

# Ispitivanje toplinske postojanosti mješavine polilaktidna kiselina/natrijev alginat

---

Čupić, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

*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:167:737915>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-17**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ISPITIVANJE TOPLINSKE POSTOJANOSTI MJEŠAVINE  
POLILAKTIDNA KISELINA/NATRIJEV ALGINAT**

**ZAVRŠNI RAD**

**KARLA ČUPIĆ  
Matični broj: 1454**

**Split, rujan 2023.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**ISPITIVANJE TOPLINSKE POSTOJANOSTI MJEŠAVINE**  
**POLILAKTIDNA KISELINA/NATRIJEV ALGINAT**

**ZAVRŠNI RAD**

**KARLA ČUPIĆ**  
**Matični broj: 1454**

**Split, rujan 2023.**

**UNIVERSITY OF SPLIT  
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
CHEMICAL ENGINEERING**

**THERMAL STABILITY ANALYSIS OF POLYLACTIC  
ACID/SODIUM ALGINATE BLEND**

**BACHELOR THESIS**

**KARLA ČUPIĆ**

**Parent number: 1454**

**Split, September 2023**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet  
Prijediplomski studij kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo  
**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

### ISPITIVANJE TOPLINSKE POSTOJANOSTI MJEŠAVINE POLILAKTIDNA KISELINA/NATRIJEV ALGINAT Karla Čupić, 1454

**Sažetak:** Modifikacija polilaktidne kiseline (PLA) provedena je dodatkom natrijevog alginata (NaAlg) s ciljem određivanja njegovog utjecaja na toplinsku postojanost PLA. Uspješno su pronađeni optimalni uvjeti za predmiješanje PLA i NaAlg, ali i uvjeti ekstrudiranja na dvopužnom ekstruderu s kontrarotirajućim vijcima. Neizotermna termogravimetrija (TG) je primijenjena u svrhu istraživanja utjecaja NaAlg na toplinsku postojanost PLA. Polimerne mješavine PLA/NaAlg razgrađuju se u jednom stupnju razgradnje kao čisti ekstrudirani PLA. Utvrđeno je smanjenje toplinske postojanosti mješavine PLA/NaAlg koje je najznačajnije kod mješavine sa svega 2 mas.% NaAlg.

**Ključne riječi:** polilaktidna kiselina, natrijev alginat, ekstruzija, toplinska postojanost

**Rad sadrži:** 31 stranicu, 22 slike, 3 tablice, 29 literaturnih referenci  
**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

- |  |               |
|--|---------------|
| 1. Izv. prof. dr. sc. Miće Jakić           | predsjednik   |
| 2. Doc. dr. sc. Jelena Jakić               | član/komentor |
| 3. Izv. prof. dr.sc. Sanja Perinović Jozić | mentor        |

**Datum obrane:**

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology  
Undergraduate Study of Chemical Technology

**Scientific area:** Engineering science  
**Scientific field:** Chemical engineering  
**Supervisor:** Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Associate Professor

### THERMAL STABILITY ANALYSIS OF POLYLACTIC ACID/SODIUM ALGINATE BLEND

Karla Čupić, 1454

**Abstract:** The modification of polylactic acid (PLA) was carried out by adding sodium alginate (NaAlg) with the aim of determining its impact on the thermal stability of PLA. Optimal conditions were successfully identified for pre-blending PLA and NaAlg, as well as for extrusion on a twin-screw extruder with counter-rotating screws. Non-isothermal thermogravimetry (TG) was applied to investigate the influence of NaAlg on the thermal stability of PLA. The polymer blends of PLA/NaAlg undergo a one-stage degradation similar to pure extruded PLA. However, a reduction in the thermal stability of the PLA/NaAlg mixture was observed, with the most significant decrease occurring in the mixture containing only 2 wt.% NaAlg.

**Keywords:** polylactic acid, sodium alginate, extrusion, thermal stability

**Thesis contains:** 31 pages, 22 figures, 3 tables, 29 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

1. Miće Jakić, Associate professor, Ph.D. - chair person
2. Jelena Jakić, Assistant Professor, Ph.D. - member/co-supervisor
3. Sanja Perinović Jozić, Associate Professor, Ph.D.- supervisor

**Defence date:**

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sanje Perinović Jozić, u periodu od svibnja do rujna 2023. godine.*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Sanji Perinović Jozić na strpljenju, izdvojenom vremenu te svim savjetima koji su mi mnogo olakšali izradu ovoga rada.*

*Posebnu zahvalnost dugujem svojim prijateljima i kolegama na bezuvjetnoj potpori tijekom studiranja.*

*I na kraju, najviše se zahvaljujem svojoj obitelji na beskonačnom strpljenju, razumijevanju, podršci i ljubavi.*



## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

1. Pronaći optimalnu metodu ekstrudiranja istraživanih mješavina na dvopužnom ekstruderu.
2. Pripraviti mješavine polilaktidne kiseline i natrijevog alignata različitih sastava ekstrudiranjem.
3. Izvršiti analizu toplinske postojanosti mješavina metodom neizotermne termogravimetrije.
4. Objasniti dobivene rezultate s ciljem utvrđivanja optimalnog udjela natrijevog alignata u mješavini.

## SAŽETAK

Modifikacija polilaktidne kiseline (PLA) provedena je dodatkom natrijevog alginata (NaAlg) s ciljem određivanja njegovog utjecaja na toplinsku postojanost PLA. Uspješno su pronađeni optimalni uvjeti za predmiješanje PLA i NaAlg, ali i uvjeti ekstrudiranja na dvopužnom ekstruderu s kontrarotirajućim vijcima. Neizotermna termogravimetrija (TG) je primijenjena u svrhu istraživanja utjecaja NaAlg na toplinsku postojanost PLA. Polimerne mješavine PLA/NaAlg razgrađuju se u jednom stupnju razgradnje kao čisti ekstrudirani PLA. Utvrđeno je smanjenje toplinske postojanosti mješavine PLA/NaAlg koje je najznačajnije kod mješavine sa svega 2 mas.% NaAlg.

**Ključne riječi:** polilaktidna kiselina, natrijev alginat, ekstruzija, toplinska postojanost

## **ABSTRACT**

The modification of polylactic acid (PLA) was carried out by adding sodium alginate (NaAlg) with the aim of determining its impact on the thermal stability of PLA. Optimal conditions were successfully identified for pre-blending PLA and NaAlg, as well as for extrusion on a twin-screw extruder with counter-rotating screws. Non-isothermal thermogravimetry (TG) was applied to investigate the influence of NaAlg on the thermal stability of PLA. The polymer blends of PLA/NaAlg undergo a one-stage degradation similar to pure extruded PLA. However, a reduction in the thermal stability of the PLA/NaAlg mixture was observed, with the most significant decrease occurring in the mixture containing only 2 wt.% NaAlg.

**Keywords:** polylactice acid, sodium alginate, extrusion, thermal stability

# Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO .....	2
1.1. Polimerni materijali.....	2
1.2. Biorazgradljivi polimeri .....	3
1.3. Polilaktidna kiselina (PLA).....	4
1.3.1. Primjena polilaktidne kiseline.....	6
1.4. Prirodni polimeri .....	7
1.5. Alginati - natrijev alginat .....	8
1.6. Polimerne mješavine .....	9
1.7. Toplinska razgradnja polimernih materijala .....	10
2. EKPERIMENTALNI DIO .....	12
2.1. Materijali i pribor .....	12
2.2. Priprava polimerne mješavine PLA/NaAlg .....	13
2.2.1. Predmiješanje polimera.....	13
2.2.2. Ekstrudiranje predmiješavine.....	14
2.3. Neizotermna termogravimetrija .....	15
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	18
4. ZAKLJUČAK.....	28
5. KRATICE I SIMBOLI .....	29
6. LITERATURA .....	30

## UVOD

U posljednjem desetljeću 21. stoljeća sve se veći naglasak stavlja na razvoj ekološki prihvatljivih, odnosno biorazgradljivih materijala. Plastika je u širokoj upotrebi, što predstavlja veliki problem u smislu zagađenja okoliša i održivog razvoja. Stoga, biorazgradljivi materijali pokušavaju zamijeniti ili smanjiti njihovu upotrebu. Polilaktidna kiselina (PLA) ima svojstva slična širokoprimejivim polimerima koji se dobivaju iz neobnovljivih izvora kao što je nafta, za razliku od PLA koja se proizvodi iz obnovljivih izvora kao što su krumpir, šećerna trska i kukuruz.<sup>1</sup> Modifikacijom PLA tj. pripremom mješavina PLA mogu se dobiti nova svojstva. Alginati su prirodni polisaharidi koji se dobivaju iz smeđih morskih algi. Primjenjuju se u medicini kao antacidi za liječenje problema u gastrointestinalnom traktu, potiču ubrzanje procesa zacjeljivanja rana i znatno smanjuju razinu kolesterola u krvi.<sup>2</sup> Jedan od alginata koji ima široku primjenu je natrijev alginat (NaAlg). Osnovni cilj ovog istraživanja je ispitivanje toplinske postojanosti mješavina na bazi PLA i natrijevog alginata (NaAlg) pripremljenih pomoću dvopužnog kontrarotirajućeg ekstrudera. Istraživanje je bazirano na pronalaženju metode kojom će se uspješno izmiješati granule PLA i prah NaAlg. Miješanjem PLA s biorazgradljivim prirodnim polimernom kao što je NaAlg zadržava se osnovna prednost PLA pred širokoprimejivim polimerima, 100% biorazgradljivost uz dobivanje novog materijala izmijenjenih svojstava u odnosu na upotrijebljene čiste polimere.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Polimerni materijali

Suvremeni svijet nezamisliv je bez sintetskih polimera jer velik broj novijih znanstvenih i tehnoloških dostignuća podrazumijeva njihovu primjenu. Iz tog razloga, ovo doba naziva se polimerno doba. Polimeri su velike makromolekule sintetizirane iz relativno malih molekula. Izraz "polimer" potječe iz grčkog jezika i sastoji se od riječi "poli", što znači mnogo, i "mer", što znači dio.<sup>3</sup> Riječ polimer je prvi put upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833. godine za imenovanje spojeva istog sastava, ali različite molekulne mase. Godine 1924. Staundiger je uveo pojam "makromolekula" te postavio teoriju o polimerima koje je opisao kao visokomolekulnim spojevima nastalim povezivanjem velikog broja monomera. Teorija je prihvaćena poslije uspješnih sinteza izvedenih od strane brojnih znanstvenika.<sup>4</sup>

Polimeri se mogu klasificirati prema različitim kriterijima na nekoliko skupina:

A) Prema podrijetlu:

- ✓ Prirodni polimeri: škrob, svila, celuloza, vuna, pamuk, kaučuk, biopolimeri
- ✓ Sintetski polimeri:
  - prema reakcijskom mehanizmu nastajanja: stupnjeviti i lančani
  - prema vrsti ponavljanih jedinica: homopolimeri i kopolimeri
  - prema oblicima makromolekula: linearne, razgranate, umrežene

B) Prema ponašanju pri povišenim temperaturama, primjeni i svojstvima:

- ✓ poliplasti: plastomeri i duromeri
- ✓ elastomeri
- ✓ vlakna
- ✓ premazi, veziva, funkcionalni polimeri<sup>5</sup>

Polimerni se rijetko koriste u svom izvornom obliku, a mnogo veću primjenu imaju kada im se dodaju niskomolekulni spojevi (aditivi). Pomoću aditiva može se poboljšati samo jedno ili više svojstava te tako dobiti tehnički uporabljive polimerne materijale. Također je važno naglasiti da aditivi ne smiju stvarati agregate ili kristalne nakupine, hlapiti ili difundirati prema površini te da nisu toksični.

Aditivi za poboljšanje svojstava su:

- ✓ dodaci za povećanje postojanosti: toplinski stabilizatori, maziva, odlijevala od kalupa, umreživala, dodatci za poboljšanje viskoznosti
- ✓ modifikatori optičkih svojstava: pigmenti, bojila, strukturizatori
- ✓ modifikatori mehaničkih svojstava: plastifikatori ili omekšavača, dodatci za povećanje žilavosti, punila
- ✓ modifikatori površinskih svojstava: vanjska maziva, antistatici, adhezivnosti<sup>6</sup>

Najčešće vrste polimernih materijala su na bazi polietilena (32%), polipropilena (20%), poli(vinil-klorida) (16,5%), polistirena i poli(etilen-tereftalata).<sup>7</sup> Primjeri uporabe polimernih materijala nalaze se na slici 1.

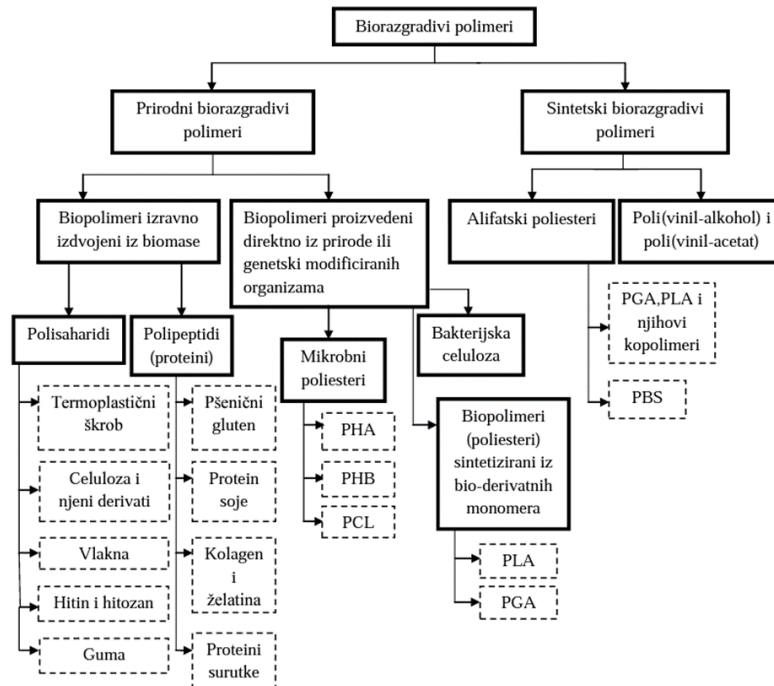


Slika 1. Primjeri uporabe polimernih materijala<sup>8,9</sup>

## 1.2. Biorazgradljivi polimeri

Biorazgradnja je kemijska razgradnja materijala uzrokovana djelovanjem enzima iz mikroorganizama kao što su bakterije, alge i gljivice. Biorazgradnja se može odvijati u anaerobnim i aerobnim uvjetima. Produkti anaerobne razgradnje su  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , biomasa, a u aerobnim uvjetima  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i biomasa. U slučaju polimera, ako se od 60 do 90% polimera razgradi u vremenskom periodu od 60 do 180 dana, polimer je biorazgradljiv. Veliki utjecaj na proces biorazgradnje imaju faktori okoliša (temperatura, UV zračenje, prisutnost kisika i vlage) i značajke polimernog materijala (kemijska struktura, morfologija, molekulska masa, kristalnost i topljivost).<sup>10</sup> Biorazgradljive polimere moguće je klasificirati prema kemijskom sastavu, podrijetlu i načinu proizvodnje, načinu prerade, gospodarskom značaju, primjeni itd. Biorazgradljivi polimeri se prema podrijetlu

dijele u dvije grupe: prirodni polimeri dobiveni iz prirodnih izvora i sintetski polimeri, polimeri dobiveni iz sirove nafte.<sup>11</sup> Pregled ovih kategorija prikazan je na slici 2.



**Slika 2.** Shematski prikaz biorazgradljivih polimera obzirom na podrijetlo i metodu proizvodnje<sup>12</sup>

### 1.3. Polilaktidna kiselina (PLA)

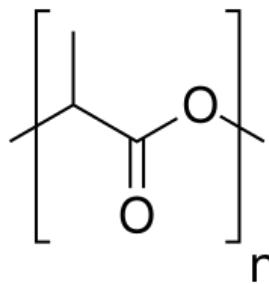
Polilaktidna kiselina (PLA) je biorazgradljiv linearan alifatski poliester koji spada u skupinu termoplasta.<sup>13</sup> Proziran je, bezbojan i krta materijal, koji se na tržištu prodaje u obliku granula, slika 3. Monomer polilaktidne kiseline je mliječna ili laktidna kiselina. Mliječna kiselina se dobiva fermentacijom glukoze iz škroba ili drugih izvora.<sup>14</sup>



**Slika 3.** Granule PLA<sup>15</sup>



PLA se može proizvesti polikondenzacijom iz mliječne kiseline ili polimerizacijom uz otvaranje prstena laktida (ROP metoda). Polilaktidi se proizvode polimerizacijom otvaranjem prstena cikličkog dimera laktidne kiseline i nastaju polimeri visoke molekularne mase. Polilaktidna kiselina se uglavnom proizvodi putem polikondenzacije mliječne kiseline, rezultirajući polimerima niske molekularne mase. Dakle, polilaktidi i polilaktidne kiseline zapravo su isti kemijski spojevi koji se samo razlikuju u postupku dobivanja.<sup>1</sup> Struktura PLA je prikazana na slici 4.



**Slika 4.** Struktura PLA<sup>16</sup>

Staklište PLA varira između 50 i 60 °C, dok se talište nalazi u rasponu od 175 do 185 °C. PLA ima sposobnost kristalizacije u tri različita strukturna oblika:  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ . Ovi oblici razvijaju se tijekom različitih procesa toplinske ili mehaničke obrade polimera.<sup>1</sup> PLA je netopljiv u vodi ali je zato potpuno topljiv u kiselinama (npr. dikloroctena kiselina i dioksilna kiselina) i u organskim otapalima (npr. kloroform, diklormetan i aceton). PLA ima relativno dobra mehanička svojstva koja ovise o morfologiji, molekularnoj masi i kristalnoj strukturi. Modul elastičnosti PLA se kreće u rasponu od 3000 do 4000 MPa, a vlačna čvrstoća od 50 do 70 MPa, što mu omogućava primjenjivost u raznim područjima kao što su ambalaža hrane i pića te razni spremnici. Za širu primjenu potrebno mu je smanjiti krutost, tj. poboljšati elastičnost.<sup>1</sup> Također, nije pogodan za visokotemperaturne procese jer ima relativno nisko staklište, te ima nisku trajnost u uvjetima visoke vlažnosti. Zbog ovih nedostataka, ne može se koristiti u jednoj od najzahtjevnijih industrija - automobilske industriji.<sup>1</sup> PLA pokazuje svojstva biokompatibilnosti i biorazgradljivosti. Biorazgradljivost je jedno od njegovih najvažnijih svojstava i često mu određuje područje primjene. U prisustvu kisika, PLA se potpuno razgrađuje na vodu i ugljikov dioksid. Proces biorazgradnje PLA u povoljnim uvjetima traje oko 3-4 tjedna.<sup>14</sup>

### 1.3.1. Primjena polilaktidne kiseline

Optička prozirnost čini PLA odgovarajućim materijalom za proizvodnju biorazgradljive ambalaže. Koristi se u proizvodnji pribora za jelo, kuhinjskih vreća, vreća za biootpad, kartona, ručnika, posteljine i zidnih obloga. Važno je istaknuti da korištenje PLA nema negativan utjecaj na okoliš.<sup>17</sup> Neki primjeri uporabe PLA prikazani su na slici 5.



Slika 5. Primjeri proizvoda koji su izrađeni od PLA<sup>18</sup>

PLA se uspješno koristi u različitim računalnim komponentama i Sony zvučnicima. Toyota Motor Corp. je prvi proizvođač koji je upotrijebio PLA u svojim automobilima kao dio poklopca rezervne gume.<sup>19</sup> PLA je ekološki prihvatljiv biopolimer koji se koristi u ljudskom tijelu u kojem se hidrolizira na spojeve koji su topljivi u vodi i nisu štetni za ljudski organizam. Prije upotrebe u medicinske svrhe PLA se sterilizira, pri čemu mu se ne mijenja molekularna masa i mehanička svojstva. U medicini se najčešće koristi za inženjering tkiva, razne medicinske implantate, konac (slika 6), biorazgradljive vijke itd.<sup>20</sup>



Slika 6. Biorazgradljivi konac načinjen od kompozita na bazi PLA<sup>21</sup>

## 1.4. Prirodni polimeri

Prirodni polimeri su makromolekule čija se molekularna masa kreće od nekoliko stotina do nekoliko stotina tisuća. Nalaze se u prirodi kao sastavni dijelovi biljnih ili životinjskih tkiva. Ovi polimeri često se nazivaju i biopolimerima, i obično se smatraju materijalima koji potječu iz obnovljivih izvora. Temeljne strukturne jedinice prirodnih polimera su znatno složenije u usporedbi sa sintetskim polimerima. To su vrlo različite i kompleksne tvari.<sup>22</sup> Kada se uzmu u obzir ponavljajuće jedinice unutar makromolekula, može ih se podijeliti u nekoliko skupina:

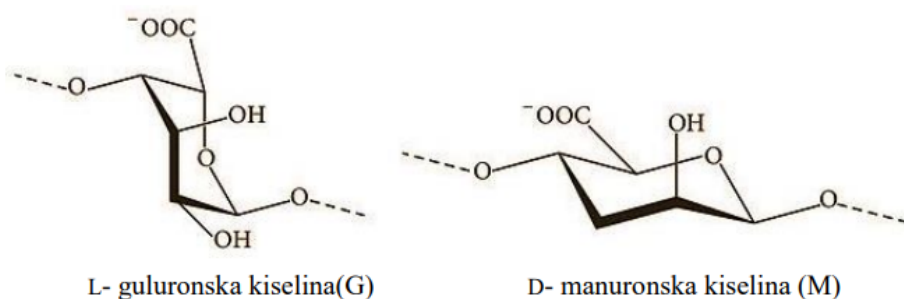
- polisaharidi
- lignin ili polimerni materijal na bazi koniferil alkohola
- proteini (bjelančevine) ili prirodni poliamidi
- prirodni kaučuk
- prirodne smole

Polisaharidi su prirodni polimerni ugljikohidrati sastavljeni od 10 ili više monosaharidnih jedinica (šećera). Monosaharidi se razvrstavaju prema broju ugljikovih atoma na pentoze (5 C atoma) i heksoze (6 C atoma), dok se prema funkcionalnoj skupini dijele na aldoze (s aldehidnom skupinom) i ketoze (s keto skupinom). Najpoznatiji polisaharidi uključuju škrob, celulozu, alginsku kiselinu, agar-agar, hitin i pektin.<sup>22</sup>

Neki prirodni polimere koriste se kao materijal, dok se drugi ne koriste. Od prirodnih polimera kao materijali koriste se prirodna koža, svila, celuloza i njezini derivati, te prirodna guma i kazein. Za određene namjene, prirodni polimeri se modificiraju ili im se dodaju različiti aditivi poput punila, boja i stabilizatora, što rezultira nastankom prirodnih polimernih materijala. Ovi materijali su biološki razgradljivi, što znači da ih mikroorganizmi mogu razgraditi, pri čemu brzina razgradnje ovisi o okolišnim uvjetima i svojstvima samog polimernog materijala.<sup>22</sup>

## 1.5. Alginati - natrijev alginat

Alginska kiselina je prirodni polisaharid koji se ekstrahira iz smeđih algi. Prisutna je u staničnoj stijenci i unutarstaničnom matriksu tkiva smeđih algi, čineći otprilike 40% suhe tvari. Ima strukturalnu ulogu pružajući tkivu mehaničku otpornost i elastičnost. Alginati, tj. soli alginske kiseline koji se koriste u komercijalne svrhe dobivaju se iz morskih algi poput *Laminaria hyperborean*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Lessonia nigrescence*, *Macrocystis pyrifera* i *Durvillea antarctica*.<sup>2</sup> Izolacija alginske kiseline iz smeđih algi provodi se u nekoliko faza koje obuhvaćaju usitnjavanje, ekstrahiranje, ionsku izmjenu, neutralizaciju i različite postupke separacije. Nastali natrijev alginat se može izdvojiti dodavanjem alkohola ili neke mineralne kiseline, ili se može taložiti dodavanjem kalcijevog klorida kako bi se dobio kalcijev alginat.<sup>2</sup> Alginska kiselina je linearni i razgranati kopolimer sastavljen od  $\beta$ -D-manuronske kiseline (M) i njenog C-5 epimera,  $\alpha$ -L-guluronske kiseline (G), slika 7, povezanih 1,4-glikozidnom vezom. Alginati su soli alginske kiseline, najčešće kalcijeve, natrijeve ili magnezijeve soli, čija topljivost u vodi ovisi o vezanom kationu (npr. natrijev alginat je topljiv u vodi).<sup>2</sup>



**Slika 7.** Kemijska struktura L-guluronske i D-manuronske kiseline<sup>23</sup>

Alginati, poput drugih polisaharida, nemaju precizno određenu molekulnu masu, stoga se ona često prikazuje kao raspon molekularnih masa. Alginati koji su dostupni na tržištu obično imaju prosječnu molekulnu masu oko 200 kDa, no postoje i alginati s mnogo višim vrijednostima, čak od 400 do 500 kDa.<sup>23</sup> Alginati se koriste u medicini kao antacidi, tvar koja se primjenjuje za liječenje bolesti gastrointestinalnog trakta koje zahtijevaju neutralizaciju klorovodične kiseline. Natrijev alginat (NaAlg) ima sposobnost poticanja bržeg procesa zacjeljivanja rana i značajno smanjuje razinu kolesterola u krvi. U farmaceutskoj industriji često se koriste za kreiranje ovojnica koje omogućuju

kontrolirano otpuštanje lijekova.<sup>2</sup> Alginati imaju sposobnost emulgiranja, stabilizacije, zadržavanja vlaga te formiranja umreženih gelova zbog čega se koriste u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji. Kao stabilizatori hrane pripadaju specifičnoj grupi aditiva označenih pod brojevima E400-E499. Primjenjuju se u proizvodnji slatkiša, džemova, marmelada, želea, majoneze te u preradi mesa i ribe. U kozmetičkoj industriji se koristi za izradu krema, masti i ruževa za usne.<sup>2</sup>

## 1.6. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine predstavljaju kombinaciju dva ili više različita polimera. Glavni cilj ovog miješanja jest postizanje mješavine koja ima unaprijeđena svojstva, često mehanička svojstva, u usporedbi s pojedinačnim komponentama u toj mješavini. Ta poboljšanja ovise o sastavu mješavine, stupnju miješnja komponentata i njihovoj kompatibilnosti. Polimerne mješavine se mogu klasificirati kao mješljive, djelomično mješljive i nemješljive. Mješljive polimerne mješavine predstavljaju homogene smjese na molekularnoj razini, karakterizirane optičkom prozirnošću i poboljšanim mehaničkim svojstvima.<sup>24</sup> U slučaju ovakvih mješavina, među polimerima postoje interakcije koje služe za prevladavanje međumolekulskih kohezijskih sila svakog pojedinog polimera. Nasuprot tome, nemješljive polimerne mješavine su heterogene smjese koje se prirodno razdvajaju u dvije faze. Ove mješavine su optički neprozirne i obično imaju lošija mehanička svojstva u usporedbi s pojedinačnim komponentama mješavine. U djelomično mješljivim polimernim mješavinama, možemo primijetiti prisutnost obje komponente mješavine, ali unatoč tome dolazi do poboljšanja fizikalnih i kemijskih svojstava same mješavine.<sup>24</sup>

Na polimernu mješavinu može utjecati niz čimbenika koji će odrediti je li mješljiva ili nemješljiva, a među tim čimbenicima su struktura ili polarnost komponentata, omjer faza u mješavini, udio kristalne faze te molekularna masa komponentata. Što su komponente mješavine sličnije u strukturi, to će lakše tvoriti mješljivu mješavinu. Niža molekularna masa pojedinih komponentata mješavine obično rezultira boljom mješljivošću.<sup>24</sup> Također, polimeri koji imaju slične molekularne mase često tvore mješljive mješavine u usporedbi s polimerima koji se značajno razlikuju u svojim molekularnim masama. Omjer pojedinih komponentata mješavine ima iznimno važnu ulogu prilikom pripreme polimerne mješavine, jer utječe na njezinu stabilnost i svojstva. Postoje situacije u kojima se dva polimera neće miješati kada se pripremaju u jednakim omjerima, ali će postati mješljivi

kada se manja količina jednog polimera pomiješa s drugim. Ovaj fenomen ilustrira važnost omjera komponenata i njihove interakcije u polimernim mješavinama. Dodavanjem manje količine jednog polimera može se promijeniti ravnoteža međumolekulskih sila i poboljšati mješljivost između njih, što može rezultirati željenim svojstvima mješavine.<sup>25</sup> Mješljivost polimernih mješavina se određuje na temelju temperature staklastog prijelaza ili staklišta ( $T_g$ ). Položaj i broj staklišta pružaju informacije o vrsti polimerne mješavine. U mješljivim polimernim mješavinama obično postoji samo jedna temperatura staklastog prijelaza, koja predstavlja prosječnu vrijednost staklišta svakog pojedinog sastojka u mješavini, uzimajući u obzir i njihove udjele u smjesi. Nasuprot tome, kod nemješljivih polimernih mješavina moguće je detektirati točno onoliko temperatura staklastog prijelaza koliko ima komponenata u mješavini, i te temperature su približne vrijednosti staklišta svakog pojedinog polimera.<sup>25</sup> Kod djelomično mješljivih polimernih mješavina, također je moguće odrediti točno onoliko temperatura staklastog prijelaza koliko ima komponenata u mješavini. Međutim, vrijednosti ovih temperatura nalaze se između vrijednosti staklastih prijelaza pojedinih polimera, što odražava njihovu djelomičnu mješljivost i međudjelovanje između komponenata mješavine.<sup>25</sup>

### **1.7. Toplinska razgradnja polimernih materijala**

Razgradnja polimera obuhvaća kemijske i fizikalne promjene svojstava polimera koje se događaju zbog djelovanja vanjskih čimbenika. Neki od vanjskih čimbenika koji mogu uzrokovati razgradnju polimera uključuju kisik, vlagu, dušikove okside, sumporov dioksid, ozon, visoke temperature, mehanička naprezanja, zračenje i slične faktore.<sup>1</sup> Razgradnja polimera obuhvaća različite procese kao što su oksidacijska razgradnja, toplinska razgradnja, biorazgradnja, mehanička razgradnja i foto-katalitička razgradnja. Razgradnja polimera pri visokim temperaturama odnosi se na situacije u kojima polimer pod djelovanjem topline prolazi kroz kemijske promjene bez prisustva neke nema prisutnost drugih tvari. Ovo cijepanje kemijskih veza pod utjecajem topline rezultira prevladavanjem energije disocijacije tih veza. Polimeri su vrlo osjetljivi na toplinu zbog prisutnosti slabih kovalentnih veza koje čine njihovu strukturu.<sup>1</sup> Razgradnja polimera pod utjecajem topline može se podijeliti u tri glavne skupine. Prva skupina obuhvaća potpunu razgradnju kroz cijepanje glavnog lanca polimera. Druga skupina uključuje odvajanje bočnih skupina uz stvaranje hlapljivih produkata i karboniziranog ostatka. Treća skupina

odnosi se na umrežene polimere koji oslobađaju malu količinu hlapljivih produkata, ali stvaraju značajne količine ugljika kao proizvod razgradnje. Tijekom procesa toplinske razgradnje, događa se niz kemijskih reakcija i procesa, uključujući nasumičnu inicijaciju, depropagaciju, međumolekulni prijenos, terminalnu inicijaciju, jednomolekulnu terminaciju, terminaciju disproporcioniranjem, terminaciju rekombiniranjem i slično.<sup>1</sup> Osim toga, dodaci koji su prisutni u polimerima mogu utjecati na brzinu toplinske razgradnje mješavine, a to ovisi o kompatibilnosti i interakcijama između polimera i dodataka. Zato je ključno razumjeti strukturu i morfologiju polimera, mehanizam razgradnje, kompleksne reakcijske puteve djelovanja toplinskih stabilizatora, interakciju s punilima i drugim dodacima, kao i difuzijske procese, kako bi se mogla kontrolirati ili spriječiti toplinska razgradnja. Razumijevanje toplinske razgradnje i toplinske postojanosti ima veliku važnost, ne samo zbog primjene konačnih proizvoda već i zbog ekonomske prerade te potencijalnog recikliranja, što postaje sve češći način ponovne uporabe materijala.<sup>1</sup>

## 2. EKPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Materijali i pribor

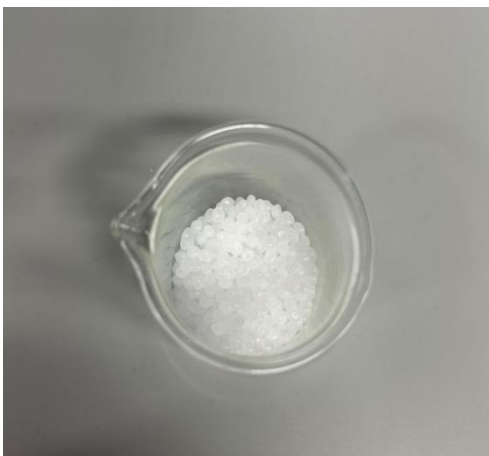
Za pripremu polimernih mješavina korišteni su:

- ✓ polilaktidna kiselina (PLA) u granulama (Nature Works Ingeo™ 3100HP, Resinex Croatia d.o.o Hrvatska)
- ✓ prah natrijevog alginata (NaAlg) raspona molekulnih masa  $M = 10\ 000 - 600\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ , Qingdao Hyzlin Biology Development Co., Ltd, Kina

Polimeri su prije upotrebe sušeni pri  $100\ ^\circ\text{C}$  u vremenskom periodu od tri sata zbog uklanjanja apsorbirane vlage iz zraka.

Potreban laboratorijski pribor i uređaji:

- analitička vaga
- posudica
- tarionik
- magnetna miješalica s grijačem
- satno stakalce
- termogravimetar TGA 8000 (Perkin-Elmer, USA)
- eksikator



**Slika 8.** Granule PLA



**Slika 9.** Prah natrijevog alginat



## 2.2. Priprava polimerne mješavine PLA/NaAlg

### 2.2.1. Predmiješanje polimera

Tijekom prerade polimernih mješavina na laboratorijskom dvopužnom ekstruderu problem je predstavljao prah NaAlg. Prilikom doziranja praha preko dobavnog lijevka u ekstruder dolazilo je do raspršenja praha u “mrtve” zone cilindra ekstrudera pri čemu konačni ekstrudirani filamenti nisu imali željeni sastav. Iz tog razloga, pripremljene su predmješavine PLA/NaAlg na način da su se u pogodnoj posudici pomoću magnetske miješalice s grijanjem zagrijavale granule PLA pri 200 °C u vremenskom periodu od 5 min uz miješanje. Dobivenoj polurastaljenoj smjesi granula PLA zatim je dodan prah NaAlg uz dodatno zagrijavanje i miješanje od 5 min. Rastaljeni dio granula zalijepio je na sebe prah NaAlg pri čemu je nastala predmješavina polimera koja je nakon hlađenja usitnjena na manje komade koji su se lakše i bez gubitaka dodavali u ekstruder, pri čemu su se ostvarili povoljniji uvjeti za pripravu željenih sastava ekstrudiranih mješavina PLA/NaAlg, tablica 1.

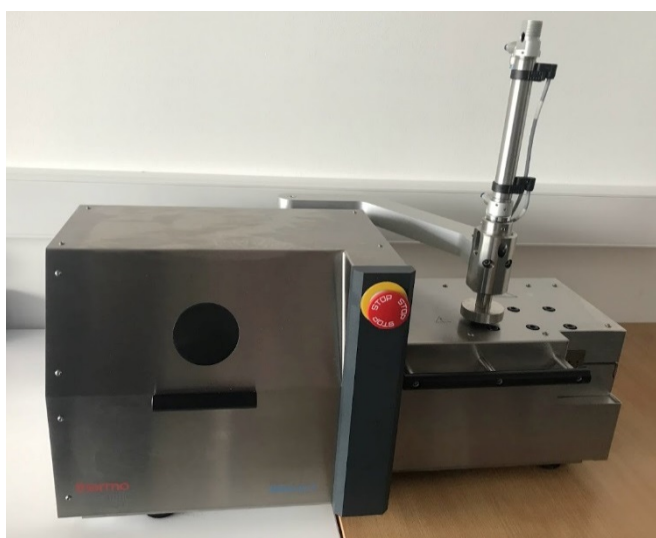
**Tablica 1.** Sastav mješavine PLA/NaAlg

Uzorak	Sastav			
	g		mas. %	
	PLA	NaAlg	PLA	NaAlg
100PLA/0NaAlg	7	0,00	100	0
98PLA/2 NaAlg	6,86	0,14	98	2
96PLA/4NaAlg	6,72	0,28	96	4
94PLA/6NaAlg	6,58	0,42	94	6
92PLA/8NaAlg	6,44	0,56	92	8
90PLA/10NaAlg	6,30	0,70	90	10

### 2.2.2. Ekstrudiranje predmiješavine

Mješavine PLA/NaAlg su pripravljene pomoću laboratorijskog dvopužnog ekstrudera HAAKE MiniLab 3 s cirkulacijskim kanalom (Thermo Scientific, SAD), kao što je prikazano na slici 10. U procesu ekstruzije ključni koraci su:

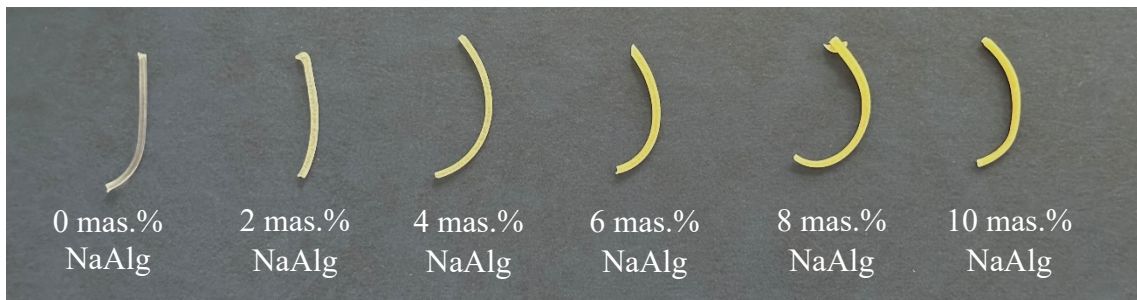
- odabir odgovarajuće temperature cilindra ekstrudera
- određivanje optimalne brzine motora, tj. brzine okretanja pužnih vijaka
- određivanje vremena doziranja materijala preko dobavnog lijevka i pneumatske ruke za doziranje



**Slika 10.** Dvopužni laboratorijski ekstruder HAAKE MiniLab 3

Odabir odgovarajuće radne temperature ekstrudera izuzetno je važan kako bi se izbjegla toplinska razgradnja polimera. Toplinska razgradnja polimera dovela bi do smanjenja molekularne mase, koja bi dovela do promjene njegovih svojstava. Učinkovita ekstruzija uz minimalan rizik od razgradnje materijala koji se ekstrudira ključna je za kvalitetan proizvodni proces. Ekstruder ima motor promjenjive brzine i regulator koji omogućuje konstantnu brzinu pri različitim opterećenjima. Radna temperatura cilindra ekstrudera iznosila je 180 °C, a brzina okretanja dvopužnih vijaka 50 o min<sup>-1</sup>. Usitnjeni komadi predmješavine PLA/NaAlg su dodani u dobavni lijevak ekstrudera i preko pneumatske ruke za doziranje dodani u cilindar ekstruder. Isti postupak je izvršen u nekoliko navrata s ukupnim vremenom doziranja od 5 min. Taljenje predmješavine se događa djelovanjem topline koja nastaje uslijed mehaničkog okretanja vijaka i zagrijavanja pomoću grijača ekstrudera. Prednost ovog ekstrudera je što ima u sebi ugrađen cirkulacijski kanal i

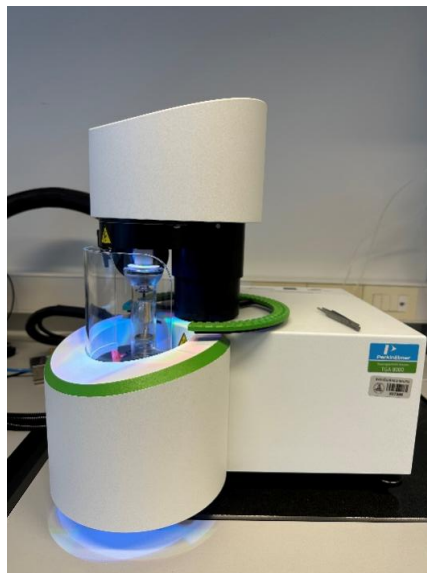
zatvorenu mlaznicu. Navedno omogućava postizanje homogene taljevine prije ispuštanja iz ekstrudera preko mlaznice. Ukupno vrijeme homogeniziranja u ekstruderu iznosilo je 5 min. Preliminarnim istraživanjem pronađeni su optimalni uvjeti za ispitivanu mješavinu. Dobiveni su filamenti mješavina PLA/NaAlg koji su upotrjebljeni za daljnju analizu, slika 11.



**Slika 11.** Ekstrudirane polimerne mješavine PLA/NaAlg

### 2.3. Neizotermna termogravimetrija

Toplinska razgradnja granula PLA, praha NaAlg i ekstrudiranih mješavina PLA/NaAlg istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom (TG) analizom, termogravimetrom TGA 8000 (Perkin-Elmer, SAD), slika 12.



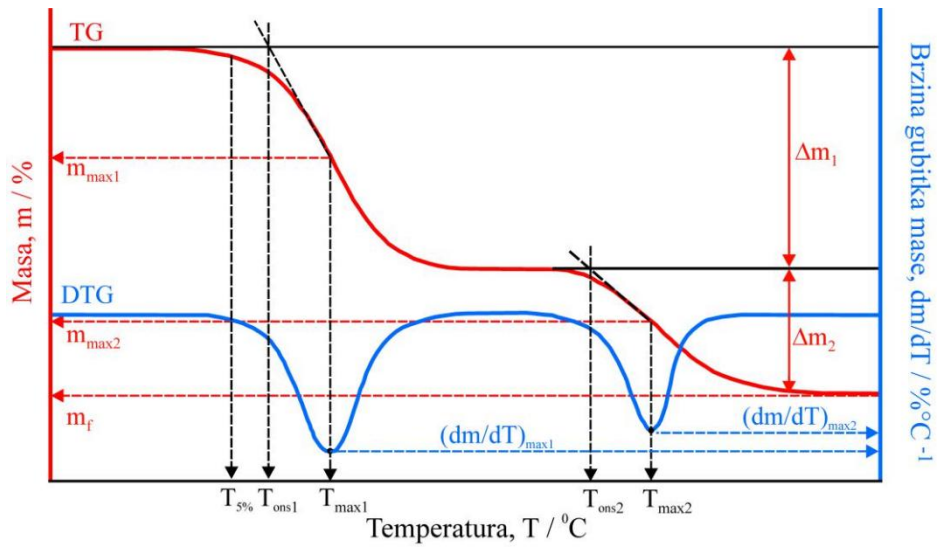
**Slika 12.** Termogravimetar TGA 8000

Masa ispitaka bila je oko 5 mg. TG analiza provedena je u temperaturnom području od 30 do 600 °C u struji dušika (protok 40 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) pri brzini zagrijavanja 10 °C min<sup>-1</sup>. Rezultati neizotermne termogravimetrijske analize su termogravimetrijska (TG) krivulja i derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG krivulja (slika 13, crvena krivulja) predstavlja promjenu mase ispitaka u ovisnosti o temperaturi, a DTG krivulja (slika 13, 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.

Temperaturne značajke koje se mogu očitati iz dobivenih krivulja su:

- 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,  $m_{\text{max}} / \text{g}$  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,  $m_f / \text{g}$  ili %.

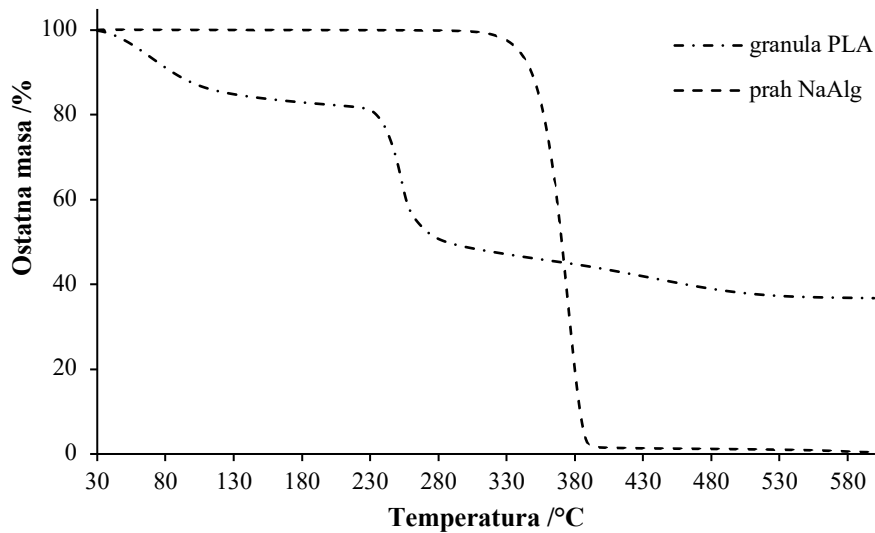
Toplinska postojanost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje,  $T_{\text{ons1}}$ .



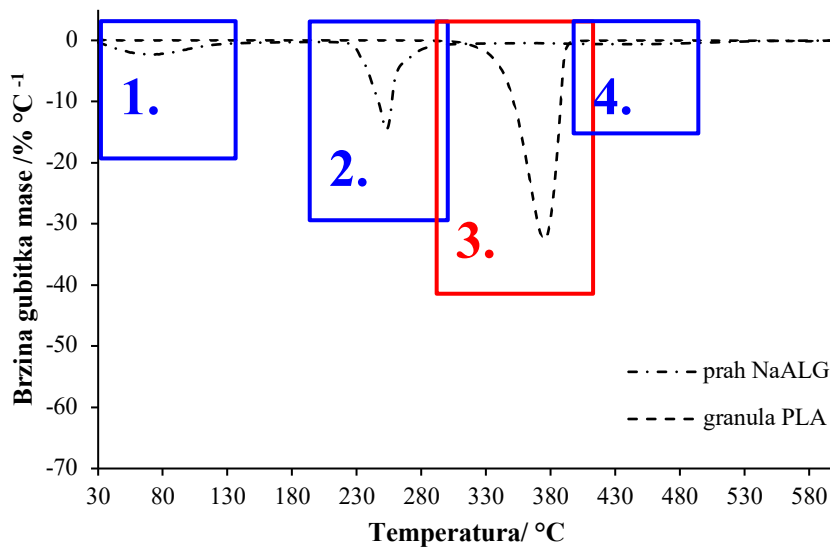
Slika 13. Rezultat TG mjerenja (TG i DTG krivulje)<sup>26</sup>

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

Poznavanje toplinske postojanosti materijala u kompleksnim sustavima poput mješavine PLA/NaAlg, kako za preradu tako i za njihovu konačnu upotrebu, je izuzetno važno. Analiza toplinske postojanosti granula PLA, praha NaAlg i ekstrudiranih mješavina PLA/NaAlg provedena je pomoću neizotermne termogravimetrije. Dobivene termogravimetrijske (TG) i derivirane termogravimetrijske (DTG) krivulje ispitaka prikazane su na slikama 14-22. Karakteristične značajke navedenih krivulja su prikazane u tablicama 2 i 3. Stupnjevi razgradnje NaAlg i PLA označeni su brojevima prema kronološkom slijedu u ispitivanom temperaturnom području.



Slika 14. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje granule PLA i praha NaAlg



Slika 15. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje granule PLA i sušenog NaAlg

Analiza granula PLA i praha NaAlg provedena je s ciljem utvrđivanja razgradnje polimera uzrokovane preradom, tj. ekstrudiranjem na 180 °C. Granula PLA podliježe razgradnji u jednom stupnju (slika 15, oznaka 3.), dok prah NaAlg prolazi kroz trostupanjski proces razgradnje (slika 15, oznake 1., 2. i 4.). Granula PLA pokazuje veću toplinsku postojanost od praha NaAlg za oko 130 °C, pri čemu se ne uzima u obzir gubitak vlage NaAlg u njegovom prvom stupnju razgradnje koji predstavlja uklanjanje apsorbirane vlage iz zraka (sušenje). PLA se gotovo potpuno razgrađuje (ostatna masa ( $m_f$ ) iznosi 0,4%) za razliku od NaAlg kod kojeg  $m_f$  iznosi 36,8%, tablica 2. Maksimalna brzina razgradnje ( $(dm/dT)_{max}$ ) PLA iznosi 32,6% °C<sup>-1</sup> i duplo je veća u usporedbi s  $(dm/dT)_{max}$  glavnog stupnja razgradnje NaAlg (oznaka 2.), tablica 2. Obzirom na tri stupnja razgradnje NaAlg nužno je ukazati na temperaturna područja svakog pojedinog stupnja. Prvi stupanj razgradnje (oznaka 1.) označava gubitak apsorbirane vlage iz zraka ( $\Delta m = 17,4\%$ ) i javlja se u temperaturnom području od 30 do 130 °C, slika 15 i tablica 2. Drugi stupanj razgradnje NaAlg (oznaka 2.) je glavni stupanj razgradnje ( $\Delta m = 37,1\%$ ) i javlja se u temperaturnom području od 230 do 300 °C, dok se u trećem stupnju razgradnje (oznaka 3.) gubi svega 8,7% početne mase ispitka u temperaturnom području od 400 do 500 °C, slika 15 i tablica 2. Za pripravu mješavina PLA/NaAlg uzet je sušeni NaAlg koji je tijekom stajanja opet apsorbirao vlagu iz zraka što samo ukazuje na njegovu veliku higroskopnost. Toplinska postojanost polimera koji su upotrijebljeni za pripravu mješavina imaju veću toplinsku postojanost od uvjeta odnosno temperature koja je upotrijebljena tijekom ekstruzije u dvopužnom ekstruderu (180 °C). Neispravni uvjeti prerade mogu narušiti strukturu upotrijebljenih polimera te narušiti njihova svojstva.

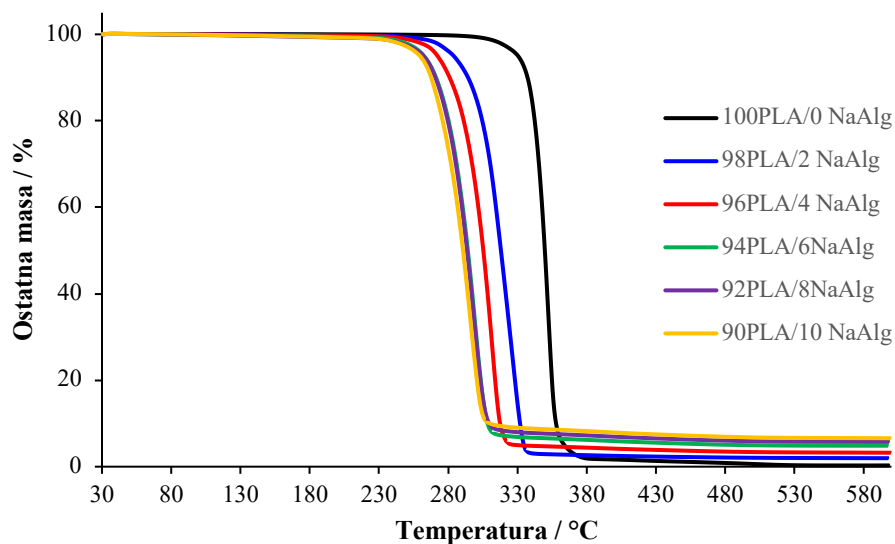
**Tablica 2.** Značajke TG i DTG krivulja granula PLA i praha NaAlg

Uzorak	Temperaturno područje	T <sub>5%</sub> /°C	T <sub>onset</sub> /°C	m <sub>onset</sub> /%	T <sub>max</sub> /°C	m <sub>max</sub> /%	(dm/dT) <sub>max</sub> /%°C <sup>-1</sup>	Δm /%	m <sub>f</sub> /%
prah NaAlg	1.	63	41	99,9	70	93,4	2,3	17,4	36,8
	2.		240	82,5	253 269*	64,4	14,6	37,1	
	4.		372	45,5	443	41,1	0,6	8,7	
granula PLA	3.	339	355	100,0	376	33,8	32,6	99,6	0,4

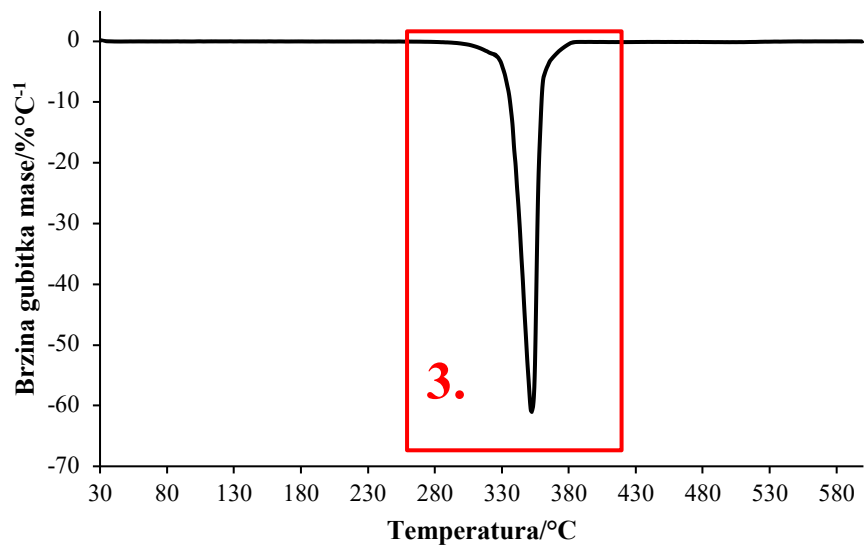
\* „ramena“ na glavnom stupnju razgradnje



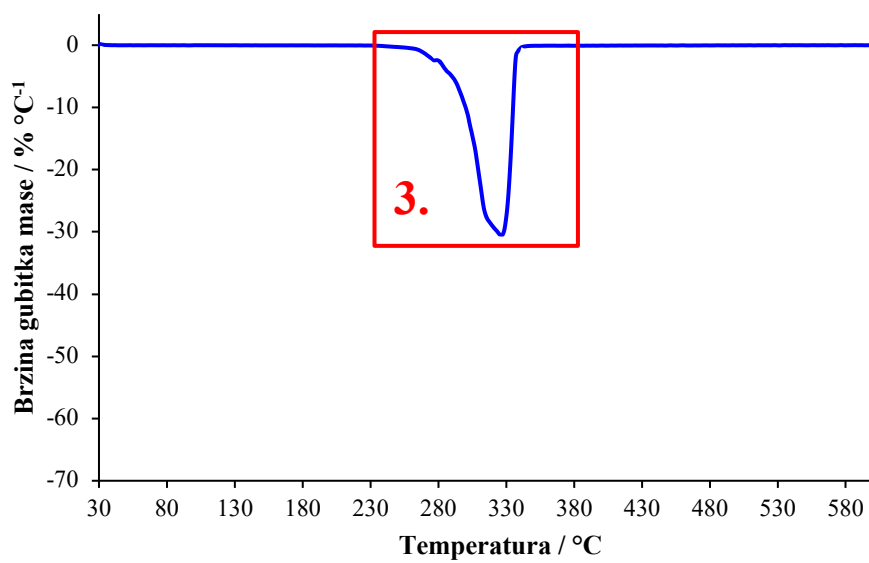
Ispitak 100PLA/0NaAlg (čisti ekstrudirani PLA) razgrađuje se u jednom stupnju razgradnje u temperaturnom području od 300 do 390 °C što se može vidjeti na slici 15. Prisutnost "ramena" (od 300 do 330 °C) kod čistog ekstrudiranog PLA može se objasniti kao rezultat procesa depolimerizacije koju katalizira preostali aluminij iz postupka polimerizacije polilaktida.<sup>27</sup> Temperatura pri kojoj gubi 5% početne mase ( $T_{5\%}$ ) iznosi 330°C, temperatura početka razgradnje ( $T_{onset}$ ) iznosi 341°C te temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max}$ ) iznosi 352 °C, tablica 3. Masa uzorka pri temperaturi početka razgradnje ( $m_{onset}$ ), masa uzorka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje ( $m_{max}$ ) i  $m_f$  iznose 100,0%, 34,1% i 0,3%. Vrijednost njegove  $(dm/dT)_{max}$  je 61,1 % °C<sup>-1</sup>. Karakteristike termogravimetrijskih (TG i DTG) krivulja za granule PLA i ekstrudirani PLA (100PLA/0NaAlg) se ipak nešto razlikuju, no provjerom rezultata drugih provedenih analiza, koje nisu sastavni dio ovog istraživanja, nije utvrđena razgradnja PLA uslijed procesa prerade. Usporedba praha NaAlg i ekstrudiranog NaAlg nije bila moguća jer se NaAlg ne tali te se stoga nije mogao samostalno ni ekstrudirati.



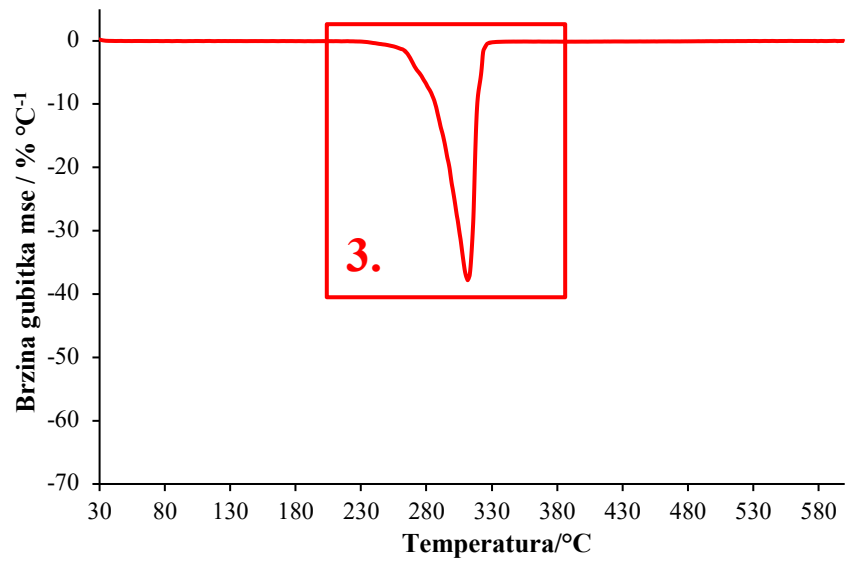
Slika 16. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje mješavina PLA/NaAlg



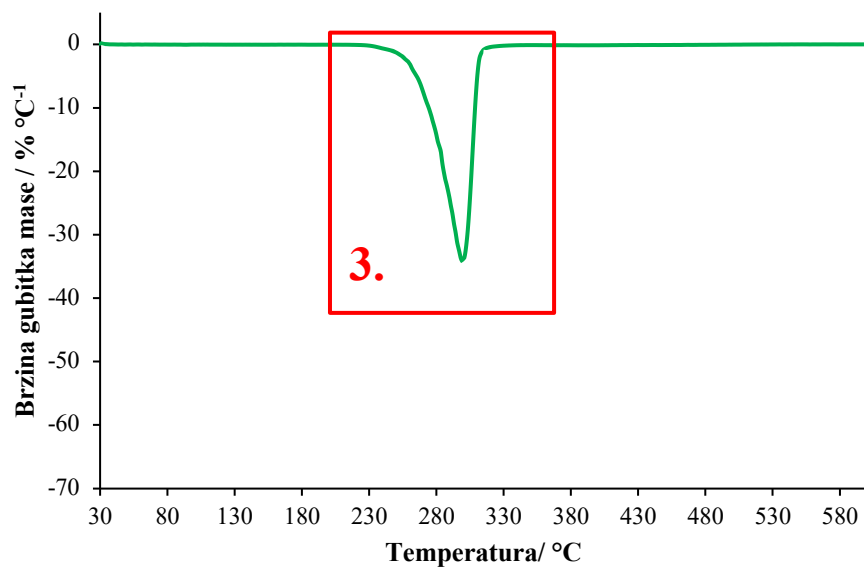
Slika 17. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 100PLA/0NaAlg



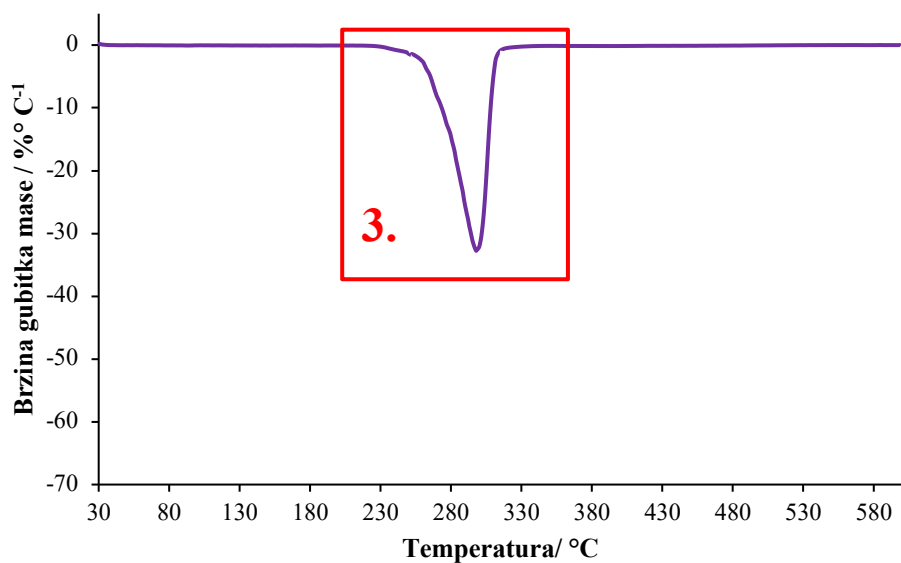
Slika 18. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 98PLA/2NaAlg



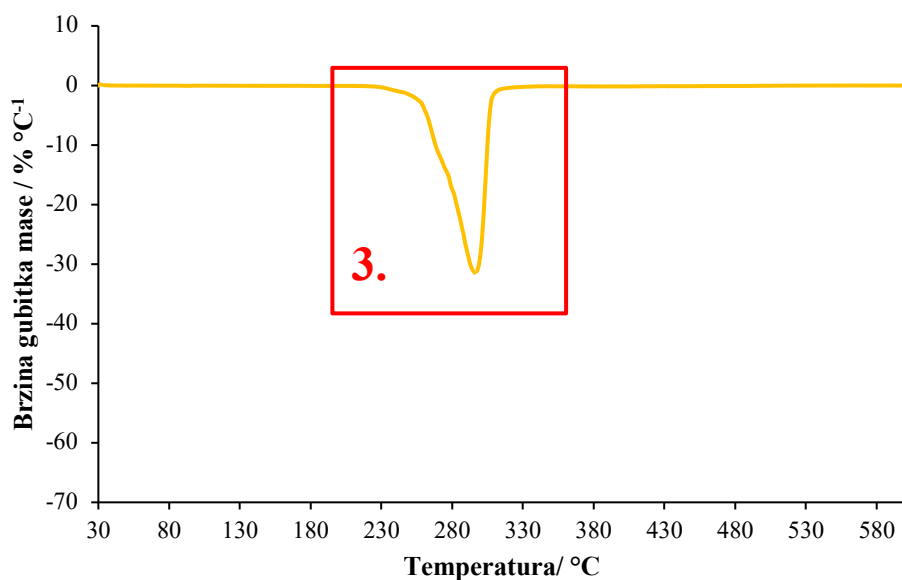
Slika 19. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 96PLA/4NaAlg



Slika 20. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 94PLA/6NaAlg



Slika 21. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 92PLA/8NaAlg



Slika 22. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje mješavine 90PLA/10NaAlg

Razgradnja mješavina PLA/NaAlg odvija se u jednom stupnju razgradnje koji se javlja u temperaturnom području razgradnje čistog PLA, što je jasno vidljivo na TG i DTG krivuljama (slike 16-22), oznaka 3. Na DTG krivuljama mješavina uočava se prisutnost blago izraženih stupnjeva razgradnje koji najvjerojatnije pripadaju NaAlg uz već

prethodno spomenutu razgradnju uslijed djelovanja zaostalog katalizatora. Međutim, zbog velikog udjela PLA u mješavinama i njegovog intenzivnog pika ovi razgradni stupnjevi se javljaju kao "ramena" na piku razgradnje PLA. Kod ispitaka 98PLA/2NaAlg i 96PLA/4NaAlg navedena ramena se nalaze u temperaturnom području od 230 do 290 °C, a kod ispitaka 94PLA/6NaAlg, 92PLA/8NaAlg i 90PLA/10NaAlg u temperaturnom području od 225-280 °C-a. U mješavinama PLA/NaAlg s dodatkom od 2 mas.% NaAlg dolazi do znatnog snižavanja  $T_{5\%}$  PLA u vrijednosti za 44 °C. Daljnjim povećanjem udjela NaAlg toplinska postojanost PLA se i dalje snižava, ali samo za oko 10 °C, pa kod ispitka 96PLA/4NaAlg iznosi 272 °C, a kod ispitka 94PLA/6NaAlg iznosi 263 °C, tablica 3. Povećanjem udjela NaAlg od 6 do 10 mas.% više ne dolazi do snižavanja toplinske postojanosti (oko 260 °C), tablica 3. Parametar  $T_{onset}$  PLA se slično mijenja kao i  $T_{5\%}$ . Dodatkom NaAlg od 2 mas.% prvo dolazi do značajnog pomaka temperature značajke prema nižim vrijednostima (za oko 40 °C), a zatim s daljnjim povećanjem udjela NaAlg od 4 i 6 mas.% se nastavlja snižavati po 10 °C do 280 °C. Udjeli NaAlg od 8 i 10 mas.% nisu značajno dodatno promijenili  $T_{onset}$  te kod navedenih ispitaka iznosi 278 i 273 °C. Parametar  $T_{max}$  PLA također pokazuje isti trend promjene s dodatkom i povećanjem udjela NaAlg u mješavini. Kod ispitka 100PLA/0NaAlg iznosi 352 °C, a kod ispitaka 98PLA/2NaAlg, 96PLA/4NaAlg, 94PLA/6NaAlg, 92PLA/8NaAlg i 90PLA/10NaAlg iznosi 352, 326, 312, 300, 298 i 296 °C, tablica 3. Najmanji udio NaAlg ima najveći utjecaj na promjenu toplinske postojanosti PLA. Prema literaturnim podacima analiza toplinskih svojstava biorazgradljivih mješavina PLA i termoplastičnog škroba (TPS) utvrdilo se kako povećanjem udjela TPS u mješavinama ne dolazi do značajnog utjecaja na toplinsku stabilnost PLA, što je vidljivo iz vrlo malih promjena u vrijednostima  $T_{onset}$  mješavina PLA/TSP u usporedbi s čistim PLA. Također je vidljivo da su temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje PLA u mješavinama pri višim vrijednostima u usporedbi s čistim PLA, što ukazuje na kompleksniju prirodu TPS-a unutar mješavine, njegovu sposobnost ostvarivanja interakcija s matricom PLA, što pridonosi mješljivosti PLA i TPS-a.<sup>28</sup> Parametar  $m_{onset}$  kod svih ispitaka iznosi 100% dok se  $m_{max}$  nalazi u rasponu od 27,7 do 35,4%. Značajna promjena koja se javlja dodatkom i povećanjem udjela NaAlg u mješavini je promjena  $(dm/dT)_{max}$ . Čisti PLA pokazuje veliku maksimalnu brzinu razgradnje (61,1 % °C<sup>-1</sup>) koja se dodatkom svega 2 mas.% NaAlg smanji za 50% svoje vrijednosti. Daljnjim povećanjem udjela do 10 mas.% nalazi se u rasponu od 30,6 do 37,8 % °C<sup>-1</sup>, tablica 3. Analizom  $\Delta m$  i  $m_f$  jasno se uočava snižavanje  $\Delta m$  od 99,7 do 93,4% te povećavanje  $m_f$  od 0,3 do 6,6% što je u skladu s povećanjem udjela NaAlg koji svojim

prisustvom u mješavini doprinosi povećanju ostatne mase za oko 1% sa svakim povećanjem udjela NaAlg. U literaturi su dostupni podaci TG analiza NaAlg kod kojih udio  $m_f$ , do temperature razgradnje od 500 °C, iznosi oko 40% zbog stvaranja natrijevog karbonata tijekom procesa razgradnje.<sup>29</sup> Navedeno je potvrda kvalitetno pripremljenih homogenih mješavina optimiziranim postupkom predmiješanjem i ekstrudiranja. Razgradnja ekstrudiranih mješavina PLA/NaAlg događa se pri nižim temperaturama u usporedbi s ekstrudiranim čistim PLA. Pripravljene mješavine i dalje imaju dobru toplinsku postojanost samo ih je važno usmjeriti u područje primjene gdje nije važna značajnija toplinska postojanost. Ekonomičnost toplinske uporabe proizvoda izrađenih od ovih mješavina trebala bi se dodatno istražiti obzirom da se razgradnja istovremeno i usporava, čime se produljuje i vrijeme uporabe, a sve to pod djelovanjem samo 2 mas.% NaAlg.

**Tablica 3.** Značajke TG i DTG krivulja ekstrudiranih mješavina PLA/NaAlg

Uzorak	Temperaturno područje	T <sub>5%</sub> /°C	T <sub>onset</sub> /°C	m <sub>onset</sub> /%	T <sub>max</sub> /°C	m <sub>max</sub> /%	(dm/dT) <sub>max</sub> /%°C <sup>-1</sup>	Δm /%	m <sub>f</sub> /%
100PLA/0NaAlg	3.	330	341	100,0	352 323*	34,1	61,1	99,7	0,3
98PLA/2NaAlg	3.	284	302	100,0	278* 316* 326	25,9	30,6	98,1	2,0
96PLA/4NaAlg	3.	272	292	100,5	312 244* 261* 272*	27,7	37,8	96,8	3,2
94PLA/6NaAlg	3.	263	280	99,8	300 247* 263*	32,7	34,2	95,2	4,9
92PLA/8NaAlg	3.	262	278	100,0	298 240* 251* 263*	35,4	32,8	94,3	5,7
90PLA/10NaAlg	3.	260	273	100,0	296 237* 241* 256*	33,2	31,5	93,4	6,6

\* „ramena“ na glavnom stupnju razgradnje

## 4. ZAKLJUČAK

- Predmješavine koje sadrže do 4 mas.% NaAlg lakše su se pripravljale od predmješavina s većim udjelom NaAlg, a pokazivale su i bolja preradbena svojstva na ekstruderu.
- TG analiza potvrdila je optimalan odabir parametara predmiješanja i ekstruzije što je rezultiralo kvalitetnim homogenim materijalom.
- TG analizom ekstrudiranih mješavina PLA/NaAlg potvrđena je razgradnja mješavina u jednom stupnju razgradnje što odgovara razgradnji čistog PLA.
- Mješavine PLA/NaAlg imaju lošiju toplinsku postojanost od ekstrudiranog PLA, ali i dalje dovoljno visoku za različita područja primjene.
- Najmanji udio NaAlg (2 mas.%) pokazuje najveći utjecaj na toplinsku postojanost PLA.
- Ekonomičnost toplinske uporabe proizvoda izrađenih od ovih mješavina je potrebno dodatno istražiti jer se razgradnja ovih materijala istovremeno i usporeva.



## 5. KRATICE I SIMBOLI

PLA - polilaktidna kiselina

NaAlg - natrijev alginat

$T_{\text{onset}}$  - temperatura početka razgradnje, °C

$m_{\text{onset}}$  - masa ispitka pri temperaturi početka razgradnje, g / %

$T_{5\%}$  - temperatura pri kojoj ispitak izgubi 5% početne mase, °C

$T_{\text{max}}$  - temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, °C

$m_{\text{max}}$  - masa ispitka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje, g / %

$(dm/dT)_{\text{max}}$  - maksimalna brzina razgradnje, % °C<sup>-1</sup>

$\Delta m$  - gubitak mase u nekom razgradnom stupnju, g / %

$m_f$  - ostatna masa ispitka, g / %.

## 6. LITERATURA

1. *S. Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2012 str. 1 - 17, 39 – 40
2. *L. Ren*, Production of Alginate Beads, Carroll Industries LTD., New Zealand, Auckland, 2008, str. 1-10.
3. *B. Andričić*, Polimerni Materijali, skripta za predavanje u PDF obliku, kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2019. str 4,8
4. *Y. Gnanou, M. Fontanille*, Organic and Physical Chemistry of Polymers, Wiley institute, US, 2008. str. 1-12
5. *M. Erceg*, Procesi polimerizacije, Predavanja u PDF obliku, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
6. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997. str. 1-352
- 7.URL:<https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2017-Plastics-the-facts.pdf> (15.06.2023)
- 8.URL:[https://sh.wikipedia.org/wiki/Polietilen#/media/Datoteka:Plastic\\_objects.jpg](https://sh.wikipedia.org/wiki/Polietilen#/media/Datoteka:Plastic_objects.jpg) (20.06.2023)
- 9.URL:<https://www.mediva.hr/hr/prodajni-program/potrosni-materijal/transfuzijski-i-laboratorijski/krvne-vre%C4%87ice> (20.06.2023)
- 10.URL:[https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/DiMP\\_2\\_predavanje\\_2016\\_2017\\_ljetni\\_sem%5B1%5D.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/DiMP_2_predavanje_2016_2017_ljetni_sem%5B1%5D.pdf) (24.06.2023)
11. *B. Ghanbarzadeh i H. Almasi*, Biodegradable Polymersu "Biodegradation - Life of Science", Interscience Publ.,New York, 2013, str.52,53
12. URL:<https://zir.nsk.hr/islandora/object/fkit:126/preview> (01.08.2023)
13. *A. Södergard, M. Stolt*, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, Progress in Polymer Science. 27 (2002) 1123-1163.
14. *I. Tokić, G. Fruk, T. Jermić*,: „Biorazgradiva ambalaža za čuvanje voća i drugih hortikulturnih proizvoda: materijali, svojstva i učinak na kakvoću“, Journal of Central European Agriculture, 2011., str 2,3
- 15.URL:<https://bioplasticsnews.com/2019/09/13/new-pla-granules-goodfellow> (03.08.2023)
16. URL:[https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid) (03.08.2023)
17. *A. Kazalac*, Utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polilaktida, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2015, str. 3 – 13

18. *I. Zvonar*, Utjecaj ugljikovih punila na toplinska svojstva polilaktida pri simuliranim uvjetima prerade, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2019.
19. *I.S. Ristić., Lj.B. Nikolić, S.M Cakić, B.M Pilić, R.Ž Radičević:* „Polilaktid: dostignuća i perspektive“, *Savremene tehnologije*, No. 1, 2012. ,2158-2167
20. Grupa autora, *Biomaterijali*. 1. izdanje, Beograd, Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, 2010.
21. URL:<https://www.klarent.se/en/surgical/sutures/surgicryl-910-ep-40-19mm-38-cutting-75-cm-resorbable-12st.html> (05.08.2023)
22. *B. Andričić*, *Prirodni polimerni materijali*, sveučilišni priručnik, Split, 2009.
23. *I. Donati i S. Paoletti*, *Material properties of alginates*, Rehm BHA, Springer, London, 2009.
24. *E. Govorčin Bajsić* , *Polimerne mješavine*, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012
25. *O.G Shonaike , P.G. Simon*, *Polymer blends and alloys*, Marcel Dekker, New York, 1999.
26. URL:[https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/2.\\_predavanje%5B3%5D.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/2._predavanje%5B3%5D.pdf) (07.08.2023)
27. *Y. Aoyagi, K. Yamashita, Y. Doi*, Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly[(S)-lactide] *Polym. Degrad. Stabil.* 76 2002 53-59.
28. *J. P. Soares, J. E. Santos, G. O. Chierice, E. T. G. Cavalheiro*, Thermal behaviour of alginic acid and its sodium salt, *Ecl. Quím* 29 2004 53-56.Y
29. *V. Ocelić Bulatović, E. Govorčin Bajsić, D. Kučić Grgić, A. Jozinović*, *Toplinska svojstva biorazgradljivih mješavina PLA/TPS*, *Kem. Ind.* 67 (13) (2018), P36-P37