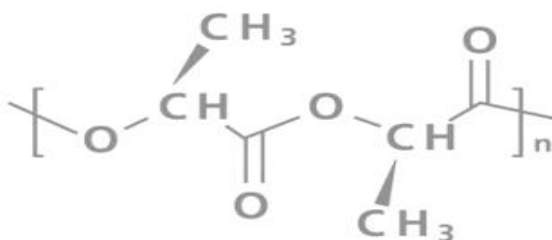
Zbog sinergije biotičkih i nebiotičkih procesa, proces razgradnje polimera u okolišu može se nazvati okolišna razgradnja. Ovisno o podrijetlu, komercijalno dostupne polimere možemo podijeliti na:

- polimere izolirane iz biomase u koje spadaju celuloza, škrob, keratin, kolagen itd.
- intracelularne i ekstracelularne polimere dobivene mikrobim djelovanjem kao što su poli(3-hidroksibutirat), pululan, glukan itd.
- sintetske polimere dobivene iz poljoprivrednih kultura čiji predstavnik je polilaktid
- sintetske polimere dobivene iz petrokemikalija u koje ubrajamo poli(etilen/butilen/sukcinat/adipat), poli(butilen/sukcinat/tereftalat), polikaprolakton, poli(etilen - sukcinat) itd.¹

Polimer ima reputaciju „neprijatelja“ okoliša jer se pretpostavlja da njegova razgradnja u prirodi traje i po nekoliko godina, a ponekad i stoljeća. Međutim, vrećicama od polilaktida, svojstava sličnih širokoprimjenjivim polimerima, treba oko pet godina za dekompostiranje. Polilaktid je biorazgradljivi materijal, a razgradnje se odvija uz pomoć mikroorganizama, ultraljubičastog zračenja Sunca i kisika pri čemu nastaje ugljikov dioksid i voda, tj. produkti koji nisu štetni za okoliš.⁷

1.2. Polilaktid ili polilaktidna kiselina

Polilaktid ili poli(laktidna kiselina) (PLA) spada u skupinu poliestera, točnije to je alifatski, biorazgradljivi, termoplastični, kristalasti poliestar.⁸ Strukturna formula PLA prikazana je na slici 2.⁹



Slika 2. Strukturna formula PLA⁹

Tijekom zadnja dva desetljeća broj objavljenih članaka vezanih uz PLA eksponencijalno raste što je uvelike vezano za buđenje svijesti o očuvanju okoliša s kojim uzajamno raste i interes za biorazgradljive materijale pa tako i za PLA i njezine kopolimere.¹⁰ Razlikuje se od širokoprimjenjivih polimera jer se dobiva iz obnovljivih

sirovina kao što su kukuruzni škrob i šećerna trska. Ako se tijekom sinteze PLA koriste i obnovljivi izvori energije, čijom uporabom se smanjuje emisija ugljikovog dioksida u atmosferu, PLA postaje još zanimljiviji materijal. Osim svega navedenog velika pozornost mu se pridaje i zbog biokompatibilnosti (resorbira se u ljudskom organizmu) i biorazgradljivosti te niske toksičnosti produkata razgradnje. U Sjedinjenim Američkim Državama od 2005. godine potražnja za biorazgradljivim materijalima značajno se povećala u odnosu na prethodne godine što je posljedica tri glavna faktora:

- visoka cijena nafte
- zakonodavstvo - zakoni potiču i podržavaju uporabu biorazgradljivih materijala, te im daju prednost u odnosu na tradicionalne polimere
- marketing - u kojem vlasnici poznatih brandova i trgovci u ovom materijalu vide alternativu s dodatnom vrijednošću.¹¹

Polilaktid, tj. polilaktidna kiselina se ne može svrstati u „novije“ polimere s obzirom na to da ga je 1845. godine otkrio francuski kemičar T. J. Pelouze. On je provodio proces polikondenzacije mliječne kiseline tijekom kojeg se voda, nastala kao nusprodukt, neprekidno i kontrolirano izvodila iz reakcijskog sustava, stvarajući PLA niske molekularne mase. Dvadeset godina nakon što je Carothers razvio postupak dvostupanjske polimerizacije za sintezu PLA, točnije 1954. godine, Du Pont ga je patentirao, a Lowe kasnije dodatno razradio.¹

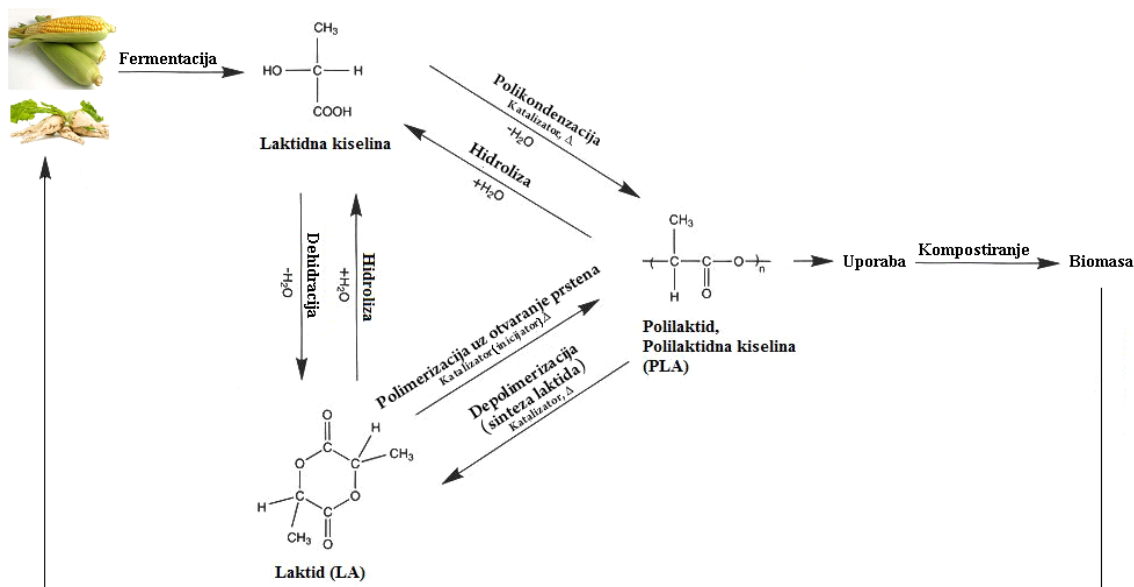
Ovaj polimer se može sintetizirati polikondenzacijom iz laktidne kiseline ili polimerizacijom uz otvaranje prstena laktida.¹² Laktidna kiselina ili mliječna kiselina (2-hidroksipropanska-kiselina), spada u skupinu organskih, hidroksikarbonskih kiselina. Otkrivena je 1780. godine kada je Scheele izolirao mliječnu kiselinu iz sirutke, a njena masovnija proizvodnja započinje 80-ih godina 19. stoljeća u SAD-u.¹¹ Danas se uglavnom sve laktidne kiseline sintetiziraju bakterijskom fermentacijom ugljikohidrata. Ciklički dimer laktidne kiseline je laktid koji se pojavljuje u tri enantiomerna oblika odnosno optička izomera:

- L-laktid – sastavljen od dvije L-laktide jedinice
- D-laktid – sastavljen od dvije D-laktidne jedinice
- mezo-laktid – sastavljen od jedne L- i jedne D- laktidne jedinice.¹

Polilaktidi i polilaktidne kiseline, isti su kemijski spoj, a razlikuju se samo po postupku dobivanja. Polilaktidna kiselina dobiva se postupkom polikondenzacije iz laktidnih kiselina pri temperaturi od oko 200 °C, a dobiveni polimer je niske molekulne mase. Budući da je polikondenzacija glavna reakcija, proces odvođenja vode iz sustava mora se odvijati ubrzano da ne bi došlo do transesterifikacije. Za razliku od polilaktidne kiseline polilaktid se proizvodi na nižoj temperaturi čija vrijednost ne prelazi 130 °C, pri čemu postupkom polimerizacije uz otvaranje prstena cikličkog dimera laktidnih kiselina, tj. laktida nastaju polimeri visoke molekulne mase. Polimerizacijom uz otvaranje prstena omogućeno je lakše kontroliranje procesnih parametara te se mogu dobiti polimeri željenih svojstava.¹¹

Katalizatori koji ubrzavaju prethodno navedenu reakciju polimerizacije, mogu biti različiti kemijski spojevi no najčešće su korišteni organometalni spojevi Lewisove kiseline i metalni alkoksidi.

PLA se prerađuje kao konvencionalni termoplastični polimeri i to postupcima ekstruzije, puhanja, injekcijskog prešanja, termoformiranja, prednjem vlakana, formiranjem filmova te mnogim drugim.¹ Na slici 3 vidi se cijeli životni ciklus i postupci sinteze PLA.¹²



Slika 3. Životni ciklus i postupci sinteze PLA-a¹²

1.3. Svojstva polilaktida ili polilaktidne kiseline

Pri sobnoj temperaturi PLA je proziran, bezbojan termoplastični materijal, tvrd i krt, s blagim sjajem čija se svojstva mogu uspoređivati s polistirenom (PS).¹¹ Potpuno se otapa u dioksanu, kloroformu, metilen-kloridu i dikloroctenoj kiselini, a u otapalima kao što su etil-benzen, tetrahidrofuran (THF), toluen i aceton je potpuno topljiv pri njihovim temperaturama vrenja. Neotapala za PLA su alkoholi poput metanola i etanola.¹³

Ovisno o koncentraciji L- i D- laktidne kiseline ili L,L- i D,D- laktida koji se koriste tijekom polimerizacije temperatura staklastog prijelaza (T_g) varira u temperaturnom intervalu od 50 do 60 °C, a talište (T_m) od 175 do 185 °C.

Polilaktid ili polilaktidna kiselina može kristalizirati u tri strukturalna oblika: α , β i γ koje karakterizira različita konformacija heliksa i simetrija ćelije.¹ U tablici 1 prikazana je usporedba nekih fizikalnih svojstava PLA, poliglikolida (PGA) i poli(hidroksi-butirata) (PHB).¹¹

Tablica 1. Usporedba fizikalnih svojstava biorazgradljivih polimera¹¹

| Svojstvo | PLA | PGA | PHB |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $T_m / ^\circ\text{C}$ | 175-185 | 225-230 | 188-197 |
| $T_g / ^\circ\text{C}$ | 50-60 | 40 | 5 |
| $\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$ | 142-155 | 180-207 | 146 |
| Gustoća / g cm^{-3} | 1,21-1,43 | 1,50-1,69 | 1,18-1,26 |

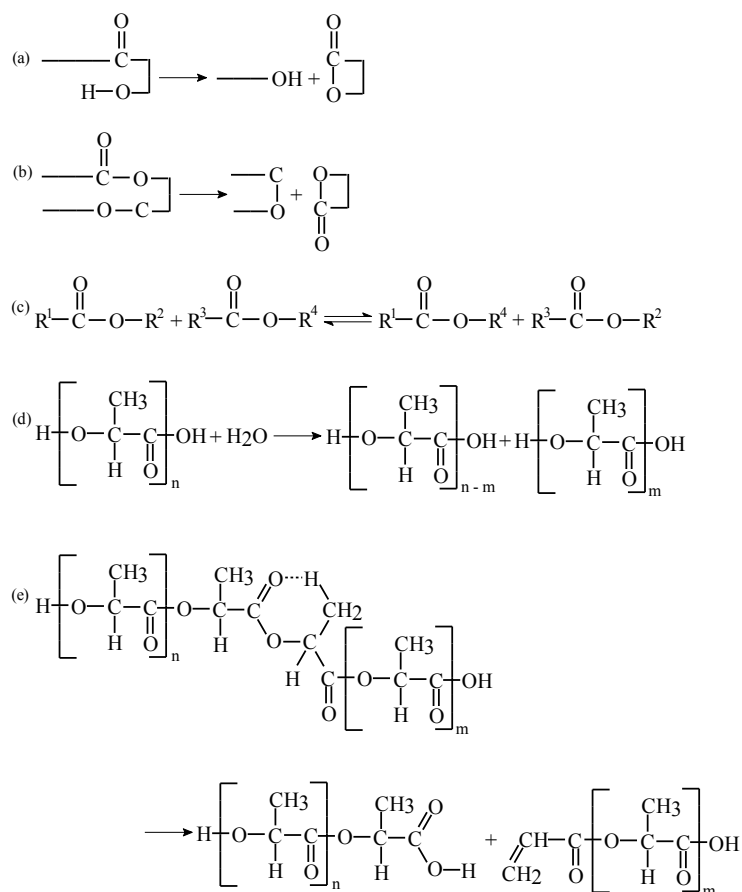
* ΔH_m – toplina taljenja

Ovaj polimer se generalno karakterizira kao polimer dobrih mehaničkih svojstava koja uvelike ovise o molekularnoj masi, morfologiji i strukturi kristala.¹ Vrijedi i naglasiti kako mu svojstva ne ovise o načinu sinteze. S modulom elastičnosti od 3000 do 4000 MPa i vlačnom čvrstoćom od 50 do 70 MPa može zamijeniti širokoprsmjenjive polimere u mnogim primjenama (npr. za ambalažu hrane i pića te za razne kontejnere itd.). Međutim, njegovo nisko produljenje prije pucanja, od samo 3%, ograničava njegovu širu uporabu.¹¹

Reološka svojstva PLA bitno je poznavati pri oplemenjivanju i praoblikovanju polimera.⁹ Eksperimentalnim metodama je dokazano da se reološka svojstva PLA najbolje ispituju prevođenjem polimera u talinu, a da se pritom ne kompromitiraju mehanička svojstva materijala. Prilikom istraživanja reologije najvažnije svojstvo koje

se razmatra je stabilnost taline. Pri visokim temperaturama doći će do smanjenja molekularne mase tijekom vremena što kontrolu stabilizacije taline čini presudnom za preradu materijala.¹¹ Reološka mjerenja se često koriste za ispitivanje i razumijevanje interakcije PLA u višefaznim smjesama.

Budući da PLA ima sve širu komercijalnu primjenu vrlo važno je poznavati njenu toplinsku postojanost odnosno procese razgradnje. Intramolekulara transesterifikacija predstavlja dominantan put toplinske razgradnje PLA, a toplinskom razgradnjom osim laktida nastaju i različiti hlapljivi produkti poput cikličkih oligomera laktidne kiseline, ugljikovog dioksida, ugljikovog monoksida, acetaldehida i drugih. Također, važno je napomenuti i da se razgradnja čiste PLA razlikuje ovisno o količini i vrsti zaostalog katalizatora.¹ Na slici 4 prikazana je toplinska razgradnja PLA.¹⁴



Slika 4. Pretpostavljene reakcije razgradnje polilaktidne kiseline: (a) intramolekulna transesterifikacija (*back-biting*); (b) intramolekulna transesterifikacija; (c) intermolekulna transesterifikacija; (d) hidroliza; (e) pirolitička eliminacija¹⁴

Biorazgradljivost, jedno od najvažnijih svojstva PLA, određuje područje njene primjene. Većinom se u prirodi razgrađuje neenzimskom hidrolizom, ali je također potvrđena i biorazgradnja. Iako je PLA visoke molekularne mase netopljiva u vodi, hidrolizom njenih esterskih skupina nastaju polimeri niže molekularne mase, oligomeri i monomeri topljivi u vodi. Biorazgradnja u tlu, koja pretežito ovisi o temperaturi i vlažnosti samog tla, započinje kada prosječna molekularna masa PLA dostigne vrijednost 10 000. U ljudskom organizmu PLA hidrolizira na spojeve topljive u vodi. Proizvodi od PLA mogu se reciklirati ili hidrolizirati u laktidnu kiselinu koja se zatim ponovno može upotrijebiti prilikom sinteze PLA. Bitno je naglasiti da uporaba PLA nema negativan utjecaj na okoliš.¹

1.4. Prednosti i nedostaci polilaktidne kiseline

PREDNOSTI

- dobiva se iz obnovljivih sirovina, podliježe hidrolizi i biorazgradnji
- ima bolju toplinsku preradljivost u odnosu na druge biopolimere
- mehanička svojstva PLA se mogu usporediti sa širokoprimejivim polimerima poput polietilena (PE), polipropilena (PP) i polistirena (PS)¹
- za proizvodnju PLA troše se fosilne sirovine u količinama od 30 do 50% manje u odnosu na širokoprimejive polimere (ekonomski prihvatljiv polimer), a time se smanjuje i emisija ugljikovog dioksida od 50 do 70%
- biokompatibilna je sa živim organizmima¹³
- pogodan materijal za biomedicinsku uporabu što pridonosi poboljšanju medicinskih postupaka
- uporaba PLA nema negativan utjecaj na okoliš.¹

NEDOSTACI

- krta materijal, loše žilavosti što ograničava njegovu primjenu kod velikih naprezanja (vijci, ploče za fiksaciju loma itd.)
- bez bočnih lanaca čime je otežana njena modifikacija na površini i u masi¹¹
- hidrofobna je s kontaktnim kutom vode oko 80% zbog čega kod živućih organizama može izazvati upalne procese u kontaktu s biološkim tekućinama¹³
- ima relativno nisko staklište što ga čini nepovoljnim materijalom kod visokotemperaturnih procesa

- niska trajnost u uvjetima visoke vlažnosti zbog čega se ne može koristiti u jednoj od najjačih industrija - automobilske industriji.¹

PLA se može miješati s jednim ili više biorazgradljivih polimera u cilju dobivanja željenih svojstava ili mu se pak mogu dodati biorazgradljiva omekšavala i/ili punila.¹ Komercijalni PLA proizvodi ukazuju na činjenicu kako se taj materijal ne koristi samo zbog njegove biorazgradljivosti ili iz razloga što je dobiven iz obnovljivih sirovina već i zato što odlično funkcionira u kombinaciji s nekim drugim materijalom čime postiže prihvatljivu cijenu na tržištu.⁷

1.5. Polimerni kompoziti

Polimerni kompoziti su najraširenija vrsta kompozita. Definišu se kao smjese polimera s organskim ili anorganskim dodacima određenog geometrijskog oblika (npr. čestice i vlakna). Dakle polimerni kompoziti su smjesa dvaju ili više sastojaka te dvaju ili više faza u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza (osnova ili vezivo) koja okružuje dispergiranu fazu sustava (ojačalo ili punilo). Dobiveni kompozit karakterizira jedinstvena mikro ili markostruktura koja je posljedica svojstava komponenti smjese i njihove međusobne interakcije. Ojačala ili punila u polimernim kompozitima klasificiraju se prema:

- kemijskom sastavu (anorganska i organska)
- geometriji (*l/d* omjer)
- specifičnoj funkciji (ojačala, punila, ojačavajuća punila).¹

Organska ojačala ili punila imaju sve veću prednost u odnosu na anorganska zbog niske gustoće, visoke žilavosti, prihvatljive čvrstoće, biorazgradljivosti, niske cijene i manje uporabe neobnovljivih izvora. Kombiniranje ovakvih dodataka s biorazgradljivim polimerima iz obnovljivih izvora favorizira održivi razvoj. Jedan od potencijalnih problema u proizvodnji kvalitetnih biorazgradljivih polimernih kompozita je nedostatak dobre adhezije na granici faza između organskog ojačala ili punila i polimerne matrice. Dobra adhezija je bitna zbog prijenosa naprezanja između tih dviju komponenata. Zadnjih nekoliko desetljeća intenzivno se radi na poboljšanju adhezije i to primjenom različitih kompatibilizatora te kemijskom modifikacijom polimera ili punila.¹ U tablici 2 prikazana je podjela ojačala ili punila prema kemijskom sastavu uz primjere.¹⁵

Tablica 2. Prikaz različitih punila ili ojačavala prema kemijskom sastavu¹⁵

| KEMIJSKI SASTAV | | PRIMJER |
|-----------------|------------------------------|---|
| ANORGANSKI | Oksidi | Staklo (vlakna, sfere, šuplje kuglice, pahuljice), MgO, SiO ₂ , Sb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ |
| | Hidroksidi | Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂ |
| | Soli | CaCO ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄ |
| | Silikati | talk, kaolin, monmorilonit, feldspar, liskun, |
| ORGANSKI | ugljik, grafit | ugljična vlakna, grafitna vlakna, ugljične nanocjevčice |
| | prirodni polimeri i pamuk | celulozna vlakna, drveno brašno i drvena vlakna, škrob, lan |
| | sintetski polimeri | poliamid, poliester, poli(vinil-alkoholna) vlakna |

Ako se uzima u obzir geometrija dodatka, gleda se l/d omjer kod kojeg l predstavlja duljinu, a d promjer čestice. U slučaju kada je $l/d = 1$ tada je riječ o kompozitima ojačanim česticama. Međutim, kada je omjer $l/d \gg 1$ radi se o kompozitima ojačanim vlaknima. Dodaci koji imaju barem jednu nanometarsku dimenziju nazivaju se nanopunilima.¹⁵

Ojačala ili punila u polimernim kompozitima mogu se podijeliti i prema specifičnoj funkciji na ojačala, punila i ojačavajuća punila. Ojačala su mnogo kruća i čvršća od samog polimera pa povećavaju module i čvrstoću kompozita. Primarna funkcija ojačala je modifikacija mehaničkih svojstva. Ona mogu biti kontinuirana ili diskontinuirana.¹ Punila uslijed svojih geometrijskih karakteristika površine ili kemijskog sastava mogu povećati module polimernih materijala dok čvrstoću, rastezljivost i savitljivost ne mijenjaju ili čak smanjuju. Primarna funkcija punila, bilo da se radi o organskim ili anorganskim punilima, je snižavanje cijene konačnog proizvoda zamjenom dijela skupljeg polimera. Treba napomenuti kako ojačala i punila utječu i na druga svojstva polimernog materijala, tj. imaju i sekundarnu funkciju osim navedenih primarnih funkcija.¹ Kako bi se opisali diskontinuirani dodaci, koji poboljšavaju mehanička svojstva polimernih materijala, u prvom redu čvrstoću, uveden je pojam ojačavajuće punilo. Razvoj ojačavajućih punila teži modifikaciji punila povećanjem omjera oblika čestica punila, poboljšanjem kompatibilnosti i površinske adhezije s kemijski različitim polimerima. Takve modifikacije mogu povećati i optimizirati sve funkcije punila i na taj način proširiti njihovo područje primjene.¹⁵

Primarni razlozi pripreme polimernih kompozita, tj. dodavanja dodataka polimerima su:

- modifikacija ili poboljšanje svojstava polimernih materijala
- smanjenje cijene koštanja gotovog proizvoda
- poboljšanje i bolja kontrola procesnih parametara
- dimenzijska stabilnost pri ekstremnim radnim uvjetima.¹⁵

Svojstva polimernih kompozita uvelike ovise o:

- svojstvima dodataka
- sastavu kompozita
- metodi proizvodnje kompozita
- interakciji komponenata kompozita na granicama faza.¹⁵

Polimerni kompoziti se sve više primjenjuju u automobilske industriji, građevinarstvu, zrakoplovstvu, brodogradnji itd. Povećanje potrošnje polimera u zadnjih dvadesetak godina osim što je utjecalo na prodaju različitih strojeva za proizvodnju polimernih tvorevina dovelo je i do porasta uporabe krutih i tekućih dodataka, uključujući punila i ojačala.¹⁵

1.6. Funkcionalna punila

Već ranije spomenuta podjela ojačala ili punila prema kemijskom sastavu, geometriji i specifičnoj funkciji dala je pregršt korisnih, ali složenih informacija. Za što lakše snalaženje s ovom vrstom polimernih dodataka Miscia je predložio podjelu samo prema specifičnoj funkciji. Sve je svedeno pod zajednički nazivnik funkcionalna punila. Kako su punila multifunkcionalna ne mogu se karakterizirati na osnovu samo njihovih primarnih funkcija jer imaju i mnoštvo dodatnih funkcija.¹⁵ Predložila se klasifikacija punila prema pet osnovnih funkcija:

- modifikatori mehaničkih svojstava
- sredstva za sprječavanje gorenja
- modifikatori električnih i magnetskih svojstava
- modifikatori površinskih svojstava
- sredstva za olakšavanje prerade.¹⁵

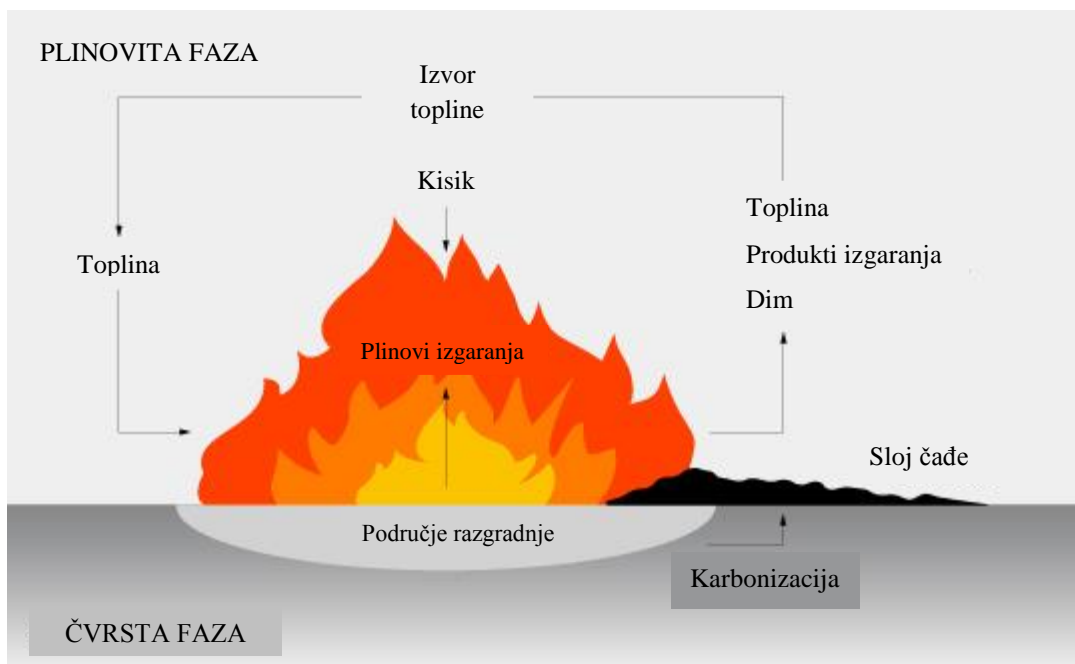
Dodatne funkcije odnose se na poboljšavanje razgradnje, barijernih svojstava, starenja materijala, bioaktivnosti, apsorpcije zračenja, smanjenja konkavne ili konveksne deformacije materijala itd. U tablici 3 prikazana je podjela funkcionalnih punila na osnovi prethodnih razmatranja.

Tablica 3. Punila i njihove funkcije¹⁵

| PRIMARNA FUKCIJA | PRIMJER PUNILA | DODATNE FUNKCIJE | PRIMJER PUNILA |
|--|--|--|--|
| <i>Modifikatori mehaničkih svojstava</i> | Veliki l/d omjer: Staklena vlakna, ugljične nanocjevčice, ugljik/grafitna vlakna/ aramidna vlakna/ sintetička vlakna/ prirodna vlakna Mali l/d omjer: Talk, CaCO ₃ , kaolin, drveno brašno, volastonit | <i>Propusnost</i> | Smanjena propusnost: nepropusna pločasta punila, talk, čestice stakla, Poboljšana propusnost: uređaji za induciranje poroznosti: CaCO ₃ , dispergirani polimeri |
| <i>Sredstva za sprječavanje gorenja</i> | Hidratizirana punila: Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂ | <i>Bioaktivnost</i> | Koštana regeneracija: hidroksiapatit, trikalcijev fosfat, silikatno staklo |
| <i>Modifikatori električnih i magnetskih svojstava</i> | Vodljivi, nevodljivi, feromagnetični: metali, ugljična vlakna i nanocjevčice | <i>Razgradljivost</i> | Organska punila: škrob i celuloza |
| <i>Modifikatori površinskih svojstava</i> | Silicij, CaCO ₃ , PTFE, MoS ₂ , grafit | <i>Apsorpcija zračenja</i> | Čestice metala, olovni oksidi, olovno staklo |
| <i>Pomoćne tvari u procesima</i> | Koloidni silicij, bentonit, hidrotalcit | <i>Poboljšana dimenzijska stabilnost</i> | Smanjenje iskrivljenja: čestice punila, liskun |
| | | <i>Modifikatori optičkih svojstava</i> | Pigmenti, fine čestice/liskun |
| | | <i>Kontrola prigušenja</i> | Staklo, BaSO ₄ |

1.6.1. Sredstva za sprječavanje gorenja (izgaranja)

Gorenje ili izgaranje se može definirati kao brza nekontrolirana reakcija kisika s nekom gorivom tvari uz pojavu svjetlosti i topline. Da bi došlo do gorenja osim kisika i gorive tvari potrebna je i toplina. Radi se o egzotermnom procesu kod kojeg toplina izgaranja nastala reakcijom između gorive tvari i kisika ubrzava samu reakciju izgaranja.¹⁵ Izgaranje polimernih materijala je složeni proces kojeg se kad započne teško kontrolira ili zaustavlja, slika 5.¹⁶ U mnogim primjenama polimernih materijala, tj. polimernih tvorevina njihova uporaba je ograničena njihovom zapaljivošću, usprkos drugim izvrsnim svojstvima. Ovaj se problem može riješiti dodavanjem sredstava za sprječavanje gorenja.¹⁵



Slika 5. Izgaranje polimernih materijala¹⁶

Sredstva za sprječavanje gorenja trebala bi prevenirati početak reakcije izgaranja ili brzo djelovati ako je reakcija već započela.¹⁵ Osim što ovi dodaci moraju zaustaviti ili usporiti izgaranje, tj. toplinsku razgradnju polimernih tvorevina moraju smanjiti emisiju dima te spriječiti kapanje vrućeg ili gorućeg materijala. Sredstva za sprječavanje gorenja mogu djelovati fizički i/ili kemijski u čvrstoj fazi i/ili plinovitoj fazi, slika 5. U čvrstoj fazi sredstva za sprječavanje gorenja mogu ubrzati reakciju razgradnje polimernog materijala pri čemu nastaje kapljevita faza koja smanjuje utjecaj plamena. Mogu na površini polimernog materijala stvarati sloj čađe ili apsorbirati toplinu ako se radi o materijalu koji ima vrlo veliki toplinski kapacitete (npr. aluminijev hidroksid). U plinskoj fazi se proces izgaranja može usporiti reaktivnim spojevima koji ometaju proces širenja plamena, tj. sredstva za sprječavanje gorenja ili njihovi među produkti nastali izgaranjem mogu reagirati sa slobodnim radikalima procesa izgaranja. Na ovaj način se usporavaju ili zaustavljaju egzotermni procesi koji se odvijaju u plinskoj fazi što rezultira hlađenjem sustava i smanjenjem udjela zapaljivih plinova. Kad se radi o polimernim materijalima onda se njihova zapaljivost ili sklonost gorenju određuje preko reaktivnosti s kisikom. Granični indeks kisika (LOI) definira se kao minimalna količina kisika potrebna za održavanje gorenja pri određenim uvjetima. To je kvantitativna mjera za određivanje sklonosti gorenja nekog materijala.¹⁵

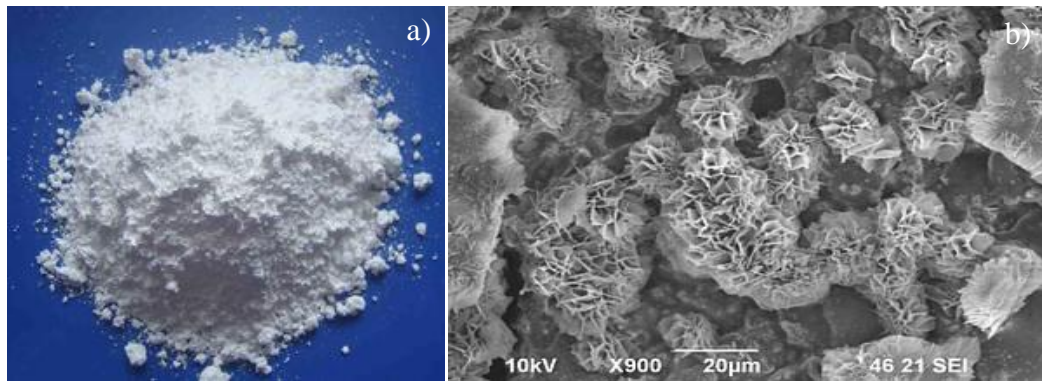
1.6.1.1. Magnezijev hidroksid

Magnezijev hidroksid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) je važan kemijski spoj koji se koristi u raznim industrijama, pa tako i u industriji polimernih materijala (žice, kablovi, konstrukcijski laminati, cijevi, električne komponente itd.).¹⁵ Razvijen je $\text{Mg}(\text{OH})_2$ različitih veličina čestica te površinski modificiran, a sve u svrhu različite i vrlo zahtjevne primjene. S porastom uporabe različitih polimernih materijala u proizvodnji kućanskih i industrijskih proizvoda porasla je i potreba za uporabom dodataka koji će osigurati samogasivost proizvoda u slučaju izbijanja požara.¹⁷ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ spada u skupinu metalnih hidroksida. Metalne hidrokside karakterizira endotermna razgradnja prilikom koje otpuštaju vodu (kemijska reakcija 1) i apsorbiraju toplinu što u konačnici dovodi do gašenja plamena:



Štoviše, nakon razgradnje metalnih hidroksida stvara se zaštitni keramički sloj na polimernom materijalu koji osigurava učinkovitu zaštitu za vrijeme požara te značajno pridonosi smanjenju oslobođene topline.¹⁵ Uporaba $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kao sredstva za sprečavanje gorenja kod polimernih materijala je sve češća i zbog činjenice da on ne sadrži halogene elemente ili teške metale te nije štetan za okoliš. Druga sredstva za sprečavanje gorenja uglavnom se temelje na antimonovim spojevima ili spojevima koji sadrže halogene elemente. Potražnja za $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u ovu svrhu raste iz dana u dan, poznat je podatak iz 1998. godine o prodaji $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u vrijednosti od oko 10 milijuna funti uz predviđanja o porastu ove brojke na trideset milijuna funti godišnje.¹⁸

Pri sobnoj temperaturi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je bijeli prah, bez mirisa te karakterističnog alkalnog okusa.¹⁹ Srednja veličina čestica $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je od 0,5 do 5 μm , a specifična površina, ovisno o veličini i morfologiji, iznosi od 7 do 15 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Kod polimernih kompozita najčešće se dodaje u rasponu od 40 do 65 mas.%. Na slici 6 prikazani su uvećani kristali $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



Slika 6. Magnezijev hidroksid: a) bijeli prah²⁰, b) snimka kristala s pretražnim elektronskim mikroskopom²¹

Specifični toplinski kapacitet magnezijeva hidroksida iznosi $77,0 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Temperatura razgradnje mu je oko $320 \text{ }^\circ\text{C}$, a da bi se upotrijebio kao sredstvo za sprječavanje gorenja potrebna je čistoća veća od 98,5%.

Može se dobiti iz ruda (magnezit, dolomit, serpentinit itd.) te iz morske/slane vode.¹⁵ Proces dobivanja $\text{Mg}(\text{OH})_2$ iz morske vode može se podijeliti na nekoliko uzastopnih faza. Prva faza, tj. predobrada morske vode, uključuje prolazak morske vode kroz sita za uklanjanje krutih onečišćenja. Pijesak se iz morske vode uklanja pomoću filtera, a mikroorganizmi pomoću sterilizatora. Nakon predobrade slijedi faza taloženje $\text{Mg}(\text{OH})_2$.²² Magnezijeve soli iz morske vode reagiraju s odgovarajućim taložnim sredstvom, dolomitnim vapnom ($\text{CaO}\times\text{MgO}$), koji se nalazi u prirodi kao konstituent karbonatnih stijena.²³ Uporaba $\text{CaO}\times\text{MgO}$ rezultira dvostruko većom količinom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ po jedinici volumena morske vode. Sedimentacija $\text{Mg}(\text{OH})_2$, kao najosjetljivija faza vrši se pri uvjetima laminarnog strujanja. Da bi se sedimentacija ubrzala, osim konstantnog miješanja otopine dodaje joj se i određena količina flokulansa. Neutralizacija morske vode prije vraćanja u more, ispiranje i filtriranje te obrada $\text{Mg}(\text{OH})_2$ spadaju u završne faze dobivanja konačnog proizvoda.²²

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali i pribor

Materijali:

- polilaktidna kiselina (PLA) u granulama (NatureWorks IngeoTM 3100HP, Resinex Croatia d.o.o., Hrvatska)
- 2 kg samljevenih granula PLA (Resinex Croatia d.o.o., Hrvatska)
- destilirana voda (Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Hrvatska)

Za pripravu uzoraka, tj. kompozita korišteni su:

- samljevena vlakna PLA (Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Hrvatska)
- magnezijev hidroksid ($Mg(OH)_2$) (Zavod za termodinamiku, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Hrvatska), čistoća > 95% izražena preko MgO, srednji maseni promjer čestica je 127,14 μm uz standardnu devijaciju od 32,58 μm (Zavod za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Hrvatska)

Pribor:

- pinceta
- čaše od 500 ml
- magnetska mješalica
- laboratorijska žlica
- filter papir
- škare
- mlinac za kavu
- ahatni tarionik
- analitička vaga

Granule PLA i prah $Mg(OH)_2$ sušeni su u sušioniku 4 sati pri 100 °C kako bi se uklonila prisutna vlaga.

2.2. Uklanjanje nečistoća iz samljevenih granula polilaktidne kiseline

2.2.1. Ručno uklanjanje nečistoća

Prije pripreve uzoraka samljevane granule PLA, koje je dostavio dobavljač, sadržavale su nečistoće vidljive golim okom. Granule PLA su bijele boje od kojih je dobavljač trebao dobiti bijeli prah. Uočene nečistoće su uglavnom plave boje pa se pribjeglo odvajanju nečistoća na temelju razlike u boji, tj. ručnom uklanjanju pomoću pincete. Samljevane granule PLA s nečistoćama vide se na slici 7. Očišćena PLA analizirana je pomoću diferencijalnog pretražnog kalorimetra (DSC 823^e Mettler Toledo) kako bi se izvršila usporedba s toplinskim svojstvima PLA u granulama, a s ciljem određivanja čistoće tako očišćenog materijala. Prisutna nečistoća je polietilen visoke gustoće (PE-HD), (vidi poglavlje 3.1.).



Slika 7. Samljevane granule polilaktidne kiseline s vidljivim nečistoćama

2.2.2. Uklanjanje nečistoća na temelju različitih gustoća polimera

Zaostale nečistoće polietilena visoke gustoće (PE-HD) pokušale su se ukloniti na osnovi različite gustoće PE-HD ($\rho = 0,941 \text{ g cm}^{-3}$) i PLA ($\rho = 1,24 \text{ g cm}^{-3}$) u odnosu na vodu ($\rho = 0,999 \text{ g cm}^{-3}$). Samljevana onečišćena PLA dodana je u manjim količinama u čaše od 500 mL koje su do pola napunjene s destiliranom vodom. Kako bi se osigurao što bolji kontakt polimernih čestica s vodom provodilo se miješanje s magnetskom mješalicom u trajanju od oko 10 min. Nakon miješanja smjese su ostavljena neko vrijeme kako bi čestice koje imaju veću gustoću od vode, u ovom slučaju PLA, potonule na dno čaše, a sve one koje imaju manju gustoću od vode isplivale na površinu vode. Nečistoća se s površine vode uklanja uporabom

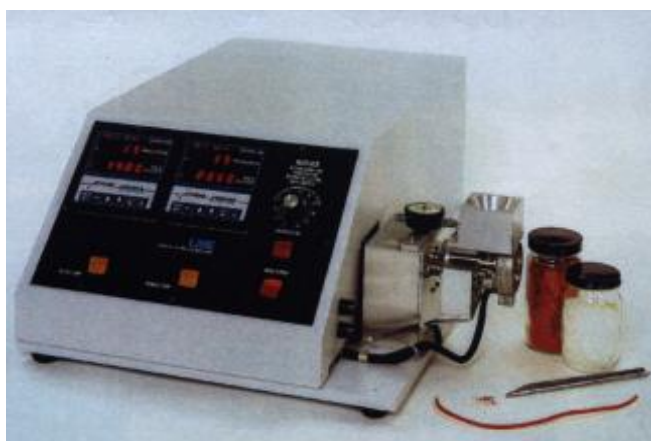
laboratorijske žlicu i filter papir. Zatim se dekantacijom oprezno uklanja voda. Vlažna PLA se suši u sušioniku 8 h na 100 °C kako bi se uklonila sva zaostala voda. Nakon sušenja PLA se analizira na DSC zbog utvrđivanja učinkovitosti postupka čišćenja PLA na temelju različitih gustoća polimera, tj. određivanja čistoće tako očišćenog materijala.

2.3. Ekstrudiranje

Priprava PLA vlakana i PLA/Mg(OH)₂ kompozita ekstruzijom provedena je na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu DYNISCO LME 230(QUALITEST, Kanada) koji je prikazan na slici 8. Rad s ekstruderom započinje s tri vrlo važna koraka:

- odabirom vrijednosti temperature glave ekstrudera i temperature rotora
- određivanje brzine motora
- podešavanjem veličine osovinskog prostora.

Odabir vrijednosti temperature je vrlo bitan jer nepotrebno visoka temperatura rotora uzrokuje razgradnju polimera i može oštetiti rotor. Ekstruder ima promjenjivu brzinu motora s kontrolom koja omogućava konstantnu brzinu pri promjenjivom opterećenju. Intenzivnije miješanje može se postići smanjenjem veličine međuprostora, a brži prolaz može se ostvariti njegovim povećanjem. Ekstruder je uključen na mrežni napon. Zadane su temperatura rotora i temperatura glave ekstrudera koje iznose 180 °C i frekvencija okretaja od 120 o min⁻¹. Veličina međuprostora između puža ekstrudera i pužnice bila je oko 0,5 mm.



Slika 8. Jednopužni laboratorijski ekstruder
DYNISCO LME 230

2.3.1. Priprava samljevenih vlakana polilaktidne kiseline

Zbog nemogućnosti uporabe onečišćene samljevene PLA potrebno je upotrijebiti PLA u granulama. Granule su u prethodnim istraživanjima predstavljale problem u pripravi PLA kompozita na laboratorijskom ekstruderu DYNISCO (Zavod za organsku tehnologiju). Smjesa velikih granula PLA i praha $Mg(OH)_2$ bi se u dobavnom lijevku ekstrudera razdvajala, tj. prah bi pao na dno lijevka dok bi granule zaostajale na površini. Tako pripremljeni uzorci bili su nehomogeni. Dakle, trebalo je pronaći rješenje koje bi omogućilo usitnjavanje granula PLA radi dobivanja što homogenijih kompozita, tj. kompozita određenih sastava.

Granule PLA se dodaju u lijevak ekstrudera i rastaljena PLA se izvlači u obliku tankih vlakana koje se potom usitnjena škarama na što manje dijelove kako je prikazano na slici 9.



Slika 9. Polilaktidna kiselina: a) vlakna, b) usitnjena vlakna

Usitnjena vlakana hlađena su u zamrzivaču tri dana kako bi se dodatnim usitnjavanjem pomoću mlinca za kavu dobile što manje čestice. Fino samljevena vlakna PLA sadržavaju čestice različitih veličina, a za pripravu uzoraka upotrijebljene su najfinije čestice koje su odvojene prosijavanjem. Upotrijebljeno sito za prosijavanje ima promjer očica od $0,37 \mu m$.

2.3.2. Priprava uzoraka

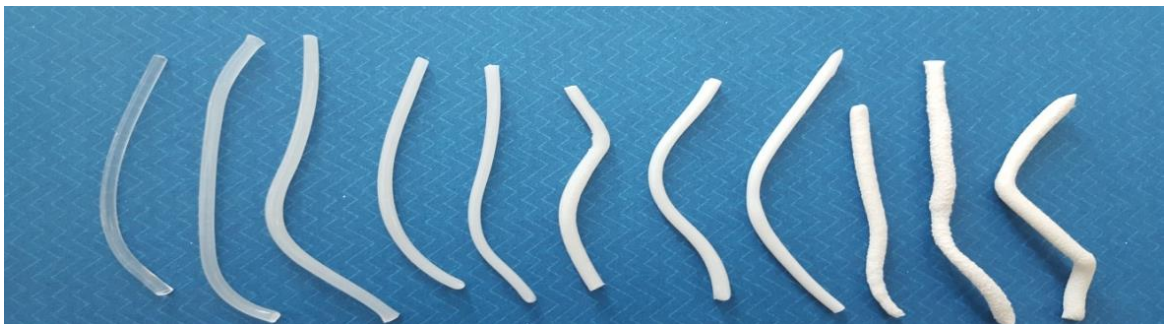
Homogenizacija samljevenih vlakana PLA i praha $Mg(OH)_2$ provedena je u ahatnom tarioniku kako bi se dobila što homogenija smjesa, a željeni uzorci su pripremljeni na laboratorijskom ekstruderu DYNISCO. Homogena smjesa polimera i

punila kontinuirano se dodavala u lijevak ekstrudera u malim količinama kako bi se smanjilo vrijeme zadržavanja smjese prije nego je vijak ekstrudera zahvati. Drvenim štapićem se dodatno kontrolirala dobava smjese na vijak, tj. u cilindar ekstrudera. Ovaj korak je izuzetno važan jer se nastoji spriječiti odvajanje usitnjenih vlakana PLA od praha $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Vijak potiskuje smjesu prema glavi ekstrudera. Smjesa se stlačuje i tali. Do taljenja dolazi zbog topline stvorene mehaničkim okretanjem vijka i zagrijavanjem grijačima. Pripravljene su kompoziti PLA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sastava prikazanih u tablici 4.

Tablica 4. Sastav kompozita PLA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$

| Oznaka | Sastav | |
|--------------------------|---------|------------------------------|
| | PLA / % | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ / % |
| PLA 0 | 100 | 0 |
| PLA 2 | 98 | 2 |
| PLA 4 | 96 | 4 |
| PLA 6 | 94 | 6 |
| PLA 8 | 92 | 8 |
| PLA 10 | 90 | 10 |
| PLA 15 | 85 | 15 |
| PLA 20 | 80 | 20 |
| PLA 30 | 70 | 30 |
| PLA 40 | 60 | 40 |
| PLA 50 | 50 | 50 |
| $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | 0 | 100 |

Na slici 10 mogu se vidjeti pripremljeni uzorci kompozita PLA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ te pojavu hrapavosti površine kod uzoraka koji sadrže više od 20% $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



Slika 10. Ekstrudirani uzorci kompozita PLA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$

2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za analizu toplinskih svojstava granula PLA, onečišćenih samljevenih granula PLA, očišćenih samljevenih granula PLA i pripremljenih kompozita upotrebljen je diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823^e (Mettler Toledo, Švicarska) opremljen sustavom za hlađenje ispod sobne temperature (engl. *Intracooler*). Instrument je kalibriran s indijem ($T_m = 156,6 \text{ °C}$, $\Delta H_m = 28,45 \text{ Jg}^{-1}$). Prije početka rada sustav je stabiliziran od 0,5 do 1 sata. Mjerenja su provedena u zatvorenim aluminijskim posudicama probušenih poklopaca u atmosferi dušika ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Ispitci granula PLA, onečišćenih samljevenih granula PLA i očišćenih samljevenih granula PLA analizirani su metodom 1, a ispitci pripremljenih kompozita metodama 1 i 2. Svi ispitci bili su mase od oko 10 mg.

METODA:

1. zagrijani su od 25 do 220 °C brzinom 20 °C min⁻¹ (prvo zagrijavanje) te su izotermno taljeni 5 min na toj temperaturi, zatim su ohlađeni na 0 °C brzinom 20 °C min⁻¹ (hlađenje) i zadržani pri toj temperaturi 5 min nakon čega su ponovno zagrijani na 220 °C brzinom 20 °C min⁻¹ (drugo zagrijavanje) (HRN ISO 0-220 PLA)
2. zagrijani su od 25 do 205 °C brzinom 20 °C min⁻¹ (prvo zagrijavanje), zatim su ohlađeni na 0 °C brzinom 20 °C min⁻¹ (hlađenje) i zadržani pri toj temperaturi 5 min nakon čega su ponovno zagrijani na 205 °C brzinom 20 °C min⁻¹ (drugo zagrijavanje) (HRN ISO 0-205 PLA)

DSC krivulje prikazuju ovisnost toplinskog toka o temperaturi. Iz DSC krivulja prvog zagrijavanja određene su sljedeće značajke:

- temperatura $T/\text{°C}$: hladne kristalizacije (T_{cc}), kristalizacije prije taljenja (T_{pmc}), tališta (T_m)
- toplina $\Delta H/\text{J g}^{-1}$: hladne kristalizacije (ΔH_{cc}), kristalizacije prije taljenja (ΔH_{pmc}), taljenja (ΔH_m).

Iz DSC krivulja hlađenja određene su sljedeće značajke:

- temperatura kristalizacije iz taline $T_{mc}/\text{°C}$

- toplina kristalizacije iz taline $\Delta H_{mc}/J\ g^{-1}$.

Iz DSC krivulja drugog zagrijavanja određene su sljedeće značajke:

- staklište $T_g/^\circ C$
- promjena specifičnog toplinskog kapaciteta staklišta, $\Delta c_p/J\ g^{-1}\ ^\circ C^{-1}$.

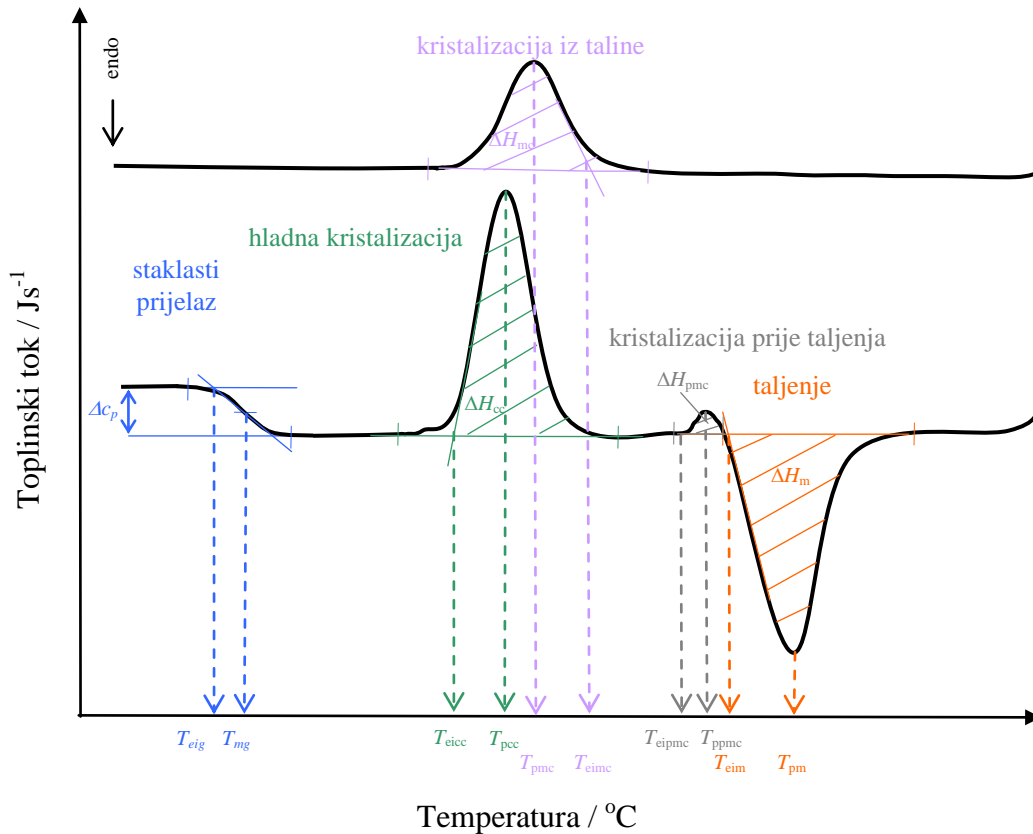
Sukladno hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3:2009 za određivanje toplinskih prijelaza pomoću DSC-a, za kristalizaciju i taljenje određene su dvije temperature:

- T_{ei} - ekstrapolirana početna temperature prijelaza (npr. T_{eim} ekstrapolirana početna temperature taljenja)
- T_p - temperatura u vršku endoterme ili egzoterme.

Kod stakliša su sukladno hrvatskoj normi HRN ISO 11357-2:2009 određene dvije temperature:

- T_{ei} - ekstrapolirana početna temperature prijelaza
- T_m - temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti.

Način određivanja prijelaza prikazan je na slici 11.



Slika 11. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije

Pomoću vrijednosti topline taljenja (ΔH_m) sume toplina svih kristalizacija ($\sum \Delta H_c$) PLA u kompozitima i topline taljenja potpuno kristalnog PLA-a ($\Delta H_{100\%}$) moguće je izračunati stupanj kristalnosti (X_c) primjenom izraza:

$$X_c / \% = \frac{|\Delta H_m| - \sum \Delta H_c}{\Delta H_{100\%} \times w_{PLA}} \quad (2)$$

gdje $\Delta H_{100\%}$ iznosi 93 J g^{-1} a w predstavlja maseni udio PLA u kompozitu.²⁴

2.5. Neizotermna termogravimetrija

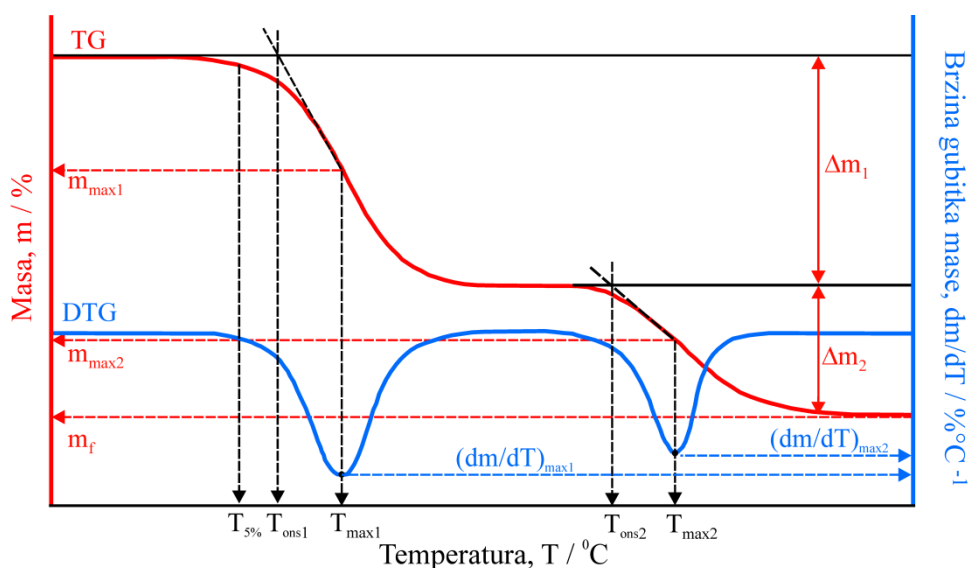
Toplinska razgradnja polimernih kompozita istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom (TG) analizom, termogravimetrom Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, USA). Masa ispitaka bila je oko 5 mg. TG analiza provedena je u temperaturnom području od 50 do 500 °C u struji dušika (protok je $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1} . Rezultati neizotermne termogravimetrijske analize su termogravimetrijska (TG) krivulja i derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG krivulja (slika 12, crvena krivulja) predstavlja promjenu mase ispitaka u ovisnosti o temperaturi, a DTG

krivulja (slika 12, plava krivulja) predstavlja brzinu promjene mase ispitaka s temperaturom. Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji u obliku jednog ili više pikova.

Iz TG i DTG krivulja određene su sljedeće značajke:

- temperatura početka razgradnje (onset), $T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$, određuje se kao sjecište bazne linije (ravni dio krivulje) i tangente povučene na silazni dio DTG krivulje u točki infleksije
- masa ispitka pri temperaturi početka razgradnje, $m_{\text{onset}}/\text{g}$ ili %
- temperatura pri kojoj ispitak izgubi 5% početne mase, $T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, $T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$, a odgovara minimumu DTG krivulje
- masa ispitka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje, m_{max}/g ili %
- maksimalna brzina razgradnje, $(dm/dT)_{\text{max}}/\% \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$
- gubitak mase u nekom razgradnom stupnju, $\Delta m/\text{g}$ ili %
- ostatna masa ispitka, m_f/g ili %.

Toplinska postojanost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje, T_{ons1} .



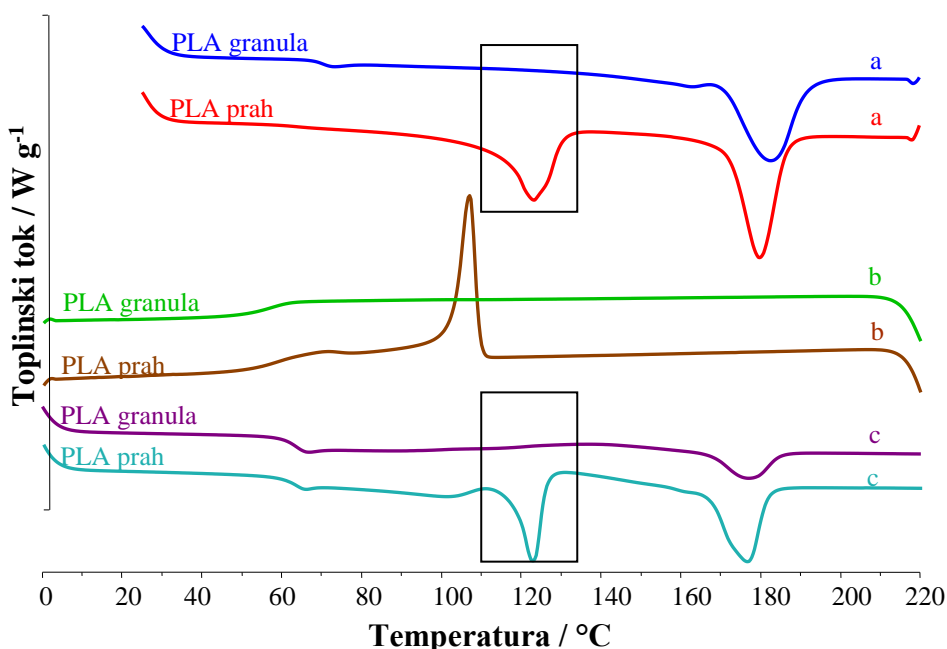
Slika 12. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja

3. REZULTATI

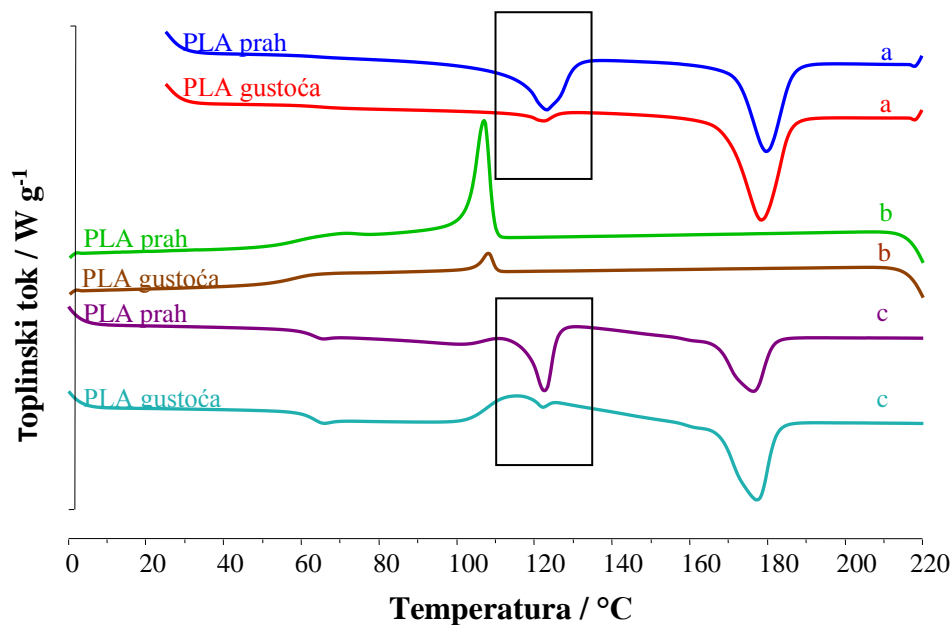
3. REZULTATI

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

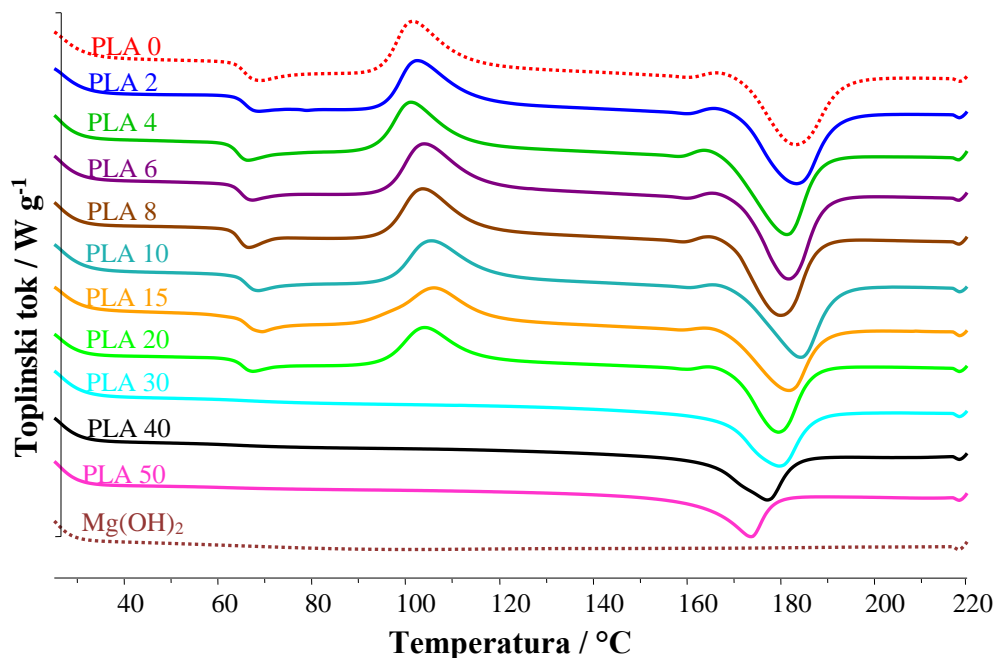
Normalizirane DSC krivulje granule PLA, onečišćenih samljevenih granula PLA i očišćenih samljevenih granula PLA nakon izdvajanja nečistoća s vodom (na temelju razlike u gustoći) prikazane su na slikama 13 i 14, a krivulje istraživanih kompozita prikazane su na slikama 15-20. Prikazane su krivulje snimljene pri prvom zagrijavanju, hlađenju i drugom zagrijavanju ispitaka. U tablicama 5, 6 i 7 prikazane su sve karakteristične temperature i topline prijelaza samo za pripremljene uzorke kompozita.



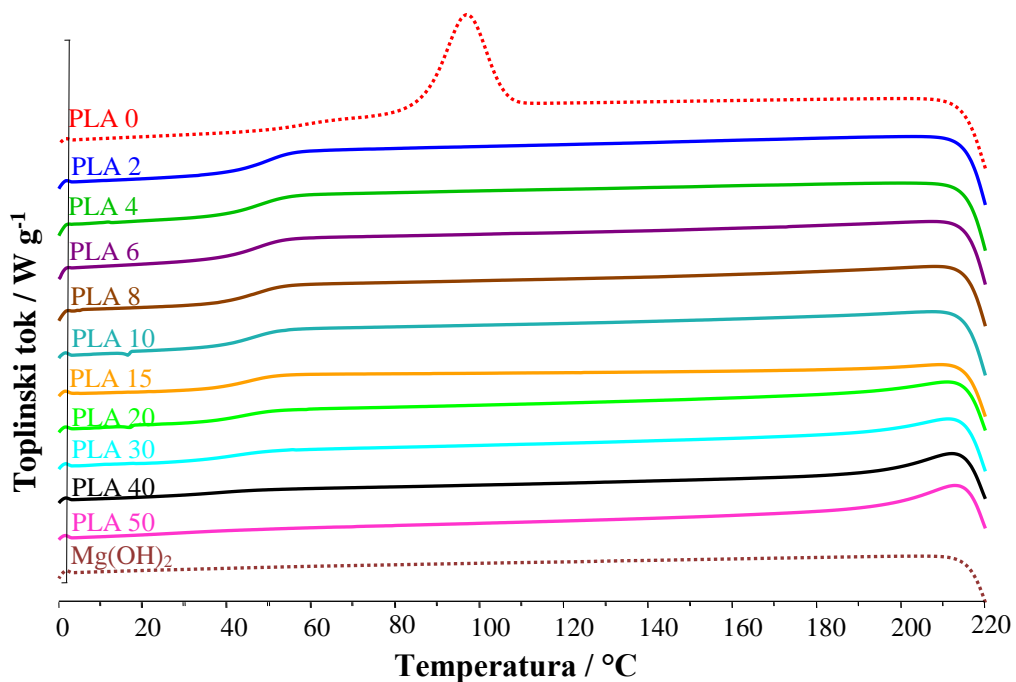
Slika 13. DSC krivulje granule PLA i onečišćenih samljevenih granula PLA (PLA prah): (a) prvo zagrijavanje, (b) hlađenje, (c) drugo zagrijavanje (metoda 1)



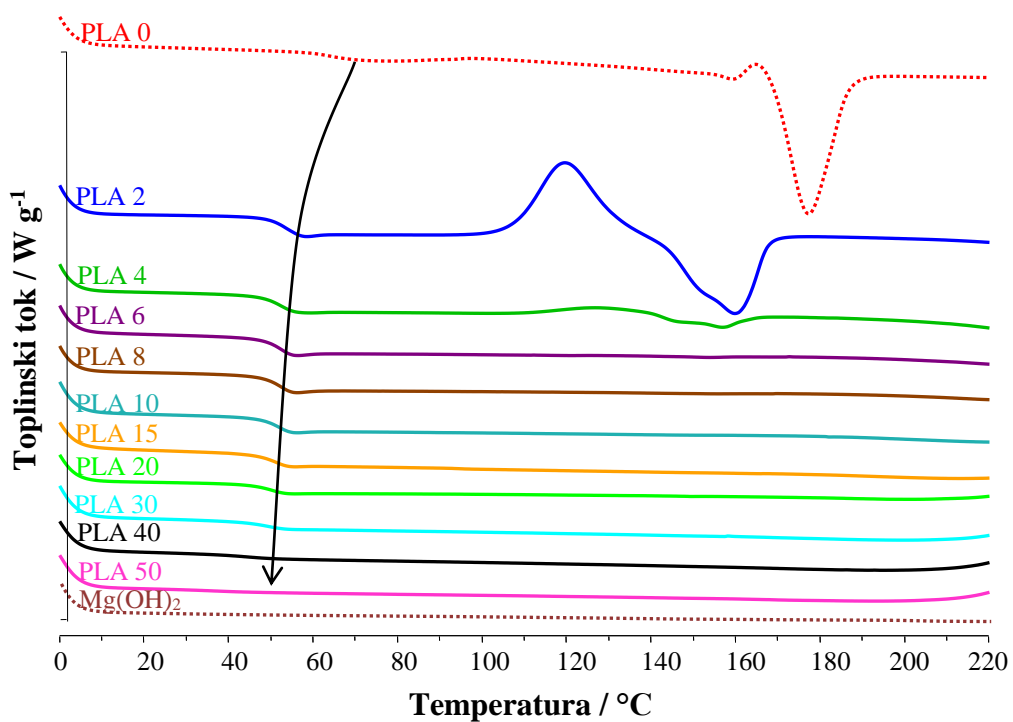
Slika 14. DSC krivulje onečišćenih samljevenih granula PLA (PLA prah) i očišćenih samljevenih granula PLA (PLA gustoća): (a) prvo zagrijavanje, (b) hlađenje, (c) drugo zagrijavanje (metoda 1)



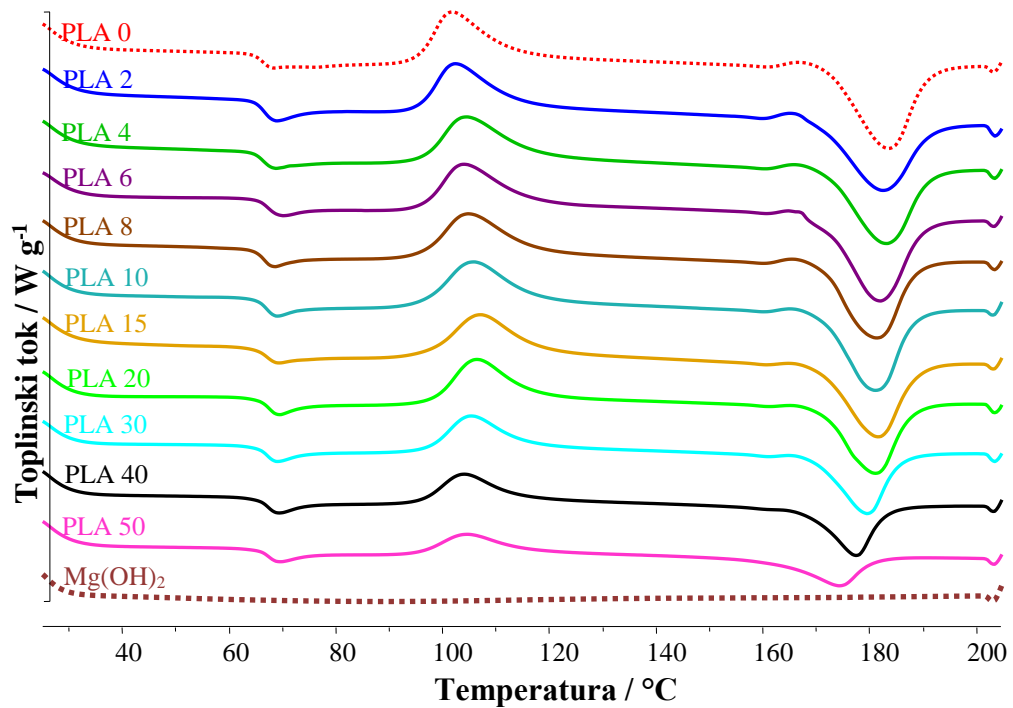
Slika 15. DSC krivulje prvog zagrijavanja (metoda 1) PLA, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i njihovih kompozita



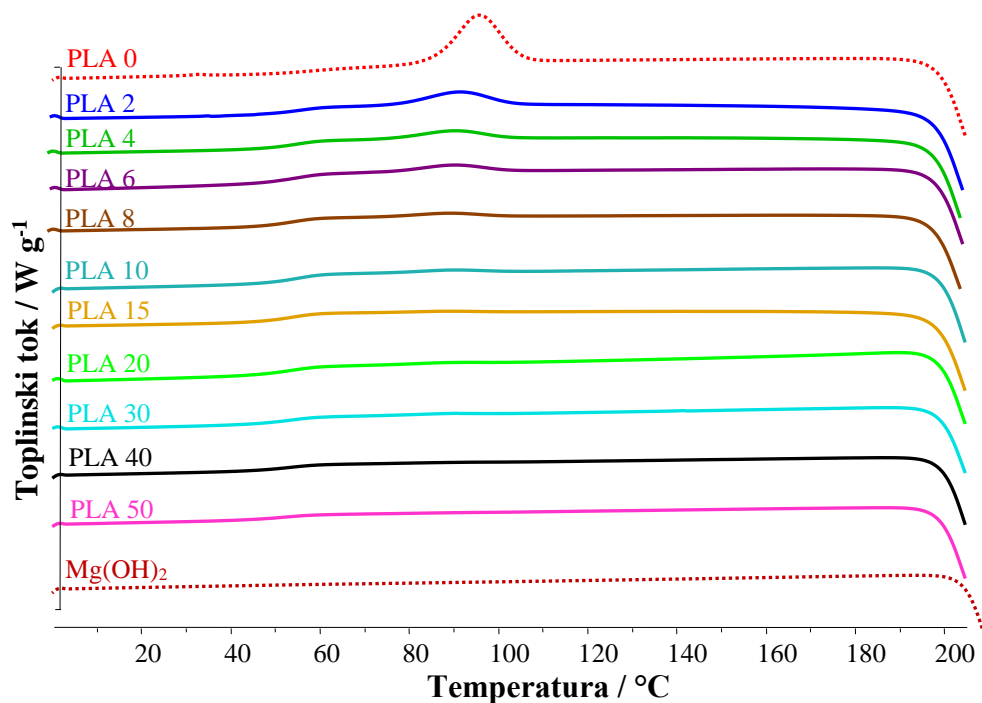
Slika 16. DSC krivulje hlađenja (metoda 1) PLA, Mg(OH)₂ i njihovih kompozita



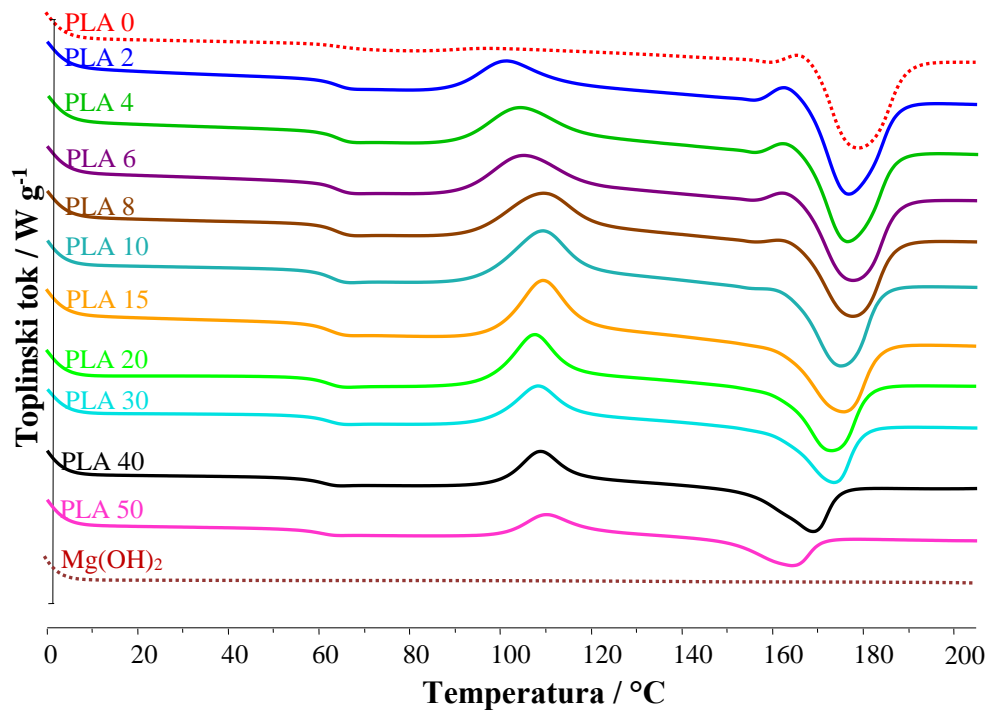
Slika 17. DSC krivulje drugog zagrijavanja (metoda 1) PLA, Mg(OH)₂ i njihovih kompozita



Slika 18. DSC krivulje prvog zagrijavanja (metoda 2) PLA, Mg(OH)₂ i njihovih kompozita



Slika 19. DSC krivulje hlađenja (metoda 2) PLA, Mg(OH)₂ i njihovih kompozita



Slika 20. DSC krivulje drugog zagrijavanja (metoda 2) PLA, Mg(OH)₂ i njihovih kompozita



Slika 21. Ispitci u aluminijskim posudicama nakon DSC analize: a) metoda 1, b) metoda 2

Tablica 5. Značajke DSC krivulja za prvo zagrijavanje (metoda 2) kompozita PLA/Mg(OH)₂

| Uzorak | T _{cc1} / °C | T _{pcc1} / °C | ΔH _{cc1} / Jg ⁻¹ | T _{eipmc1} / °C | T _{ppmc1} / °C | ΔH _{pmc1} / Jg ⁻¹ | T _{eim1} / °C | T _{pm1} / °C | -ΔH _{m1} /Jg ⁻¹ | X _{c1} /% |
|--------|-----------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------|
| PLA 0 | 96 | 102 | 29,0 | 162 | 166 | 1,0 | 172 | 182 | 43,4 | 14,4 |
| PLA 2 | 95 | 102 | 29,2 | 160 | 165 | 1,2 | 170 | 182 | 41,6 | 12,3 |
| PLA 4 | 96 | 104 | 30,6 | 161 | 166 | 1,1 | 172 | 182 | 41,0 | 10,4 |
| PLA 6 | 96 | 104 | 29,4 | 161 | 164 | 0,8 | 171 | 181 | 46,7 | 18,9 |
| PLA 8 | 96 | 105 | 30,6 | 161 | 165 | 0,9 | 171 | 180 | 39,3 | 9,1 |
| PLA 10 | 96 | 106 | 31,0 | 161 | 165 | 0,7 | 171 | 180 | 40,2 | 10,2 |
| PLA 15 | 97 | 107 | 27,4 | 161 | 164 | 0,4 | 171 | 180 | 37,6 | 12,4 |
| PLA 20 | 98 | 106 | 28,0 | 162 | 165 | 0,2 | 171 | 180 | 33,6 | 7,3 |
| PLA 30 | 97 | 105 | 21,8 | 162 | 164 | 0,1 | 170 | 179 | 26,6 | 7,2 |
| PLA 40 | 96 | 104 | 17,9 | / | / | / | 169 | 177 | 19,1 | 2,2 |
| PLA 50 | 95 | 105 | 13,2 | / | / | / | 162 | 174 | 16,1 | 6,2 |

Tablica 6. Značajke DSC krivulja za hlađenje (metoda 2) kompozita PLA/Mg(OH)₂

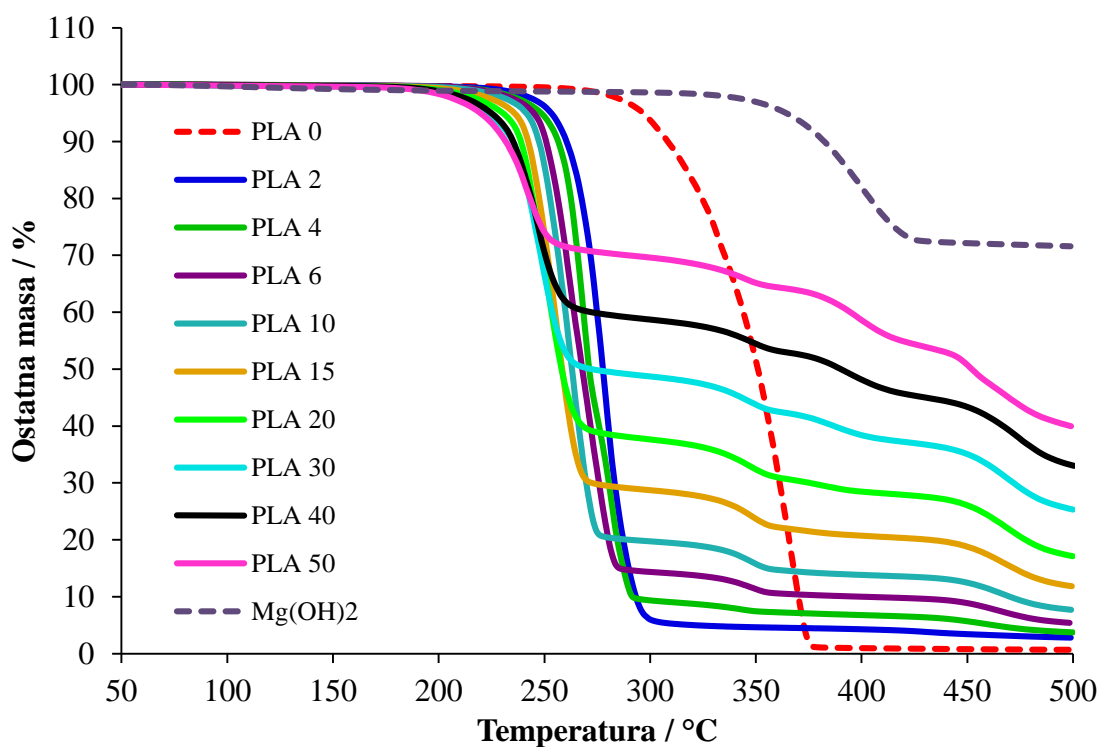
| Uzorak | T _{eimc} / °C | T _{pmc} / °C | ΔH _{mc} / Jg ⁻¹ |
|--------|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| PLA 0 | 106 | 97 | 27,4 |
| PLA 2 | 104 | 92 | 8,7 |
| PLA 4 | 104 | 92 | 5,5 |
| PLA 6 | 104 | 91 | 4,9 |
| PLA 8 | 103 | 91 | 2,6 |
| PLA 10 | 104 | 90 | 1,9 |
| PLA 15 | / | / | / |
| PLA 20 | / | / | / |
| PLA 30 | / | / | / |
| PLA 40 | / | / | / |
| PLA 50 | / | / | / |

Tablica 7. Značajke DSC krivulja za drugo zagrijavanje (metoda 2) kompozita PLA/Mg(OH)₂

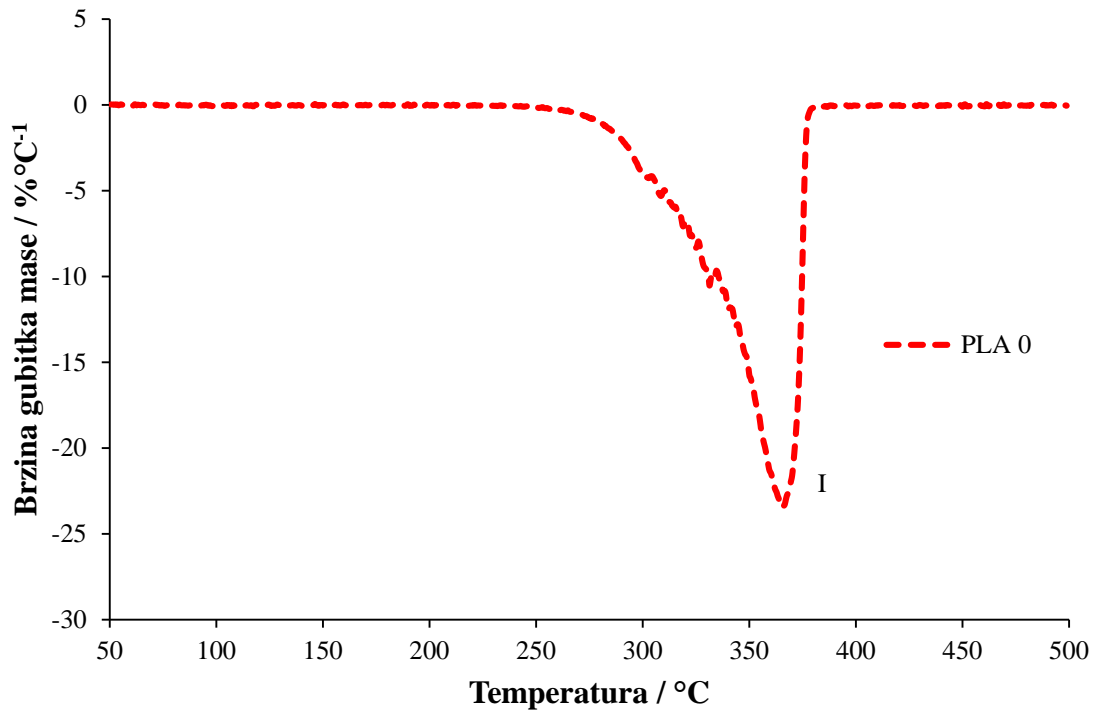
| Uzorak | T _{eig} /°C | T _{mg} /°C | Δ _{cp} | T _{eicc2} /°C | T _{pcc2} /°C | ΔH _{cc2} /Jg ⁻¹ | T _{eipmc2} /°C | T _{ppmc2} /°C | ΔH _{pmc2} /Jg ⁻¹ | T _{eim2} /°C | T _{pm2} /°C | -ΔH _{m2} /°Jg ⁻¹ | X _{c2} /% |
|--------|----------------------|---------------------|-----------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------------|--------------------|
| PLA 0 | 60 | 65 | 0,2 | 85 | 97 | 1,9 | 161 | 165 | 1,1 | 169 | 178 | 42,5 | 42,3 |
| PLA 2 | 60 | 63 | 0,4 | 90 | 101 | 17,8 | 157 | 162 | 2,4 | 168 | 176 | 43,1 | 24,7 |
| PLA 4 | 60 | 63 | 0,4 | 91 | 104 | 22,8 | 157 | 162 | 1,7 | 167 | 175 | 40,6 | 17,6 |
| PLA 6 | 60 | 63 | 0,4 | 92 | 105 | 24,7 | 157 | 162 | 1,3 | 167 | 177 | 40,3 | 15,9 |
| PLA 8 | 59 | 63 | 0,4 | 94 | 109 | 29,4 | 158 | 161 | 0,2 | 166 | 177 | 37,0 | 8,2 |
| PLA 10 | 58 | 62 | 0,4 | 96 | 109 | 32,1 | / | / | / | 164 | 174 | 36,5 | 4,8 |
| PLA 15 | 58 | 62 | 0,5 | 99 | 109 | 30,6 | / | / | / | 163 | 175 | 34,5 | 4,3 |
| PLA 20 | 58 | 62 | 0,3 | 98 | 108 | 25,6 | / | / | / | 162 | 173 | 31,8 | 7,9 |
| PLA 30 | 58 | 62 | 0,3 | 98 | 108 | 18,2 | / | / | / | 161 | 173 | 25,7 | 11,1 |
| PLA 40 | 56 | 60 | 0,3 | 100 | 109 | 15,1 | / | / | / | 155 | 168 | 20,0 | 8,2 |
| PLA 50 | 56 | 59 | 0,2 | 101 | 110 | 10,1 | / | / | / | 150 | 164 | 12,8 | 5,4 |

3.2. Neizotermna termogravimetrija

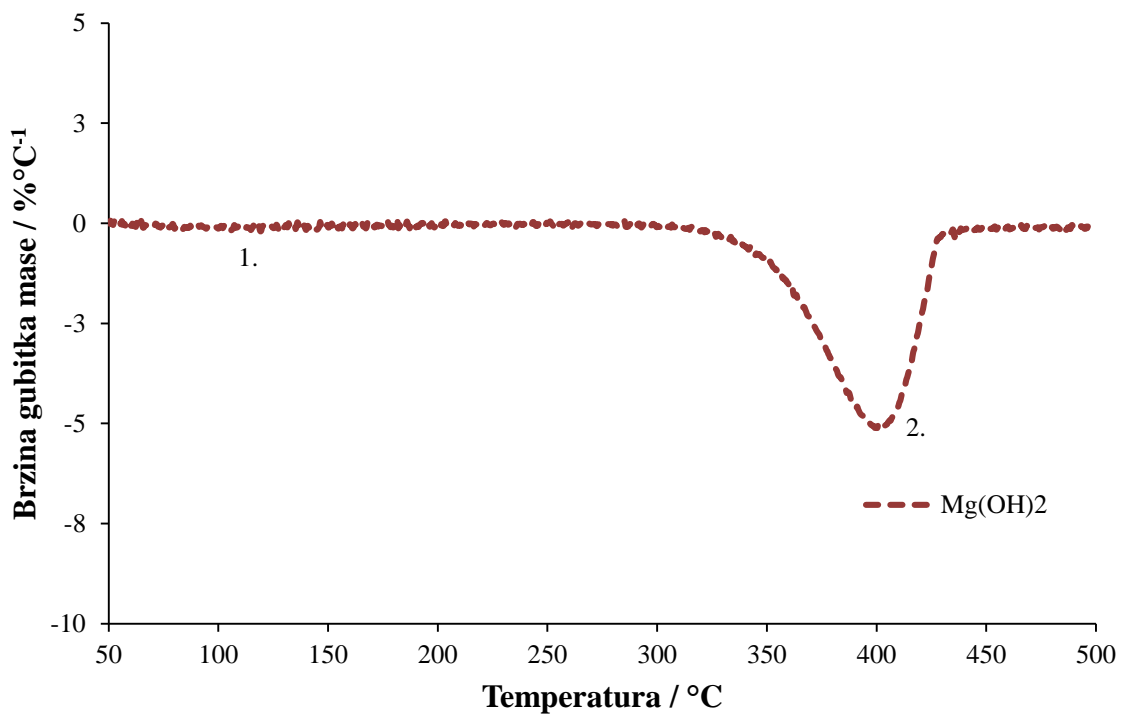
Dobivene TG i pripadajuće DTG krivulje PLA, $Mg(OH)_2$ i njihovih kompozita snimljene pri brzini zagrijavanja $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ prikazane su na slikama 22 - 33. U tablicama 8 i 9 prikazane su karakteristične značajke određene iz TG i DTG krivulja toplinske razgradnje svih uzoraka. Na slikama 23 – 33 brojevima I-VI označena su različita temperaturna područja razgradnje.



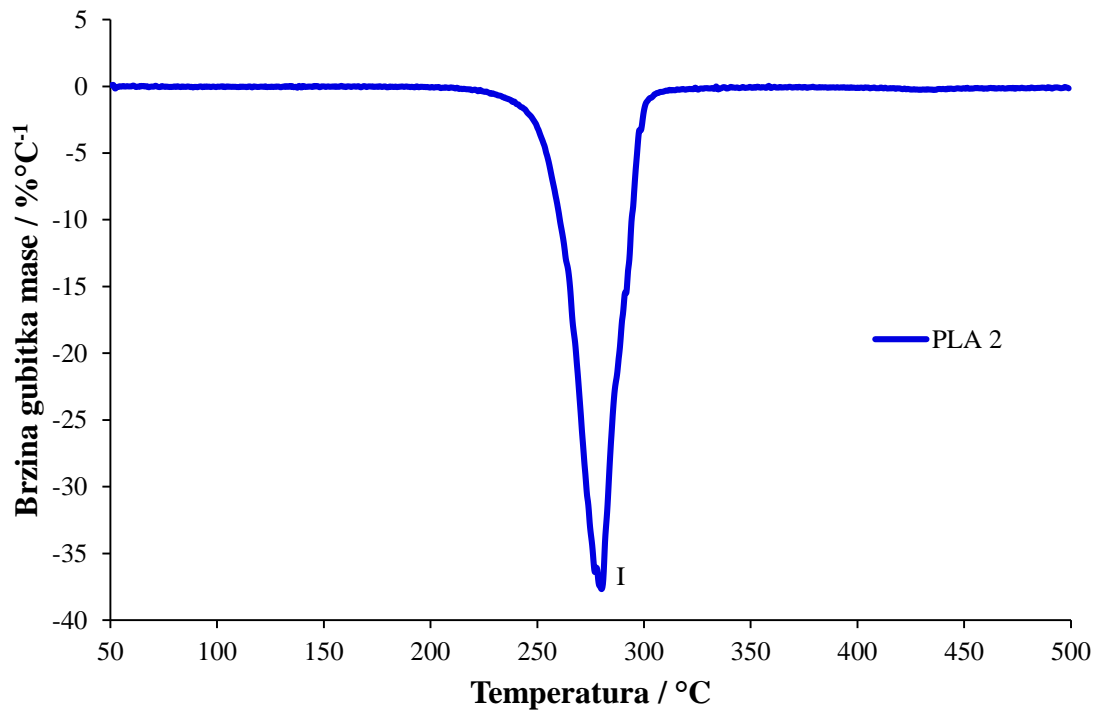
Slika 22. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PLA, $Mg(OH)_2$ i njihovih kompozita



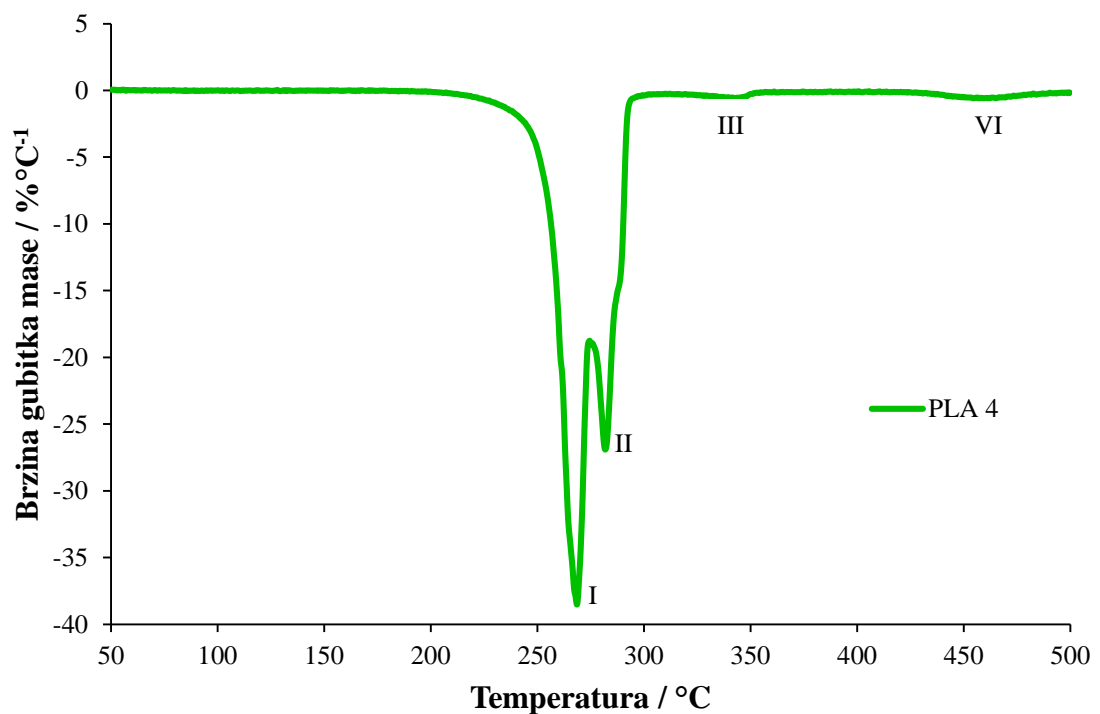
Slika 23. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA



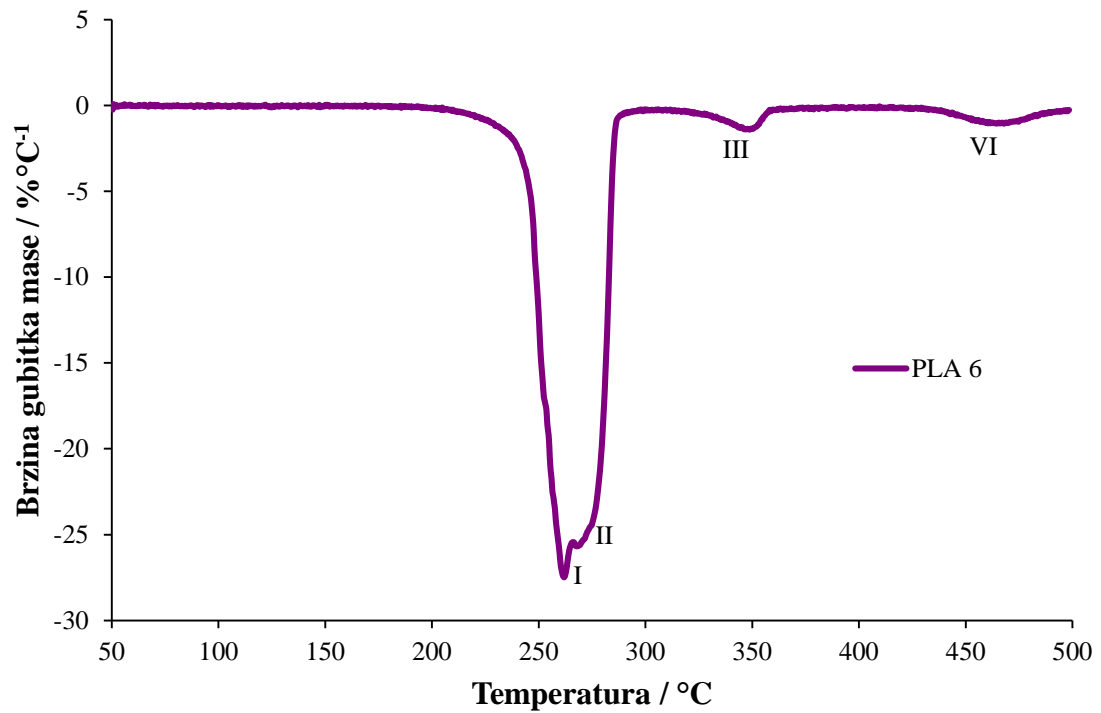
Slika 24. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje Mg(OH)₂



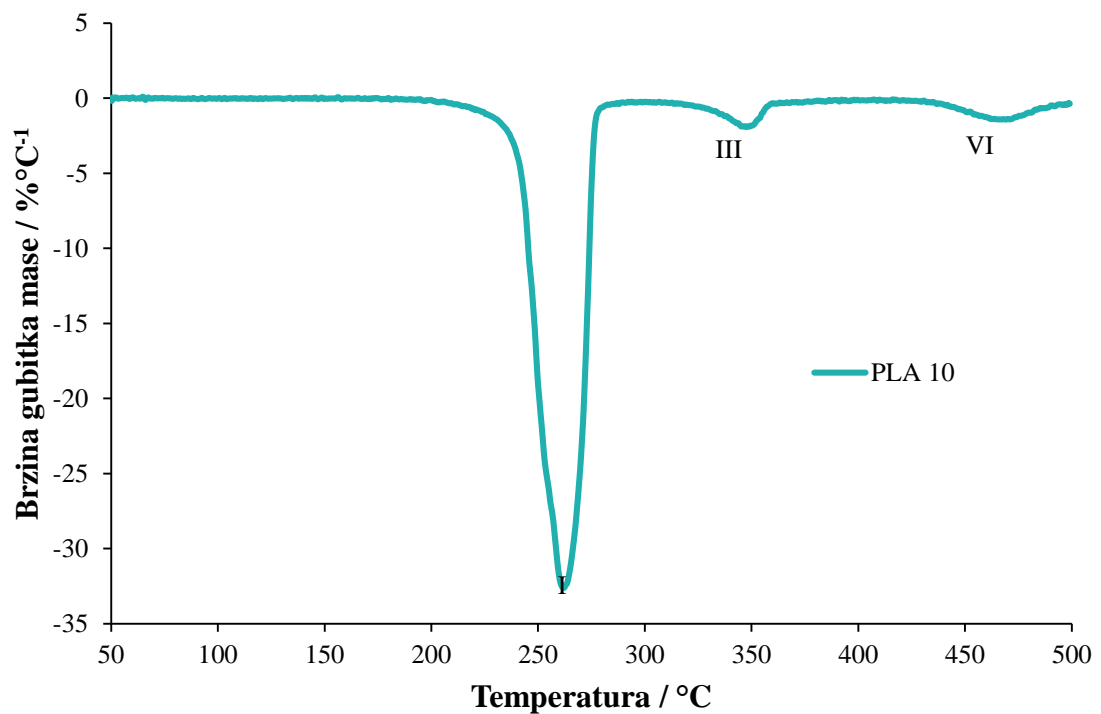
Slika 25. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA kompozita s 2% Mg(OH)₂



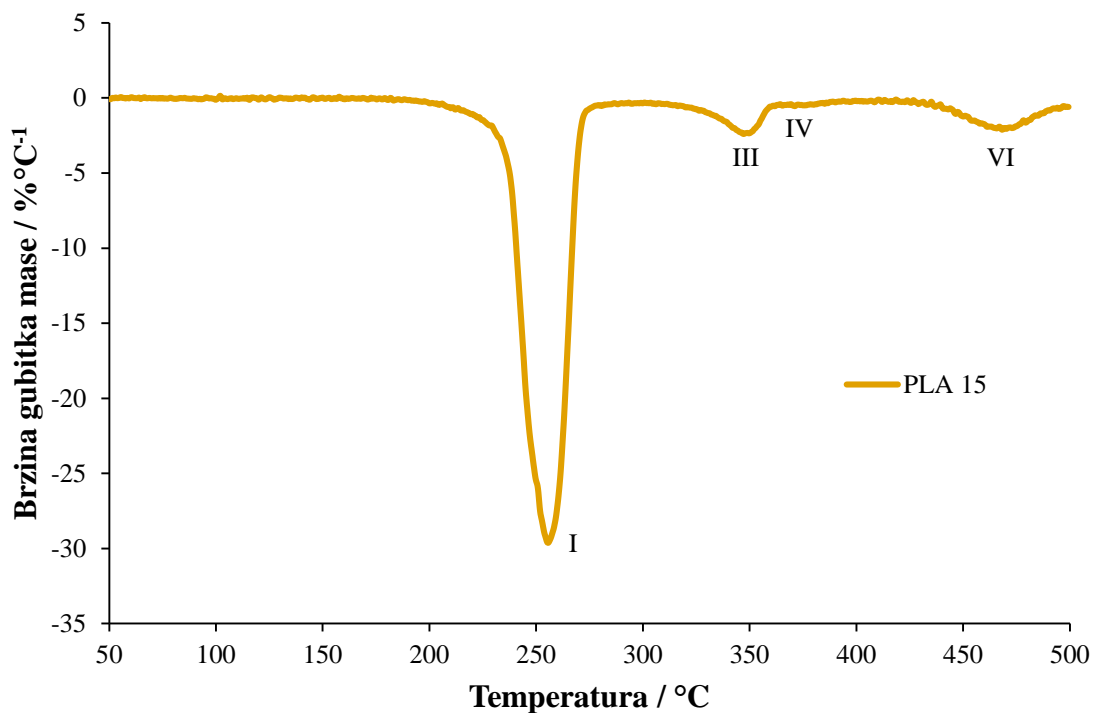
Slika 26. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA kompozita s 4% Mg(OH)₂



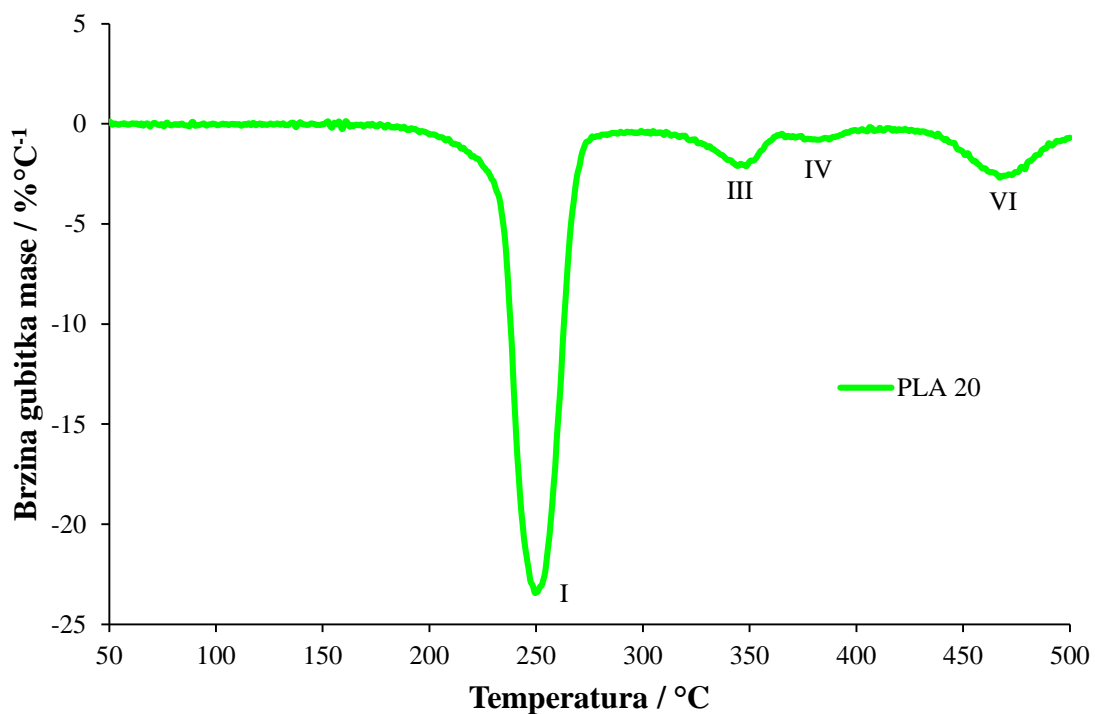
Slika 27. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA kompozita s 6% Mg(OH)₂



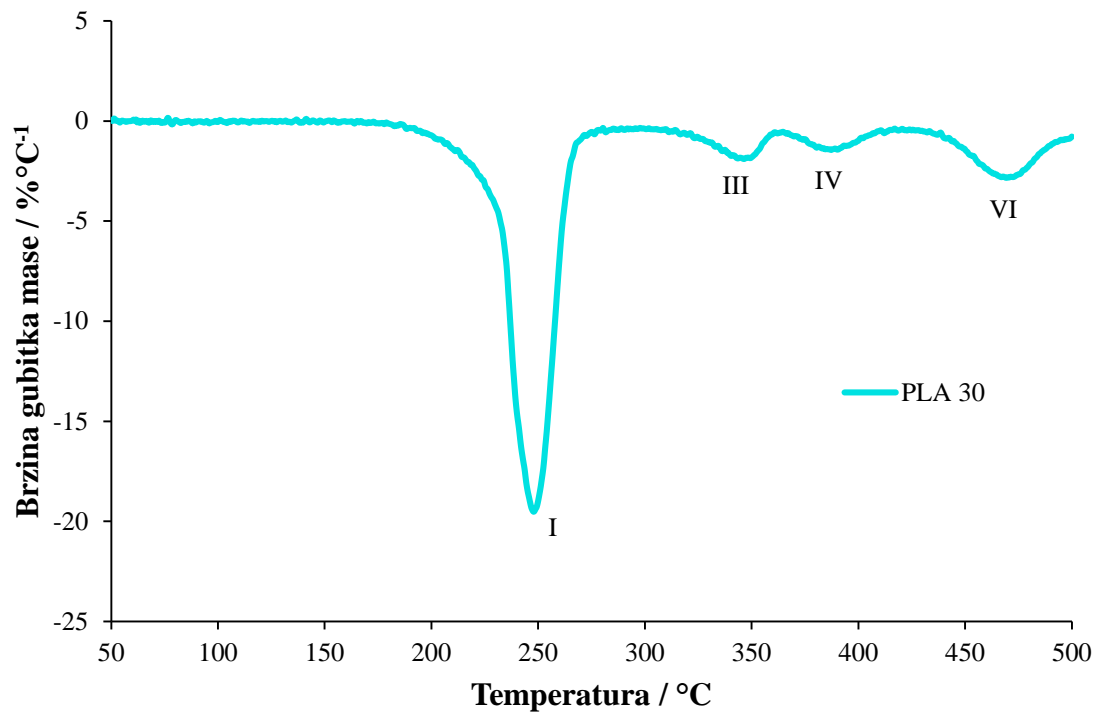
Slika 28. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA kompozita s 10% Mg(OH)₂



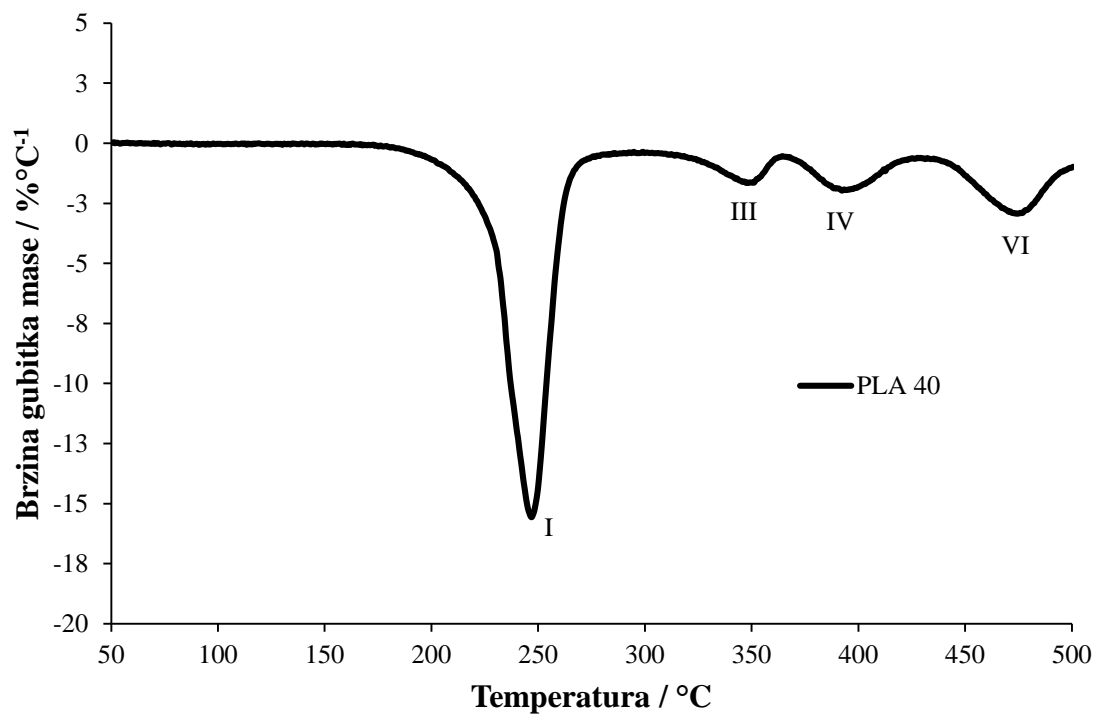
Slika 29. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA kompozita s 15% Mg(OH)₂



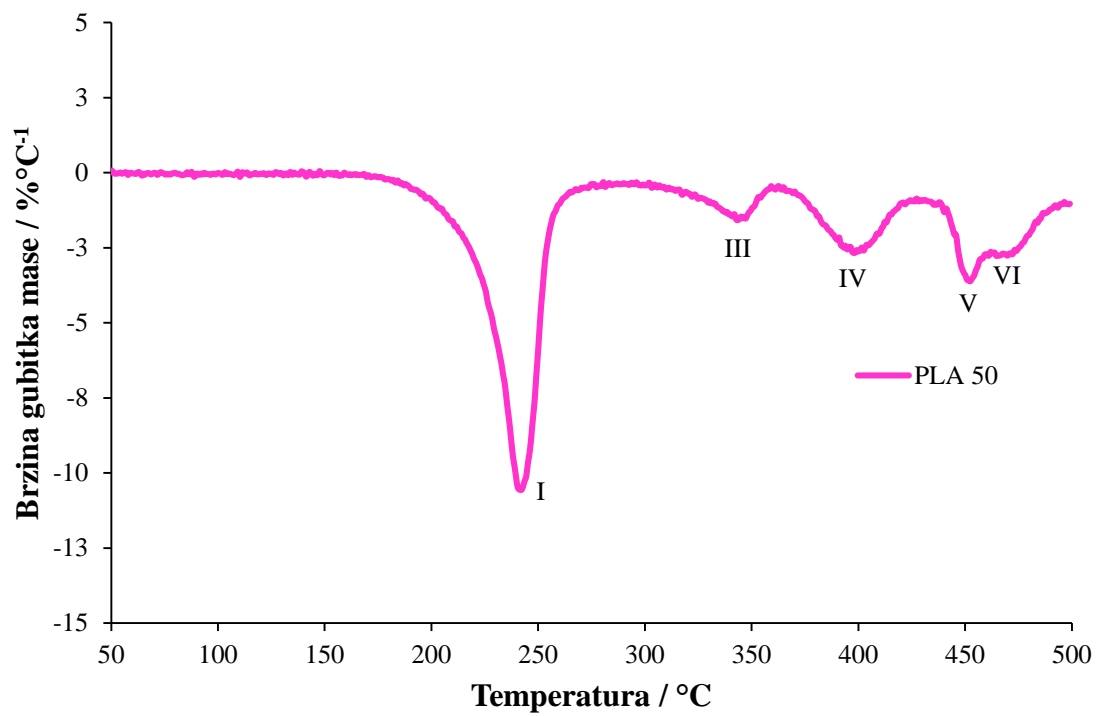
Slika 30. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA kompozita s 20% Mg(OH)₂



Slika 31. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA kompozita s 30% Mg(OH)₂



Slika 32. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA kompozita s 40% Mg(OH)₂



Slika 33. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA kompozita s 50% Mg(OH)₂

Tablica 8. Značajke TG i DTG krivulja za PLA, Mg(OH)₂ i PLA kompozite s 2,4, 6 i 10% Mg(OH)₂

| Uzorak | Temperaturno područje | T _{5%} /°C | T _{onset} /°C | m _{onset} /% | T _{max} /°C | m _{max} /% | (dm/dT) _{max} /%°C ⁻¹ | Δm / % | m _f / % |
|-----------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|---|--------|--------------------|
| Mg(OH) ₂ * | I. | 364,3 | 86,1 | 99,97 | 105,9 | 99,63 | 0,18 | 1,15 | 71,59 |
| | 2. | | 370,0 | 98,44 | 401,2 | 81,36 | 5,09 | 27,26 | |
| PLA 0 | I. | 296,7 | 334,0 | 99,78 | 366,2 | 19,01 | 23,36 | 99,32 | 0,68 |
| | II. | | / | / | / | / | / | / | |
| | III. | | / | / | / | / | / | / | |
| | IV. | | / | / | / | / | / | / | |
| | V. | | / | / | / | / | / | / | |
| | VI. | | / | / | / | / | / | / | |
| PLA 2 | I. | 253,2 | 264,9 | 100,02 | 279,7 | 42,21 | 37,54 | 95,48 | 2,82 |
| | II. | | / | / | / | / | / | / | |
| | III. | | / | / | / | / | / | / | |
| | IV. | | / | / | / | / | / | / | |
| | V. | | / | / | / | / | / | / | |
| | VI. | | 480,9 | 2,82 | 499,0 | 2,82 | 0,31 | 1,70 | |
| PLA 4 | I. | 248,5 | 258,2 | 100,03 | 268,7 | 58,92 | 38,50 | 58,58 | 3,74 |
| | II. | | 276,3 | 40,32 | 282,1 | 25,90 | 26,90 | 31,29 | |
| | III. | | 324,9 | 8,99 | 342,9 | 7,80 | 0,60 | 2,13 | |
| | IV. | | / | / | / | / | / | / | |
| | V. | | / | / | / | / | / | / | |
| | VI. | | 431,7 | 6,91 | 460,5 | 5,12 | 0,57 | 3,16 | |
| PLA 6 | I. | 244,9 | 248,8 | 99,93 | 262,0 | 65,57 | 27,48 | 45,36 | 5,40 |
| | II. | | 265,9 | 54,64 | 268,2 | 49,16 | 25,68 | 40,34 | |
| | III. | | 330,2 | 14,19 | 348,4 | 11,60 | 1,41 | 4,29 | |
| | IV. | | / | / | / | / | / | / | |
| | V. | | / | / | / | / | / | / | |
| | VI. | | 444,4 | 9,84 | 466,7 | 7,38 | 1,05 | 4,61 | |
| PLA 10 | I. | 241,4 | 247,5 | 99,76 | 262,5 | 51,69 | 32,57 | 80,34 | 7,70 |
| | II. | | / | / | / | / | / | / | |
| | III. | | 329,1 | 19,67 | 347,9 | 16,17 | 1,92 | 5,85 | |
| | IV. | | / | / | / | / | / | / | |
| | V. | | / | / | / | / | / | / | |
| | VI. | | 443,3 | 13,78 | 467,7 | 10,35 | 1,40 | 6,10 | |

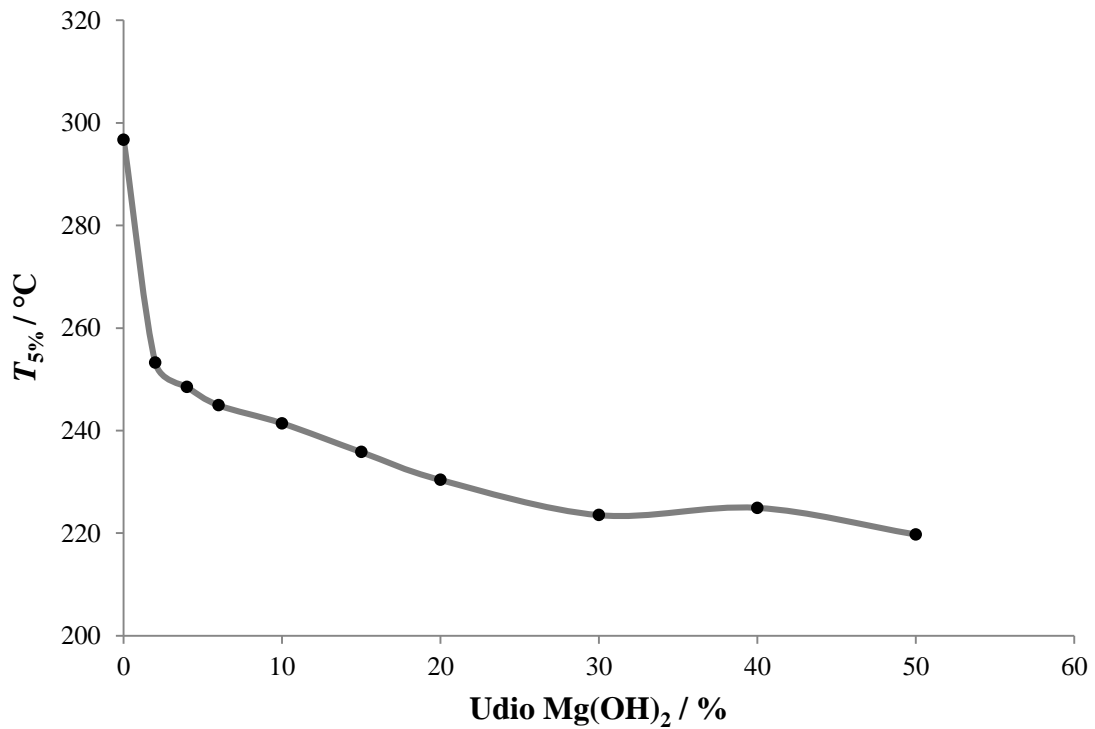
*stupnjevi Mg(OH)₂ nisu usporedivi sa stupnjevima polilaktidne kiseline i kompozita

*I – VI predstavljaju stupnjeve razgradnje za određena temperaturna područja

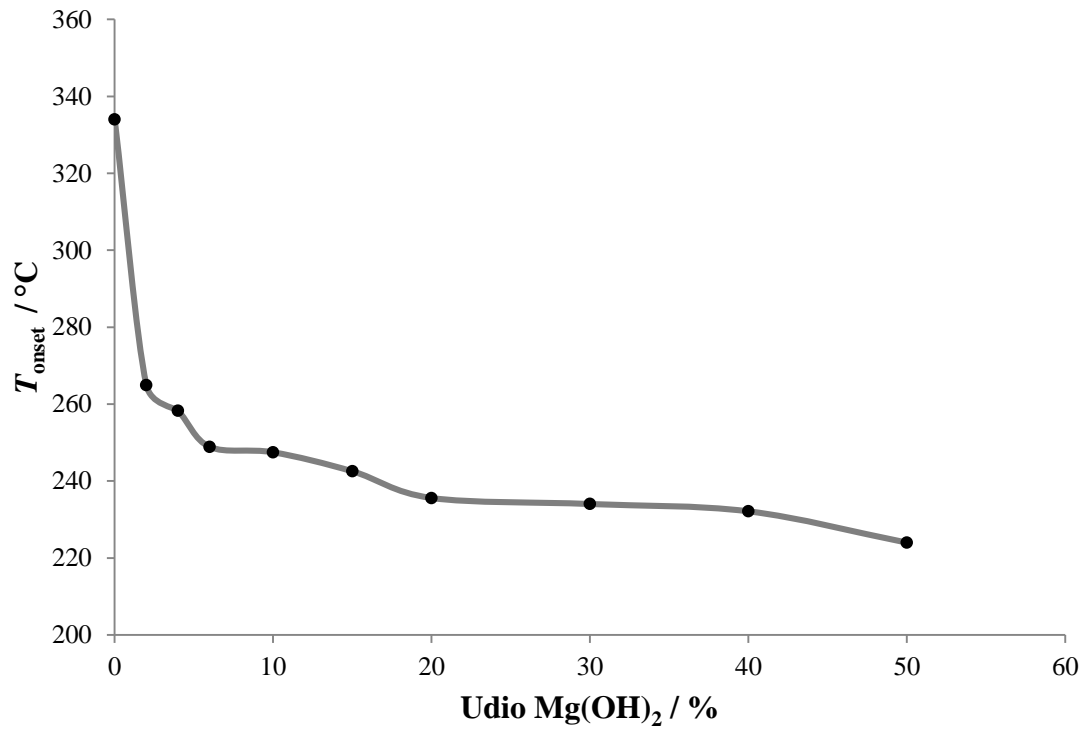
Tablica 9. Značajke TG i DTG krivulja za PLA kompozite s 15, 20, 30, 40 i 50% Mg(OH)₂

| Uzorak | Temperaturno područje | T _{5%} /°C | T _{onset} /°C | m _{onset} /% | T _{max} /°C | m _{max} /% | (dm/dT) _{max} / %°C ⁻¹ | Δm / % | mr / % |
|--------|-----------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|--|--------|--------|
| PLA15 | I. | 235,8 | 242,5 | 100,02 | 255,7 | 57,91 | 29,61 | 71,16 | 11,83 |
| | II. | | / | / | / | / | / | | |
| | III. | | 327,6 | 28,88 | 349,2 | 23,90 | 2,33 | 6,72 | |
| | IV. | | 357,4 | 22,12 | 377,0 | 21,42 | 0,46 | 1,66 | |
| | V. | | / | / | / | / | / | / | |
| | VI. | | 443,2 | 20,41 | 469,6 | 15,50 | 1,99 | 8,64 | |
| PLA 20 | I. | 230,4 | 235,6 | 99,79 | 250,0 | 67,74 | 23,37 | 62,35 | 17,12 |
| | II. | | / | / | / | / | / | | |
| | III. | | 322,2 | 37,63 | 345,8 | 33,24 | 1,99 | 7,07 | |
| | IV. | | 368,2 | 30,57 | 382,8 | 29,46 | 0,79 | 2,54 | |
| | V. | | / | / | / | / | / | / | |
| | VI. | | 446,6 | 28,01 | 469,3 | 22,00 | 2,59 | 10,92 | |
| PLA 30 | I. | 223,5 | 234,0 | 99,94 | 248,4 | 69,68 | 19,46 | 51,39 | 25,30 |
| | II. | | / | / | / | / | / | | |
| | III. | | 322,6 | 48,59 | 346,9 | 44,33 | 1,88 | 6,29 | |
| | IV. | | 369,4 | 42,32 | 388,4 | 39,81 | 1,41 | 5,27 | |
| | V. | | / | / | / | / | / | / | |
| | VI. | | 446,0 | 36,99 | 470,2 | 30,47 | 2,82 | 11,76 | |
| PLA 40 | I. | 224,9 | 232,1 | 100,10 | 247,3 | 74,75 | 15,52 | 41,39 | 33,00 |
| | II. | | / | / | / | / | / | | |
| | III. | | 324,5 | 58,60 | 349,3 | 54,59 | 1,63 | 5,77 | |
| | IV. | | 376,4 | 52,85 | 394,3 | 49,23 | 1,95 | 7,94 | |
| | V. | | / | / | / | / | / | / | |
| | VI. | | 451,6 | 44,89 | 475,2 | 37,71 | 2,93 | 11,93 | |
| PLA 50 | I. | 219,7 | 224,0 | 99,94 | 242,0 | 81,25 | 10,56 | 30,24 | 39,93 |
| | II. | | / | / | / | / | / | | |
| | III. | | 317,5 | 69,76 | 345,0 | 65,87 | 1,46 | 5,51 | |
| | IV. | | 379,8 | 64,24 | 398,0 | 59,15 | 2,67 | 10,34 | |
| | V. | | 440,6 | 53,87 | 453,2 | 49,64 | 3,53 | 6,86 | |
| | VI. | | 462,4 | 47,04 | 470,4 | 44,80 | 2,73 | 7,11 | |

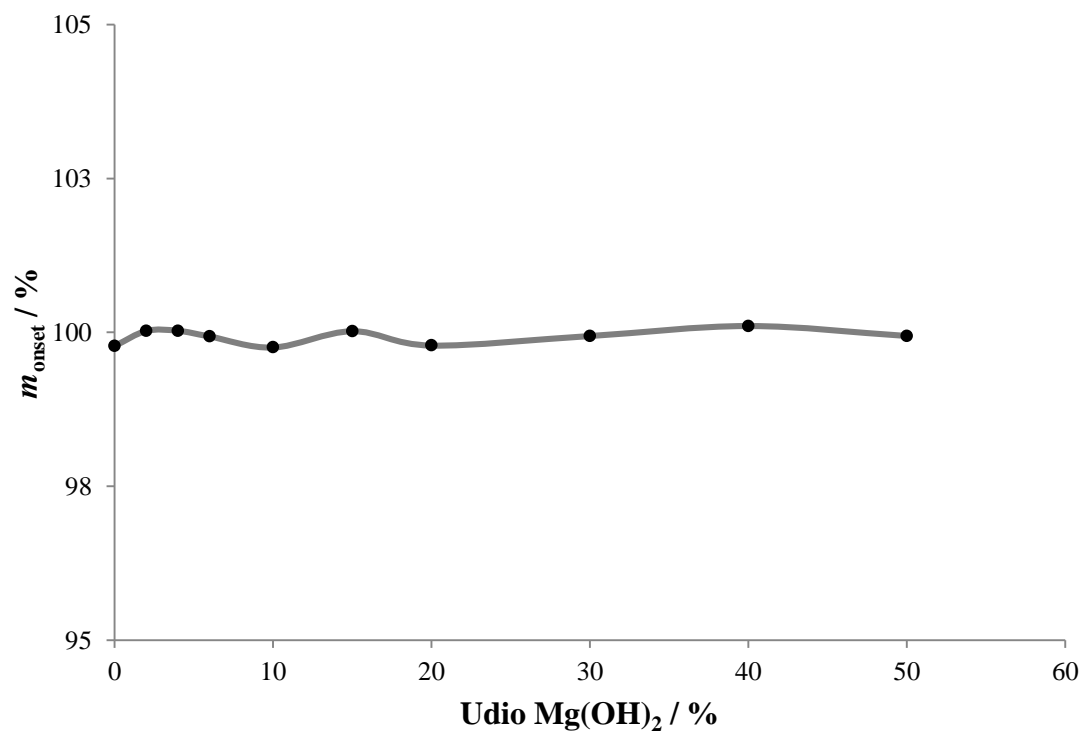
Iako su u tablicama 8 i 9 prikazane sve karakteristične značajke TG i DTG krivulja uzoraka ipak su radi boljeg uočavanja utjecaja $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na toplinsku postojanost PLA date i slike 34-40.



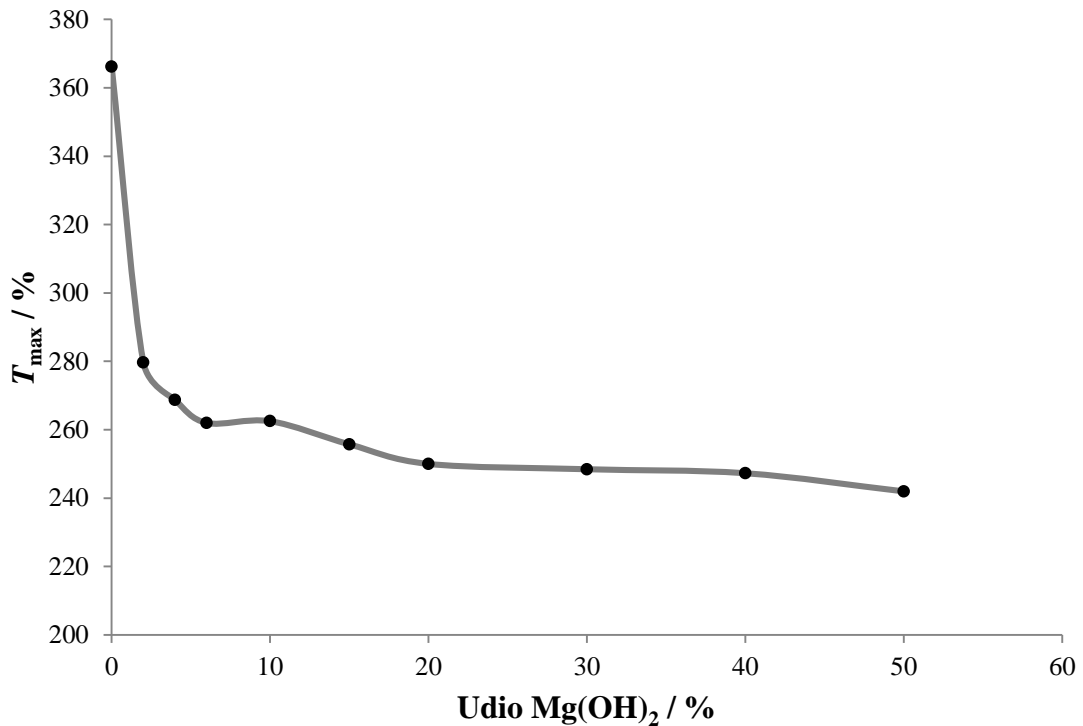
Slika 34. Ovisnost $T_{5\%}$ o udjelu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u PLA kompozitu



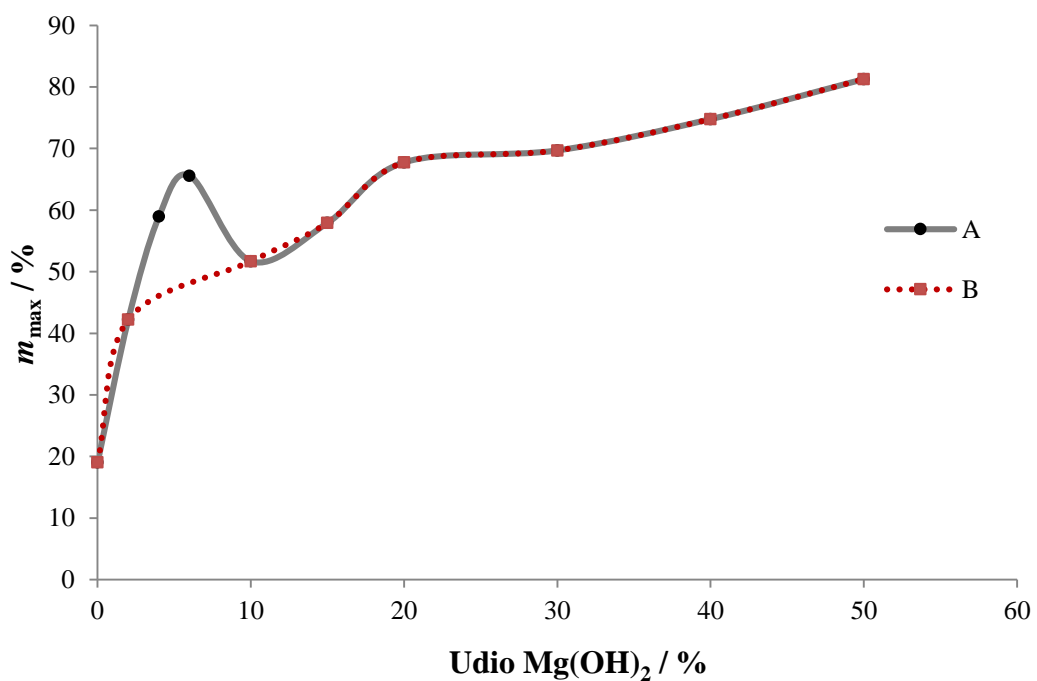
Slika 35. Ovisnost T_{onset} o udjelu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u PLA kompozitima za prvi stupanj razgradnje (I.)



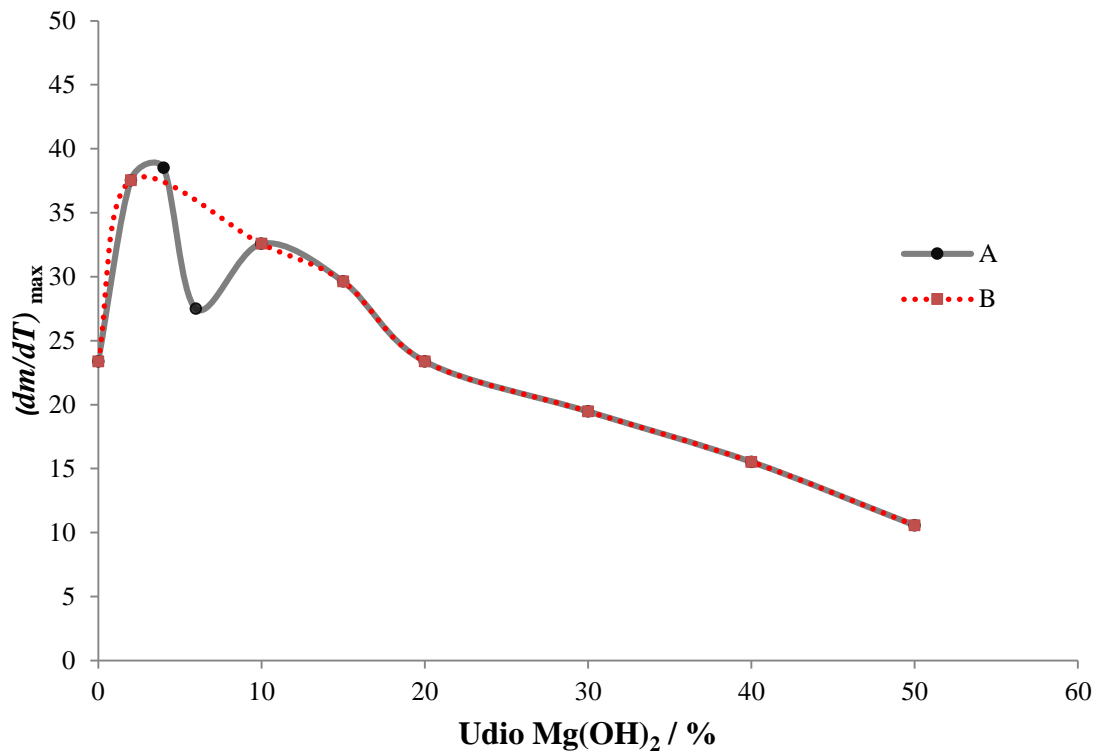
Slika 36. Ovisnost m_{onset} o udjelu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u PLA kompozitima za prvi stupanj razgradnje (I.)



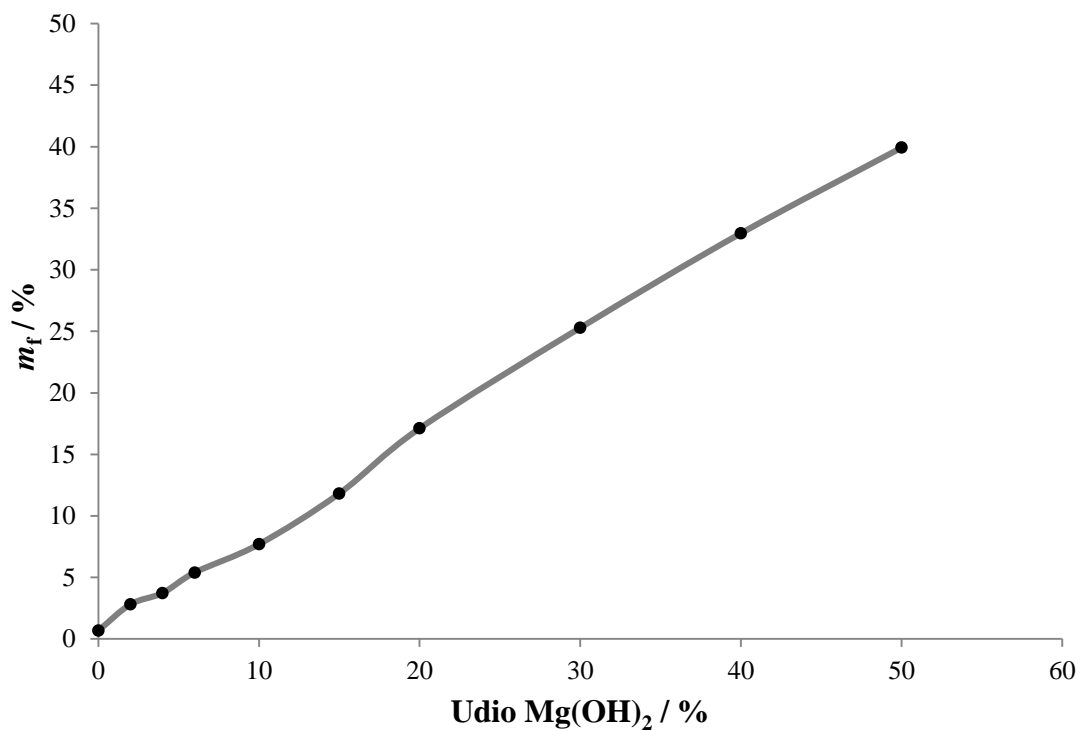
Slika 37. Ovisnost T_{\max} o udjelu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u PLA kompozitima za prvi stupanj razgradnje (I.)



Slika 38. Ovisnost m_{\max} o udjelu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u PLA kompozitima za prvi stupanj razgradnje (I.): A - ovisnost za sve kompozite, B - ovisnost bez uzoraka PLA 4 i PLA 6



Slika 39. Ovisnost $(dm/dT)_{\max}$ o udjelu $Mg(OH)_2$ u PLA kompozitima za prvi stupanj razgradnje (I) : A - ovisnost za sve kompozite, B – ovisnost bez uzoraka PLA 4 i PLA 6



Slika 40. Ovisnost m_f o udjelu $Mg(OH)_2$ u PLA kompozitima

4. RASPRAVA

4. RASPRAVA

Polilaktidna kiselina (PLA) došla je u obliku granula i praha (samljevene granule PLA). Vizualnom provjerom kvalitete praha PLA uočene su nečistoće u obliku plavih čestica. Kako su granule PLA bezbojne njihovim mljevenjem trebao se dobiti bezbojni prah. Prisustvo plavih čestica u prahu ukazuje na kontaminaciju PLA tijekom mljevenja. Uočene nečistoće prvo su se uklonile ručno, a provjera čistoće tako očišćenih samljevenih granula PLA izvršena je s diferencijalnim pretražnim kalorimetrom (DSC).

4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Na slici 13 prikazane su DSC krivulje granule PLA i onečišćenih samljevenih granula PLA (PLA praha) nakon uklanjanja obojanih nečistoća. Usporedbom dobivenih DSC krivulja kod onečišćenih samljevenih granula PLA uočen je dodatni pik taljenja ($T_{pm} \sim 125 \text{ }^\circ\text{C}$) uz pik taljenje PLA ($T_{pm} \sim 175 \text{ }^\circ\text{C}$). Nakon usporedbe temperature u pik taljenja nepoznatog polimera s teorijskim vrijednostima širokoprimjenjivih polimera zaključilo se da se radi o onečišćenju od polietilenu visoke gustoće (PE-HD) ($T_{pm \text{ teor.}} = 125 - 135 \text{ }^\circ\text{C}$). Iz DSC krivulja drugog zagrijavanja određene su topline taljenja (ΔH_m) za PE-HD i PLA koje su ukazale na prisustvo velikog udjela PE-HD (~50%) u onečišćenim samljevenim granulama PLA. Dobiveni podatak potvrdio je sumnje u prisustvo nečistoća koje se nisu mogle uočiti golim okom. Zaostale nečistoće pokušale su se ukloniti iz onečišćenih samljevenih granula PLA na temelju različitih gustoća PE-HD ($0,941 \text{ g cm}^{-3}$) i PLA ($1,240 \text{ g cm}^{-3}$). Očišćene samljevene granule PLA (PLA gustoća) podvrgnute su DSC analizi zbog utvrđivanja stupnja čistoće, (slika 14). Na DSC krivuljama drugog zagrijavanja ponovno je uočeno taljenje PE-HD. Zaostale nečistoće PE-HD su nakon čišćenja manje od 2% što ukazuje na dobro proveden postupak čišćenja, tj. razdvajanja polimera na temelju različite gustoće. Ipak ova mala količina PE-HD se ne može zanemariti jer bi u suprotnom mogla utjecati na toplinska svojstva i toplinsku postojanost kompozita PLA/Mg(OH)₂.

Zbog nemogućnosti uporabe samljevenih granula PLA morao se pronaći način pripreve željenih kompozita iz granula PLA. Razrađen je postupak pripreve vlakana PLA iz granula PLA kako bi se postigla što bolja homogenost PLA/Mg(OH)₂ kompozita. Pripravljena usitnjena vlakna PLA pokazala su se kao dobro rješenje za pripravu željenih kompozita, (slika 9). S povećanjem udjela Mg(OH)₂ u kompozitima PLA/Mg(OH)₂ dolazi do promjene boje uzoraka od prozirne bezbojne do neprozirne

bijele boje. Kod uzoraka s udjelom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ većim od 20% uočena je pojava hrapavosti površine uzoraka, (slika 10), što dovodi u pitanje kvalitetu materijala s tako visokim udjelom $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Primjenom DSC-a istraživao je utjecaj anorganskog punila na toplinska svojstva i kristalnost PLA. DSC krivulje, slike 15 - 17, odnose se na pripravljene kompozite PLA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ snimljene metodom 1. Tijekom snimanja ispitaka pripremljenih kompozita na DSC krivuljama uočeni su značajni pomaci staklišta PLA prema nižim temperaturama, slika 17 (drugo zagrijavanje). Prilikom proučavanja literature, koje je prethodilo eksperimentalnom radu ovog istraživanja, nisu pronađeni podaci o tako velikom utjecaju $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na staklišta ostalih polimera. Osim utjecaja na staklišta uočeno je postepeno smanjivanje pika taljenja uz njegov konačni izostanak kod većih udjela $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Otvaranjem aluminijskih DSC posudica nakon provedenog mjerenja uočena je promjena boje kompozita PLA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$. S povećanjem udjela $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u kompozitu uočena žuta boja ispitaka je postajala sve intenzivnija. Na temelju dobivenih rezultata promijenjena je metoda snimanja ispitaka (metoda 2) zbog sumnje u toplinsku razgradnju ispitaka tijekom DSC mjerenja nakon prvog zagrijavanja. DSC krivulje uzoraka snimljenih metodom 2 prikazane su na slikama 18 - 20. Prethode sumnje u toplinsku razgradnju potvrđene su izostankom žute boje kod svih ispitaka snimljenih novom metodom, (slika 21). Ovo sve navedeno ukazuje na važnost provjere izgleda ispitaka nakon mjerenja, ne samo kod DSC, kako se ne bi izveli krivi zaključci o utjecaju dodatka na svojstva ispitivanog materijala.

Značajke DSC krivulja (metoda 2) prvog zagrijavanja ispitaka kompozita PLA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dane su u tablici 5. Krivulje prvog zagrijavanja su odraz utjecaja toplinske prošlosti kompozita i utjecaja punila na toplinska svojstva PLA, a krivulje drugog zagrijavanja predstavljaju samo utjecaj punila na toplinska svojstva PLA. Ekstrapolirana početna temperatura hladne kristalizacije (T_{eicc1}) je jednaka kod kompozita sa sadržajem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ od 0 do 10% (~96 °C), a kod kompozita s 15 i 20% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vrijednost T_{eicc1} je nešto veća (97 i 98 °C). S dodatkom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ većim od 20% dolazi do kontinuiranog snižavanja vrijednosti T_{eicc1} do 95 °C. Kod temperature hladne kristalizacije u vršku egzoterme (T_{pcc1}) s povećanjem sadržaja anorganskog punila do 15% dolazi do polaganog povećavanja vrijednosti T_{pcc1} od 102 °C do 107 °C. Kod kompozita s $\text{Mg}(\text{OH})_2$ većim od 15% T_{pcc1} se snižava do oko 104 °C. Toplina hladne kristalizacije (ΔH_{cc1}) je gotovo ista kod čistog PLA i kompozita s udjelom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ do 10%. Kod kompozita s 15 i 20% vrijednost ΔH_{cc1} je nešto niža i iznosi oko

28 J g⁻¹, a daljnjim povećavanjem udjela punila snižava se do 13,2 J g⁻¹. Iz prethodno navedenih DSC značajki može se zaključiti kako udjeli Mg(OH)₂ od 15 do 20% predstavljaju područje promjene utjecaja Mg(OH)₂ na toplinska svojstva PLA. Ekstrapolirana početna temperatura i temperatura u vršku egzoterme kristalizacije prije taljenja (T_{eipmc1} i T_{ppmc1}) se ne mijenjaju s povećavanjem udjela Mg(OH)₂ u kompozitima, tablica 5. Toplina kristalizacije prije taljenja se postupno snižava povećanjem udjela Mg(OH)₂, a kod kompozita s 40 i 50% Mg(OH)₂ ovaj toplinski prijelaz je izostao. Ekstrapolirana početna temperatura i temperatura u vršku endoterme taljenja (T_{eim} i T_{pm}) se ne mijenjaju do udjela Mg(OH)₂ od 20%, međutim daljnjim povećavanjem udjela punila u kompozitima T_{eim} se snižava od 171 do 162 °C, a T_{pm} od 180 do 174 °C. Toplina taljenja (ΔH_m) kompozita se postepeno snižava s povećanjem udjela Mg(OH)₂ od 43,4 do 16,1 J g⁻¹. Iz promjene vrijednosti stupnja kristalizacije (X_{c1}) teško je zaključiti na koji način Mg(OH)₂ utječe na kristalizaciju PLA. Jedino što se uočava je veća vrijednost X_{c1} čiste PLA (14,4%) od vrijednosti X_{c1} kompozita uz iznimku uzorka s 6% Mg(OH)₂ (18,9%). I kod taljenja PLA kompozita ponovno se javlja udio Mg(OH)₂ od 20% kao područje promjene utjecaja Mg(OH)₂ na toplinska svojstva PLA.

U tablici 6 prikazane su značajke DSC krivulja hlađenja svih kompozita. Kristalizacija iz taline se javlja samo kod kompozita s udjelom Mg(OH)₂ do 10%. Vrijednost ekstrapolirane početne temperature kristalizacije iz taline (T_{eimc}) se snizi za 2 °C dodatkom Mg(OH)₂, ali se s daljnjim povećanjem udjela Mg(OH)₂ ne mijenja. Temperature kristalizacije iz taline u vršku egzoterme (T_{pmc}) se snizi za 5 °C dodatkom Mg(OH)₂ od 2%, a daljnjim povećanjem sadržaja Mg(OH)₂ značajno se ne mijenja. Toplina kristalizacije iz taline (ΔH_{mc}) se dodatkom 2% Mg(OH)₂ značajno snizi od 27,4 do 8,73 J g⁻¹, a povećanje udjela Mg(OH)₂ dolazi do postepenog snižavanja vrijednosti ΔH_{mc} od 8,73 do 1,93 J g⁻¹. Može se zaključiti kako Mg(OH)₂ ne djeluje kao nukleacijski agens kristalizacije PLA već ometa njezinu kristalizaciju. Ako i dolazi do kristalizacije iz taline ona započinje kasnije i neovisna je o udjelu punila.

Iz DSC krivulja drugog zagrijavanja kompozita PLA/Mg(OH)₂ određene su toplinske značajke prikazane u tablici 7. Ekstrapolirana početna temperature staklastog prijelaza (T_{eig}) se polako snižava od 60 do 56 °C s povećanjem udjela Mg(OH)₂ u kompozitima. Temperatura staklastog prijelaza pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti (T_{mg}) se također polako snižava od 65 do

59 °C s povećanjem udjela $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u kompozitima. U tablici 7 prikazana je i promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (Δc_{p2}) koja se povećava s povećanjem udjela $\text{Mg}(\text{OH})_2$ do 15%, a kod kompozita s udjelima većim od 15% Δc_{p2} se snižava. Vrijednosti $T_{\text{eicc}2}$ i $T_{\text{pcc}2}$ se povećaju za 4 i 5 °C dodatkom 2% $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a daljnjim povećanjem udjela $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nastavljaju rasti puno manjim intenzitetom, (tablica 7). Toplina hladne kristalizacije čistog PLA je dosta mala ($1,8 \text{ J g}^{-1}$), a dodatkom 2% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ naglo se poveća na $17,6 \text{ J g}^{-1}$. Daljnjim povećanjem udjela $\text{Mg}(\text{OH})_2$ do 10% dolazi do povećavanja vrijednosti $\Delta H_{\text{cc}2}$ (od $17,6$ do $32,08 \text{ J g}^{-1}$), a s udjelima $\text{Mg}(\text{OH})_2$ iznad 10% vrijednost $\Delta H_{\text{cc}2}$ se snižavaju do $10,1 \text{ J g}^{-1}$. Vrijednosti $T_{\text{eipmc}2}$ i $T_{\text{ppmc}2}$ se snize za 4 i 3 °C dodatkom 2% $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a povećanjem udjela $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se ne mijenjaju, tablica 7. Kristalizacija prije taljenja javlja se samo kod kompozita s udjelom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ manjim od 8% i radi se o jako malim prijelazima. Vrijednost $\Delta H_{\text{pmc}2}$ se dodatkom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ od 2% blago poveća, a povećavanjem udjela punila do 8% se blago snižava. Vrijednosti $T_{\text{eim}2}$ i $T_{\text{pm}2}$ se snižavaju s povećavanjem udjela $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u kompozitima od 169 do 150 °C te od 178 do 164 °C. Toplina taljenja se snižava s povećanjem udjela $\text{Mg}(\text{OH})_2$ od $42,5$ do $12,8 \text{ J g}^{-1}$. Kod drugog zagrijavanja kompozita PLA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vrijednost X_{c2} se snižava s povećanjem udjela $\text{Mg}(\text{OH})_2$ do 15% (od 42,3 do 4,3%) nakon čega dolazi do nepravilnog povećanja vrijednosti X_{c2} , (tablica 7). Iz dobivenih toplinskih značajki DSC krivulja drugog zagrijavanja može se zaključiti isto što i iz prvog zagrijavanja, tj. da udjeli $\text{Mg}(\text{OH})_2$ od 15 do 20% predstavljaju područje promjene utjecaja $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na toplinska svojstva PLA. U daljnjim istraživanjima potrebno je pripremiti kompozite s udjelima $\text{Mg}(\text{OH})_2$ između 15 i 20% kako bi se bolje odredio granični udio punila nakon kojeg se njegov utjecaj na toplinska svojstva PLA mijenja. Dobiveni rezultati poklapaju se s pojavom hrapavosti površine uzoraka. U literaturi udio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u nekim drugim kompozitima može ići od 40 do 70%¹⁷ što je po dobivenim rezultatima ovog istraživanja vrlo upitno. Izgled uzoraka kompozita PLA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ s većim udjelima punila dovodi u pitanje mehanička svojstva, ali i neka druga svojstva ovih kompozita. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ne djeluje kao nukleacijski agens kristalizacije PLA već sprječava njezinu kristalizaciju. Kako se radi o dosta velikim česticama punila došlo je do ometanja kristalizacije PLA jer je u takvom okruženju gibanje makromolekula polimera ograničeno. Modifikacijom površine $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mogla bi se poboljšati adhezija između polarnog punila i nepolarne matrice i u tome pronaći

rješenje osipanja nekih rezultata toplinske analize, ili čak povećati optimalni udio punila.

4.2. Neizotermna termogravimetrija

Toplinska postojanost PLA je od izuzetne važnosti jer se tijekom prerade polimer izlaže temperaturi iznad njegove točke taljenja pri čemu može doći do razgradnje. U složenijem sustavu, npr. kompozitu PLA/Mg(OH)₂ toplinska postojanost mora biti dobro poznata, ne samo zbog prerade već i zbog krajnje primjene. TG i pripadajuće DTG krivulje prikazane su na slikama 22 - 33. Općenito PLA se razgrađuje brzo i gotovo potpuno (ostatna masa (m_f) je < 1%) u jednom stupnju razgradnje, slika 23. Vrijednosti temperature pri kojoj ispitak izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), temperature početka razgradnje (T_{onset}) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) za PLA su 269,7, 334,0 i 366,6 °C (tablica 8). Na DTG krivulji PLA (slika 23) se osim osnovnog stupnja razgradnje vide i mali gubitci mase na samom početku razgradnje odnosno mala "ramena" na glavnom stupnju razgradnje u području od 300 do 350 °C. Ovo su primijetili i drugi autori te zaključili kako se toplinska razgradnja oko 300°C može pripisati procesu depolimerizacije katalizirane ostatnim aluminijem iz procesa polimerizacije PLA.²⁵ Osnovni produkti razgradnje PLA su oligomeri, laktid, acetaldehid, ugljikov monoksid, ugljikov dioksid i keten.^{26,27}

Anorgansko punilo, Mg(OH)₂, razgrađuje se kroz jedan stupanj razgradnje, a njegova razgradnja nastupa mnogo kasnije u odnosu na PLA, (slika 22). Na slici 24 uočavaju se dva stupnja razgradnje Mg(OH)₂ iako se tvrdi da se punilo razgrađuje u jednom stupnju razgradnje. Prvi stupanj razgradnje odnosi se na isparavanje vlage iz punila. Iako su polimer i punilo sušeni prije pripreme kompozita vjerojatno se punilo tijekom stajanja malo ovlažilo, pa je ovaj stupanj razgradnje zanemaren, ali ipak prikazan u tablici 8. Vrijednosti $T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max} su 364,3; 370,0 i 401,2 °C. Ostatna masa nakon razgradnje Mg(OH)₂ iznosi 71,59%. S obzirom da je to materijal koji služi kao sredstvo za sprečavanje gorenja, tj. tijekom njegove razgradnje dolazi do otpuštanja molekula vode koje bi trebale spriječiti zapaljenje materijala u kojem se nalaze, njegova razgradnja bi se trebala odvijati nešto prije razgradnje čistog PLA.²⁸ Iz TG krivulja razgradnje polimera i punila, slika 22, upitno je djelovanje Mg(OH)₂ kao sredstva za sprečavanje gorenja kod PLA te je nužno analizirati dobivene rezultate njihovih kompozita kako bi

se mogao donijeti siguran zaključak. Potrebno je i provesti ispitivanja gorenja s odgovarajućim instrumentalnim tehnikama i metodama.

Kompoziti PLA/Mg(OH)₂ razgrađuju se u više stupnjeva razgradnje, (slika 22 i slike 25-33 (rimski brojevi I.-VI. označavaju stupnjeve razgradnje za određena temperaturna područja razgradnje jer se kod svih uzoraka ne javljaju isti stupnjevi razgradnje)). Pregledom literature pronađen je rad u kojem se vršila priprava nanokompozita PLLA/Mg(OH)₂ izlivanjem filmova. Nanočestice Mg(OH)₂ i PLLA su sami sintetizirali, a razgradnja nanokompozita odvija se u samo dva stupnja razgradnje.²⁹ Radi se o vrlo složenoj razgradnji koja se bez dodatnih instrumentalnih tehnika ne može u potpunosti objasniti, a DTG krivulje na to bolje ukazuju. Na slici 22 nije prikazana razgradnja kompozita s 8% Mg(OH)₂ jer se njegova krivulja poklapala s krivuljom razgradnje kompozita s 10% punila. Ovo je ukazalo na problem tijekom pripreme tog kompozita slijedom čega je on isključen iz daljnje analize. Prvi, najveći stupanj razgradnje (I.) javlja se u području od 225 do 300 °C kod svih kompozita, a predstavlja razgradnju PLA. Uočeno je da se s povećanjem udjela Mg(OH)₂ početne temperature razgradnje $T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max} PLA snižavaju od 296,7 do 219,7 °C, od 334,0 do 224,0 °C i od 366,2 do 242,0 °C (tablice 8 i 9 te slike 34, 35 i 37). U tablicama 8 i 9 dati su svi podaci koji se mogu odrediti iz TG i DTG krivulja kompozita ali kako je razgradnja vrlo složene pažnja se usmjerila samo na početak razgradnje kompozita, tj. utjecaj punila na toplinsku postojanost polimera. Toplinska postojanost PLA se jako pogoršava dodatkom Mg(OH)₂ jer se početne temperature razgradnje pomiču prema nižim temperaturama. Ovaj rezultat nije očekivan zbog veće toplinske stabilnosti Mg(OH)₂ od PLA, slika 22, te rezultata C. H. Kum i njegovih suradnika.²⁹

Drugi stupanj razgradnje (II.) javlja se samo kod kompozita s 4 i 6% Mg(OH)₂, slike 26 i 27. Na DTG krivuljama ovih kompozita se uz osnovni pik razgradnje, tj. pik razgradnje PLA, javljaju i mala „ramena” negdje oko 270 °C. U području temperatura od 300 do 375 °C javlja se treći stupanj razgradnje (III.) kod svih kompozita osim kod kompozita s 2% Mg(OH)₂, slike 25 - 33. Četvrti stupanj razgradnje (IV.) uočava se nakon što se udio Mg(OH)₂ povećao iznad 10%. Temperaturni interval pojavljivanja ovog razgradnog stupnja je od 375 do 400 °C, slike 29 - 33. Peti stupanj razgradnje (V.) javlja se samo kod DTG krivulja kompozita s 50% Mg(OH)₂, slika 33. Radi se o temperaturnom području od 440 do 460 °C, tj. može se i promatrati kao rame na šestom stupnju razgradnje. Šesti stupanj razgradnje (VI.) uočava se kod svih kompozita PLA/Mg(OH)₂, slike 25 - 33, i javlja se u području temperature od 430 do 500 °C.

Na slikama 34 - 40 dodatno su prikazane neke toplinske značajke TG i DTG krivulja kompozita kako bi se lakše uočio utjecaj punila na toplinsku postojanost polimera, a što nije lako uočljivo u tablicama 8 i 9. Masa ispitaka pri temperaturi početka razgradnje (m_{onset}) se ne mijenja s povećanjem udjela $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u kompozitima (slika 36) dok se masa ispitaka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje (m_{max}) povećava se s povećanjem udjela punila, (slika 38). Maksimalna brzina razgradnje PLA ($(dm/dT)_{\text{max}}$) se dodatkom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ od 2% poveća od 23,36 do 37,54 % $^{\circ}\text{C}^{-1}$ a s daljnjim povećanjem udjela punila se snižava, (tablica 8 i 9 te slika 39). Punilo osim što pomjera razgradnju PLA prema nižim temperatura još je i ubrzava. Na slikama 38 i 39 prikazane su ovisnosti m_{max} i $(dm/dT)_{\text{max}}$ o udjelu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ s i bez kompozita PLA 4 i PLA 6, jer se kod njih javlja stupanj razgradnje II. koji se ne javlja kod ostalih kompozita. Promjena vrijednosti m_f se s povećanjem udjela $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u kompozitima skoro linearno povećava, (slika 40.) Dobivene vrijednosti m_f se dobro slažu s teorijskim izračunom što ukazuje na dobru pripravu kompozita.

5. ZAKLJUČAK

5. ZAKLJUČAK

- Nečistoća prisutna u dostavljenim, samljevenim granula PLA je PE-HD.
- Metode uklanjanja nečistoća nisu bile uspješne, pa se morao pronaći način pripreme kompozita iz granula PLA na jednopužnom laboratorijskom ekstruderu.
- Uspješno su pripravljena samljevena vlakna PLA od kojih su se dobili homogeni kompoziti PLA/Mg(OH)₂.
- Pripravljene kompozite s udjelima Mg(OH)₂ većim od 20% imaju hrapavu površinu što dovodi u pitanje kvalitetu materijala, tj. primarno njihova mehanička svojstva. Razlog bi mogle biti i dosta velike čestice Mg(OH)₂.
- Izuzetno je važno nakon svakog mjerenja na DSC, ali i kod ostalih tehnika, provjeriti izgled ispitaka kako se ne bi izveli krivi zaključci o utjecaju dodataka na svojstva ispitivanog materijala.
- Punilo složeno djeluje na toplinska svojstva PLA. Iz DSC krivulja može se zaključiti kako udjeli Mg(OH)₂ od 15 do 20% predstavljaju područje promjene utjecaja Mg(OH)₂ na toplinska svojstva PLA.
- U daljnjim istraživanjima potrebno je pripremiti kompozite s udjelima Mg(OH)₂ između 15 i 20% kako bi se bolje odredio granični udio punila nakon kojeg se njegov utjecaj na toplinska svojstva PLA mijenja.
- Mg(OH)₂ ne djeluje kao nukleacijski agens kristalizacije PLA već sprječava njezinu kristalizaciju.
- TG i DTG krivulje pokazuju jedan stupanj razgradnje PLA i Mg(OH)₂ dok se kod kompozita PLA/Mg(OH)₂ pojavljuje veći broj stupnjeva razgradnje tj. temperaturnih područja razgradnje
- Radi se o vrlo složenoj razgradnji koja se bez dodatnih instrumentalnih tehnika ne može u potpunosti objasniti.
- Toplinska razgradnja PLA se ubrzava dodatkom Mg(OH)₂, a toplinska postojanost jako pogoršava.
- Iz dobivenih podataka djelovanje Mg(OH)₂ kao sredstva za sprječavanje gorenja PLA je upitno. Potrebno je provesti i ispitivanja gorenja pripremljenih kompozita.

6. LITERATURA

6. LITERATURA

1. *S. Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2012) str. 1 - 17, 39 - 40
2. *T. Maslač*, Neizotermna kinetika kristalizacije omekšanog poli(L-laktida) iz taline, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2015 str. 1 - 2
3. *B. Braun, J. R. Dorgan, D. M. Knauss*, Reactively Compatibilized Cellulosic Polylactid Microcomposites, *J. Polym. Environ.* **14** (2006) 49 - 58.
4. URL: <http://www.absplastic.eu/pla-vs-abs-plastic-pros-cons/> (10.9.2016.)
5. *E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, P. R. Gruber*, *Polym. Degrad. Stab.* **80** (2003) 403 - 419.
6. *P. Rizzarelli, C. Puglisi, G. Montaudo*, Soil burial and enzymatic degradation in solution of aliphatic co-polyesters, *Polym. Degrad. Stab.* **85** (2004) 855-863.
7. URL: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x/full#f1> (2.7.2016.)
8. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010, str. 37 - 42, 95 - 96.
9. URL: <http://www.unternehmen-region.de/de/571.php> (2.7.2016.)
10. URL: <http://technologystudent.com/joints/pla1.html> (4.7.2016.)
11. *R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji (ur.)*, Poly(Lactid Acid) : Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, *John Wiley and Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey, (2010) str. 3-5, 11-16, 28-37, 64-65, 69-80
12. *A. Steinbuechel, Y. Doi (ur.)*, Biopolymers: Polyesters III - Applications and Commercial Products, Volume 4, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, str. 129 - 177.
13. *A. Kazalac*, Utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polilaktida, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2015, str. 3 - 13
14. *O. Wachsen, K. H. Reichert, R. P. Krüger, H. Much, G. Schulz*, Thermal decomposition of biodegradable polyesters—III. Studies on the mechanisms of thermal degradation of oligo-l-lactide using SEC, LACCC and MALDI-TOF-MS, *Polym. Degrad. Stab.* **55** (1997) 225 - 231.
15. *M. Xanthos*, Functional Fillers for plastic, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, (2005) str. 3 - 16, 285 - 299, 308
16. URL: <http://www.flameretardants-online.com/web/en/101/105.htm> (10.9.2016.)

17. *S. D. F. Rocha, V. S. T. Ciminelli*, Utilization of Magnesium Hydroxide Produced by Magnesia Hydration as Fire Retardant for Nylon 6-6,6, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **11** (2001) 116 - 120.
18. *M. D. Walter, M. T. Wajer*, Overview of Flame Retardants Including Magnesium Hydroxide, Martin Marietta Magnesia Specialties, LLC (2015) str. 1 - 8.
19. *M. E. Aphane*, The hydration of magnesium oxide with different reactivities by water and magnesium acetate, Dissertation, University of South Africa, Pretoria (2007) 3 - 10
20. URL:<http://dir.indiamart.com/ahmedabad/magnesium-hydroxide.html>, (11.7.2016.)
21. URL: https://www.ndsu.edu/em_lab/images/sem_images/magnesium_hydroxid_crystals/ (11.7.2016.)
22. *J. Livančić*, Magnezijev hidroksid iz morske vode, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2012 str. 3 - 8
23. URL: <http://bib.irb.hr/prikazi-rad?&rad=443629> (4.9.2016.)
24. *T. Ke, X. Sun*, Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly(lactic acid) blends, *J. Appl. Polym. Sci.* **81** (2001) 3069 – 3082.
25. *Y. Aoyagi, K. Yamashita, Y. Doi*, Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ε-caprolactone], and poly[(S)-lactide], *Polym. Degrad. Stab.* **76** (2002) 53 - 59.
26. *I. C. McNeill, H. A. Leiper*, Degradation studies of some polyesters and polycarbonates - 1. Polylactide: General features of the degradation under programmed heating conditions, *Polym. Degrad. Stab.* **11** (1985) 267 – 285.
27. *K. Pielichowski, J. Njuguna*, Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited 2005, str. 1 - 3, 40, 129, 149 - 150.
28. *P. R. Hornsby*, The Application of Fire-Retardant Fillers for Use in Textil Barrier Materials, u *S. Duquesne, C. Magniez and G. Camino* (ur.), *Multifunctional Barriers for Flexible Structure*, Springer 2007, str. 3 - 22.
29. *C. H. Kum, S. H. Seo, S. N. Kang, B. J. Park, D. J. Ahn, Y. K. Joung, and D. K. Han*, Effect of Magnesium Hydroxide Nanoparticles with Rod and Plate Shape on Mechanical and Biological Properties of Poly(L-lactide) Composites, *Macromolecular Research.* **22** (2014) 1032 - 1041.