

# Svojstva poli(L-laktidnih) kompozita s različitim udjelom površinski modificiranog magnezijeva hidroksida

---

Prnjak, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*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:167:533443>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-23**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**SVOJSTVA POLI(L-LAKTIDNIH) KOMPOZITA S RAZLIČITIM  
UDJELOM POVRŠINSKI MODIFICIRANOG MAGNEZIJEVA  
HIDROKSIDA  
ZAVRŠNI RAD**

**PETRA PRNJAK**

**Matični broj: 805**

**Split, lipanj 2018.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA**  
**SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**SVOJSTVA POLI(L-LAKTIDNIH) KOMPOZITA S RAZLIČITIM  
UDJELOM POVRŠINSKI MODIFICIRANOG MAGNEZIJEVA  
HIDROKSIDA**  
**ZAVRŠNI RAD**

**PETRA PRNJAK**

**Matični broj: 805**

**Split, lipanj 2018.**

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

**PROPERTIES OF POLY(L-LACTIC) COMPOSITES WITH  
DIFFERENT AMOUNT OF SURFACE MODIFIED MAGNESIUM  
HYDROXIDE**

**BACHELOR THESIS**

**PETRA PRNJAK**

**Parent number: 805**

**Split, June 2018**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada prihvaćena je 30.11. 2016. na 21. sjednici Fakultetskog vijeća.

Mentor: prof. dr. sc. Branka Andričić

Pomoć pri izradbi: Irena Krešić, dipl. inž.

**SVOJSTVA POLI(L-LAKTIDNIH) KOMPOZITA S RAZLIČITIM UDJELOM POVRŠINSKI  
MODIFICIRANOG MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA  
PETRA PRNJAK, 805**

**Sažetak:** U ovom radu istraživana je utjecaj dodatka magnezijeva hidroksida  $Mg(OH)_2$  na kristalnost i toplinske prijelaze (staklišta, tališta) poli(L-laktida) (PLLA). Magnezijev hidroksid je prethodno modificiran stearinskom kiselinom (udio stearinske kiseline 4, 6, 8%). Uzorci PLLA/ $Mg(OH)_2$  masenih omjera 90/10, 85/15 i 80/20 pripremljeni su suhim miješanjem, a zatim ekstrudiranjem. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije određeni su toplinski prijelazi (staklišta, tališta), a temeljem entalpije taljenja izračunata je kristalnost PLLA. Utvrđeno je da dodatak  $Mg(OH)_2$  uzrokuje porast staklišta PLLA, ali taj porast ne ovisi o udjelu  $Mg(OH)_2$  i njegovoj površinskoj modifikaciji stearinskom kiselinom. Zbog porasta staklišta PLLA smanjuje se gibljivost segmenata makromolekula te se time otežava kristalizacija. Ovim mjerenjem je utvrđeno da PLLA kompoziti koji imaju veći udjel  $Mg(OH)_2$  imaju manji stupanj kristalnosti. Izvorni PLLA ima talište koje karakterizira jedan pik, dok PLLA u kompozitu ima dva pika taljenja.

**Ključne riječi:** PLLA, polimerni kompoziti, magnezijev hidroksid, DSC

**Rad sadrži:** 35stranica, 24 slika, 5 tablica, 32 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Pero Dabić - predsjednik
2. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - član
3. Prof. dr. sc. Branka Andričić - mentor

**Datum obrane:** 28.06.2018.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku (pdf formatu) pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.**

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology**

**Study:** Undergraduate study of Chemical Technology, orientation Chemical Engineering

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved on October 30, 2016 on Faculty Council session no. 21

**Mentor:** Branka Andričić, PhD, full professor

**Technical assistance:** Irena Krešić, dipl. ing.

### PROPERTIES OF POLY(L-LACTIC) COMPOSITES WITH DIFFERENT AMOUNT OF SURFACE MODIFIED MAGNESIUM HYDROXIDE

**Petra Prnjak, 805**

**Abstract:** In this thesis the influence of adding magnesium hydroxide  $Mg(OH)_2$  to the poly (L-lactide) (PLLA) thermal transitions (glass transition,  $T_g$  and melting temperature,  $T_m$ ) was investigated. Magnesium hydroxide was previously modified with stearic acid (the fraction of stearic acid was 4, 6, 8 %). Samples of PLLA/ $Mg(OH)_2$  with mass fraction 90/10, 85/15 and 80/20 were prepared by dry mixing and then by extrusion. Using differential scanning calorimetry, the glass transition and melting point temperatures as well as the PLLA crystallinity were determined. It was found that the addition of  $Mg(OH)_2$  causes an increase in PLLA  $T_g$ , but this increase does not depend on the fraction of  $Mg(OH)_2$  and its surface modification with stearic acid. Due to the increase of  $T_g$ , the macromolecular motions are reduced, making it more difficult to crystallize. By this measurement, it was found that PLLA in composites having a higher content of  $Mg(OH)_2$  have a lower degree of crystallinity. The original PLLA has a melting point characterized by one peak, while the PLLA in the composite has two melting peaks.

**Keywords:** PLLA, polymer composites, magnesium hydroxide, DSC

**Thesis contains:** 35 pages, 24 figures, 5 tables, 32 references

**Original language:** Croatian

Defence committee:

- |                                                  |              |
|--------------------------------------------------|--------------|
| 1. Pero Dabić - PhD, full prof.                  | chair person |
| 2. Nataša Stipanelov Vrandečić - PhD, full prof. | member       |
| 3. Branka Andričić - PhD, full prof.             | supervisor   |

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis deposited in library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.**

*Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Branke Andričić, u razdoblju od veljače do lipnja.2017. godine*



Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Branki Andričić, na stručnoj pomoći i strpljenju prilikom izrade ovog završnog rada. Također, zahvaljujem i djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju koji su mi prilikom izrade praktičnog dijela bili od velike pomoći.

Od srca zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su mi tijekom studiranja bili velika potpora.

## ZADATAK

1. Pripraviti PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub> kompozite s različitim udjelima površinski modificiranog Mg(OH)<sub>2</sub>.
2. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije odrediti toplinska svojstva PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub> kompozita.

## SAŽETAK

U ovom radu istraživana je utjecaj dodatka magnezijeva hidroksida  $Mg(OH)_2$  na kristalnost i toplinske prijelaze (staklišta, tališta) poli(L-laktida) (PLLA). Magnezijev hidroksid je prethodno modificiran stearinskom kiselinom (udio stearinske kiseline 4, 6, 8%). Uzorci PLLA/ $Mg(OH)_2$  masenih omjera 90/10, 85/15 i 80/20 pripremljeni su suhim miješanjem, a zatim ekstrudiranjem. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije određeni su toplinski prijelazi (staklišta, tališta), a temeljem entalpije taljenja izračunata je kristalnost PLLA. Utvrđeno je da dodatak  $Mg(OH)_2$  uzrokuje porast staklišta PLLA, ali taj porast ne ovisi o udjelu  $Mg(OH)_2$  i njegovoj površinskoj modifikaciji stearinskom kiselinom. Zbog porasta staklišta PLLA smanjuje se gibljivost segmenata makromolekula te se time otežava kristalizacija. Ovim mjerenjem je utvrđeno da PLLA kompoziti koji imaju veći udjel  $Mg(OH)_2$  imaju manji stupanj kristalnosti. Izvorni PLLA ima talište koje karakterizira jedan pik, dok PLLA u kompozitu ima dva pika taljenja.

Ključne riječi: PLLA, polimerni kompoziti, magnezijev hidroksid, DSC

## **SUMMARY**

In this thesis the influence of adding magnesium hydroxide  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  to the poly (L-lactide) (PLLA) thermal transitions (glass transition,  $T_g$  and melting temperature,  $T_m$ ) was investigated. Magnesium hydroxide was previously modified with stearic acid (the fraction of stearic acid was 4, 6, 8%). Samples of PLLA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$  with mass fraction 90/10, 85/15 and 80/20 were prepared by dry mixing and then by extrusion. Using differential scanning calorimetry, the glass transition and melting point temperatures as well as the PLLA crystallinity were determined. It was found that the addition of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  causes an increase in PLLA  $T_g$ , but this increase does not depend on the fraction of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and its surface modification with stearic acid. Due to the increase of  $T_g$ , the macromolecular motions are reduced, making it more difficult to crystallize. By this measurement, it was found that PLLA in composites having a higher content of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  have a lower degree of crystallinity. The original PLLA has a melting point characterized by one peak, while the PLLA in the composite has two melting peaks.

Keywords: PLLA, polymer composites, magnesium hydroxide, DSC

## SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. Kompozitni materijali.....	3
1.2. Punila .....	4
1.3. Polimerni kompoziti .....	6
1.4. Polilaktid ili polilaktidna kiselina.....	8
1.5. Metode karakterizacije polimernih kompozita.....	12
1.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	12
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	15
2.1. Materijali .....	15
2.2. Priprema PLLA/Mg(OH) <sub>2</sub> kompozita .....	16
2.3. Određivanje toplinskih svojstava PLLA/Mg(OH) <sub>2</sub> kompozita primjenom DSC-a.....	18
3. REZULTATI.....	20
4. RASPRAVA .....	30
5. ZAKLJUČAK .....	32
6. LITERATURA.....	33

## UVOD

Sintetički polimerni materijali obilježje su modernog doba i preduvjet brzog napretka modernih tehnologija. Riječ polimer dolazi od grčke riječi  $\mu\lambda\gamma$  (mnogo, više) i  $\epsilon\rho\zeta$  (dio) i označava kondenzirani sustav makromolekula, bilo prirodnih ili sintetskih. Prema primjenskim svojstvima polimeri se svrstavaju u više skupina i to:

- plastika ili poliplasti: plastomeri i duromeri
- gume ili elastomeri
- vlakna
- premazi, ljepila, funkcionalni polimeri (ionski izmjenjivači, modifikatori viskoznosti), membrane itd.<sup>1</sup>

Većina sintetskih polimera ne razgrađuje se djelovanjem mikroorganizama ili iz njih izoliranih enzima tj. nisu biorazgradljivi. Njihovo svojstvo bionerazgradljivosti nije nužno nedostatak kao što se često želi prikazati te ih se pokušava zamijeniti biorazgradljivim polimerima bez obzira na opravdanost. Biorazgradljivi polimeri imaju slična svojstva kao polimeri dobiveni iz petrokemikalija, nisu biorazgradljivi tijekom uporabe, ali se nakon uporabe mogu biološki razgraditi u kontroliranim uvjetima na niskomolekulske netoksične spojeve. U svijetu je do danas najveći stupanj komercijalizacije postigla proizvodnja polilaktida, biorazgradljivog polimera dobivenog iz mliječne kiseline koja se proizvodi biotehnološkim procesom iz biljaka bogatih škrobom.<sup>2</sup> Poli(L-laktid), (PLLA), jedan je od najviše istraživanih biorazgradljivih polimera, bilo kao komponenta polimernih mješavina, bilo kao komponenta kompozitnih materijala. Nedostaci PLLA su krtost, nisko staklište, ne kristalizira u potpunosti tijekom prerade i ima nizak granični indeks kisika (LOI). Sve navedeno ograničava primjenu PLLA te je neophodna njegova modifikacija različitim dodacima. Biorazgradljivost, bioresorpcija i relativno dobra mehanička svojstva osnovne su prednosti koje su osigurale primjenu PLLA, njegovih mješavina i kopolimera kao ambalažnog materijala, materijale za 3D printanje, folija u poljoprivredi, medicini (implantati, kirurški konac, sustavi za kontrolirano otpuštanje lijekova, tkivno inženjerstvo...)<sup>3</sup> Kao i većina drugih polimera ne upotrebljava se kao čisti polimerizat već u kombinaciji s različitim udjelima. Jedan od takvih dodataka je magnezijev hidroksid,  $Mg(OH)_2$ , iz različitih izvora, koji pripada skupini funkcijskih punila.

Mg(OH)<sub>2</sub> općenito, poboljšava toplinsku postojanost polimera, usporava gorenje, neutralizira mliječnu kiselinu koja nastaje razgradnjom PLLA, a ima i antibakterijska svojstva.<sup>4</sup>

U ovom radu prikazani su rezultati određivanja toplinskih svojstava poli( L- laktidnih) kompozita s površinski modificiranim Mg(OH)<sub>2</sub> kao punilom pripremljenih ekstrudiranjem.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Kompozitni materijali

Kompozitni materijali ili kompoziti su proizvedeni umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s jasnom granicom između njih. Posljedica je dobivanje materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe.

Neke od općih prednosti kompozitnih materijala pred konvencionalnim materijalima jesu sljedeće: mogućnost izrade vrlo složenih oblika, smanjenje troškova naknadne obrade dijelova, mogućnost spajanja dijelova tijekom samog postupka proizvodnje, dimenzijska stabilnost pri ekstremnim radnim uvjetima, otpornost na koroziju, dizajniranje svojstva.

Kompozitni materijali se sastoje od dvije osnovne komponente: matrice i ojačala.

Zadaća ojačala je da budu nosivi element kompozita, tj da osiguraju: visoku čvrstoću, visoki modul elastičnosti – krutost, otpornost na trošenje.

Zadaća matrica je da: drži ojačala zajedno, štiti ih od vanjskih utjecaja, ima važnu funkciju u prijenosu opterećenja na ojačalo, daje vanjsku formu kompozitu, određuje njegovo ponašanje s obzirom na djelovanje atmosfere, itd..

Svojstva kompozita ovisiti će o: svojstvima komponenti tj. matrice i ojačala, veličini, raspodijeli, volumnom udjelu i obliku ojačala te prirodi i jakosti veza među komponentama.<sup>5</sup>

S obzirom na materijal matrice kompoziti se dijele na:

- metalne - MMC
- keramičke - CMC
- polimerne – PMC.

Ojačalo može biti u obliku čestica (punilo) ili vlakna.

Treću skupinu čine strukturni kompoziti i to:

- slojeviti kompoziti – laminati
- sendvič konstrukcije.



## 1.2. Punila

Pojam punila je vrlo širok i obuhvaća veliki broj materijala. Punila se mogu definirati kao različite čvrste čestice (anorganske, organske), koje mogu biti nepravilnog, igličastog, vlaknastog ili pločastog oblika. Pigmenti i elastomerne matrice nisu uključene u ovu definiciju. Postoji značajna raznolikost u kemijskim strukturama, obliku, veličini i osnovnim svojstvima raznih anorganskih i organskih spojeva koji se koriste kao punila. Punila su obično čvrste tvari, koje se ne miješaju s matricom niti u rastaljenom niti u čvrstom stanju, već čine dispergiranu fazu u matrici kompozita. Njihova zajednička karakteristika jest da se koriste u relativno visokom udjelu (> 5% po volumenu), iako neki modifikatori površine i pomoćna sredstva omogućavaju korištenje i manjih količina s istim učinkom na svojstva.<sup>6</sup> Punila se mogu podijeliti na anorganska i organska. Punila koja nalaze široku primjenu su industrijski minerali kao talk, kalcijev karbonat, kaolin, tinjac, volastonit i barit.<sup>7</sup>

Punila se dijele prema pet osnovnih funkcija na:

- punila koja utječu na promjenu mehaničkih svojstava
- punila koja djeluju kao usporivači gorenja
- punila koja utječu na promjenu električnih i magnetskih svojstava
- punila koja utječu na promjenu površinskih svojstava
- punila koja se koriste kao pomoćna sredstva u preradi.

Dodatne funkcije mogu uključivati poboljšanje razgradljivosti, barijerna svojstva, starenje, biološke aktivnosti, apsorpciju zračenja, itd.<sup>8</sup>

Kao punilo može se upotrijebiti i  $Mg(OH)_2$  koje se ubraja u punila koja djeluju kao usporivači gorenja. Upotreba magnezijevog hidroksida kao usporivača gorenja temelji se na otpuštanju vode iz svoje strukture u požarima i tako se formira barijera za ulaz kisika potrebnog za razgradnju. Također, može apsorbirati i toplinu. Magnezijev hidroksid je prah bijele boje, koristi se u velikim količinama, obično 45-65 masenih postotaka. Ima visoku temperaturu razgradnje što mu je prednost pred ostalim anorganskim punilima. Također, jeftin je i relativno se lako može dobiti iz otopina ili iz mora, a njegove prednosti su i niska korozivnost, te mala toksičnost.<sup>9</sup>

Magnezijev hidroksid je stabilan do 300°C, no dopušteno ga je ugrađivati u polimere poput polipropilena, poliamida, poliketona, zatim u određene elastomere, gdje u osnovi povećava toplinsku postojanost. Toplinski kapacitet magnezijevog hidroksida i posebno

jaka endotermna svojstva mogu utjecati na dovođenje topline koju zahtijeva razgradnja polimera i oslobađanje gorive hlapljive tvari. On također može smanjiti brzinu gorenja mase smanjujući brzinu prijenosa topline od plamena do temeljne matrice, uzrokujući gašenje plamena zbog nedostatka goriva. Magnezijev hidroksid kao usporivač gorenja koristi se u različitim omjerima i varijantama (različiti oblik čestica npr.).<sup>10</sup>

Kao punilo, magnezijev hidroksid može se koristiti u različitim vrstama polimernih materijala, baš zbog pristupačnosti, cijene i modifikacije svojstava. U biopolimernim materijalima ima značajnu ulogu jer utječe na stupanj i ponašanje pri biorazgradnji, neutralizirajući pH u polimeru koji raspadom oslobađa kiselinu. Možemo pretpostaviti da će povećanjem udjela  $Mg(OH)_2$  u polimeru biti izraženije njegovo djelovanje kao umrežavala, te zbog toga ima jači utjecaj na samu razgradnju polimera.<sup>9</sup>

Magnezijev hidroksid ( $Mg(OH)_2$ , mineral brucit) se dobiva žarenjem magnezijevog karbonata na oko  $800^\circ C$  i naknadnom hidratacijom  $MgO$  ili postupkom dobivanja magnezija iz morske vode. Proces dobivanja magnezija iz morske vode uključuje taloženje magnezijeva hidroksida,  $Mg(OH)_2$ , koji nastaje reakcijom magnezijevih soli,  $MgCl_2$  i  $MgSO_4$ , prisutnih u morskoj vodi s odgovarajućim baznim reagensom (kalcinirani dolomit ili kalcinirano vapno u obliku otopine ili mulja). Dakle, magnezij otopljen u obliku magnezijeva klorida i magnezijeva sulfata izdvaja se taloženjem netopljivog magnezijeva hidroksida, postupcima koji su u svijetu razvijeni već preko 50 godina u industrijskim mjerilima. Osnovne sirovine za ovu tehnologiju čine more i taložni reagens (vapno iz vapnenca ili pak dolomitno vapno). Morska se voda ekonomično može upotrijebiti za dobivanje magnezijeva hidroksida u koliko sadrži najmanje 0,13 mas. % magnezija. Taj je zahtjev ispunjen na brojnim lokalitetima svjetskih mora i oceana. Obzirom da nečistoće, sadržane u morskoj vodi i taložnom sredstvu, tijekom reakcije taloženja dospijevaju u talog magnezijeva hidroksida, čistoći taloga potrebno je posvetiti posebnu pozornost. Učinak vapna (vapnenca ili iz dolomita) na onečišćenje taloga magnezijeva hidroksida ovisi o kemijskom kvalitetu vapna (prisutnost netopljivih ili teško topljivih kalcijevih soli).

Tehnološki proces dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode može se podijeliti na nekoliko uzastopnih faza:

- predobrada morske vode
- taloženje magnezijeva hidroksida

- sedimentacija magnezijeva hidroksida
- neutralizacija otpadne morske vode
- ispiranje i filtracija taloga magnezijeva hidroksida
- obrada magnezijeva hidroksida nakon filtracije.<sup>11</sup>

### **1.3. Polimerni kompoziti**

Polimernim kompozitnim tvorevinama, skraćeno polimernim kompozitima, nazivaju se proizvodi definiranoga geometrijskog oblika, načinjeni od najmanje dvije tvari, polimerne matrice i tvari koja u pravilu povisuje čvrstoću i krutost tvorevine. Polimerni kompoziti su najraširenija vrsta kompozita. Sastoje se od polimerne matrice i punila i/ili ojačala. Polimerne matrice mogu biti napravljene na temelju duromernih smola (npr. epoksidne, ili nezasićene smole), kaučukovih smjesa te plastomera.<sup>12</sup>

Svojstva određenog polimernog materijala je moguće modificirati dodavanjem dodataka i/ili drugog polimera kroz miješanje ili kopolimerizaciju, ali i uvjetima sinteze i prerade. Treba naglasiti da je svaki tehnički polimerni materijal modificiran, jer se uvijek čistom polimeru dodaju određeni dodatci kako bi se dobio tehnički upotrebljiv polimerni materijal. U pravilu modificiranjem jednog svojstva mijenjaju se i ostala svojstva zbog promjene u strukturi i sastavu materijala, a svojstva materijala su direktno ovisna o tim čimbenicima. Zbog toga se prilikom modifikacije materijala uvijek teži ostvarivanju optimalne kombinacije svojstva, a ne samo jednog zasebnog svojstva, koje materijal mora zadovoljiti da bi što bolje ispunjavao svoju funkciju.<sup>13</sup>

Svojstva polimernih kompozita ovise o svojstvima vlakna ili punila, svojstvima smole, volumnom udjelu vlakana/punila, te geometriji i orijentaciji vlakana u kompozitu. Prednosti kompozitnih polimernih materijala u odnosu na druge konstrukcijske materijale su: povoljne vrijednosti specifične čvrstoće i specifične krutosti, mala gustoća, dobra kemijska postojanost, dobro prigušenje vibracija, relativno laka i ne suviše skupa proizvodnja konstrukcijskih dijelova. Naravno postoje i nedostaci, a to su: krutost (nedeformabilnost), mogućnost raslojavanja i mrvljenja, anizotropnost svojstava, skupe komponente. Kemijski sastav polimerne matrice bitno određuje svojstva polimernih kompozita. U primjeni prevladavaju duromerne matrice, prvenstveno one poliesterskog i epoksidnog tipa. Različiti tipovi poliesterske matrice uz isto ojačalo mogu pokazati različita svojstva. Zbog heterogene strukture polimernih

kompozita sposobnost povezivanja matrica i ojačala bitno utječe na svojstva što znači da je za homogenizaciju kompozita važna kompatibilnost matrice i ojačala.<sup>14</sup>

Kako bi poboljšali kompatibilnost između ojačala/punila i polimerne matrice i kako bi se ostvarila bolja adhezija među fazama, površina punila obrađuje se različitim sredstvima, tzv. modifikatorima.

Modifikatori se dijele na one koji se kemijski vežu na punilo i oni koji se ne vežu. Ta podjela je bazirana na različitim kemijskim strukturama i može biti varljiva. Zato se dijele prema kemijskom tipu i to na:

1. karboksilne kiseline i srodni spojevi
2. alkilorganofosfati
3. alkilborati
4. alkilsulfonati
5. funkcionalizirani polimeri
6. amini i njihovi derivati.<sup>4</sup>

Zbog velikih razlika u polarnosti između organskog polimernog kompozita i anorganskog punila ne postiže se optimalna adhezija između komponenti. S toga se punila često modificiraju organskim spojevima kako bi se ostvarila bolja adhezija i poboljšala svojstva polimernog kompozita. U ovom slučaju se  $Mg(OH)_2$  modificirao sa stearinskom kiselinom.<sup>4</sup>

Polimerni materijali se dijele u tri velike skupine: duromeri, elastomeri i plastomeri. Kao materijali matrice, najviše se koriste duromeri i plastomeri. Duromeri pri zagrijavanju stvaraju ireverzibilne kemijske veze među polimernim lancima koji su međusobno snažno umreženi. Pri ponovnom zagrijavanju, oni ne mijenjaju stanje, već ostaju kruti sve dok se pod djelovanjem visoke temperature potpuno ne razgrade. Ovo ukazuje i na velik problem pri njihovoj primjeni, nije ih moguće reciklirati mekšanjem matrice, već samo mehanički usitniti čime se dobivaju sitne granule koje u sebi sadrže i vlakna i matricu. Za razliku od njih, plastomeri imaju svojstvo da se pri hlađenju stvrdnjavaju, ali pri ponovnom zagrijavanju mekšaju, te ih je moguće ponovno oblikovati. Ovo omogućuje popravljavanje dijelova koji su izrađeni od ovih kompozita, kao i njihovo djelomično recikliranje. Nadalje, kod plastomera je moguća određena kristalichnost, dok su duromeri isključivo amorfni. Duromeri su polimeri koji se najčešće koriste u proizvodnji kompozita zbog relativno niske cijene, niskih proizvodnih

temperatura, niske viskoznosti pri proizvodnji te dobrog kvašenja vlakna. Duromeri dobro reagiraju (ostvaruju dobru adheziju) s većinom vrsta vlakana. Budući da pri proizvodnji prolaze kroz period vrlo niske viskoznosti, to im omogućava vrlo široke tehnike proizvodnje.<sup>15</sup>

#### **1.4. Polilaktid ili polilaktidna kiselina**

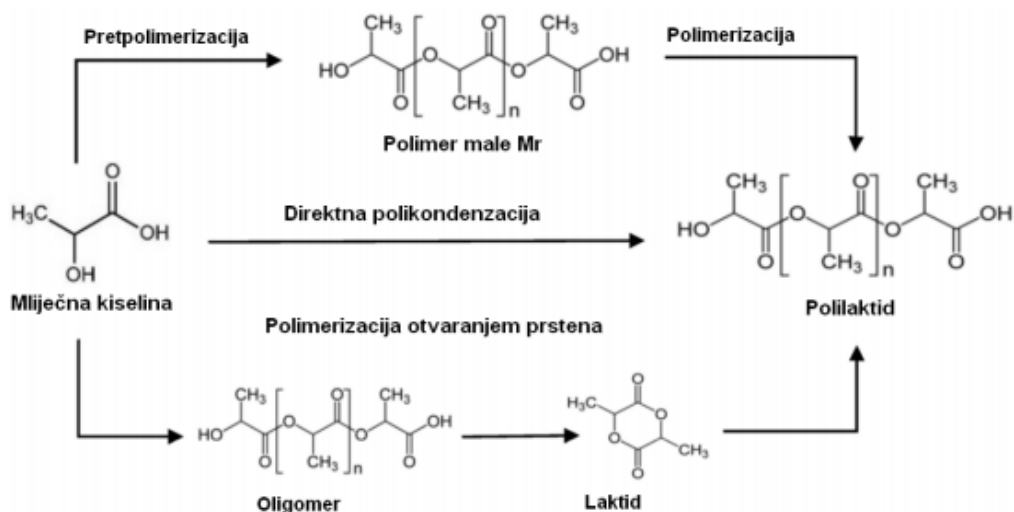
Linearni dimerlaktidne kiseline (2-hidroksipropan-kiselina) prvi je otkrio Pelouze 1845., a kasnije je Nef (1914.) potvrdio prisutnost oligomera laktidne kiseline. Carothers je 1932. predložio postupak dvostupanjske polimerizacije uporabom cikličkog dimerlaktidne kiseline za sintezu PLLA-a, koju je kasnije razvio Lowe.<sup>16</sup> Tijekom proteklih desetljeća polilaktid ili polilaktidna kiselina i njihovi kopolimeri postajali su sve interesantniji radi mogućnosti njihove uporabe u medicini, farmaciji, za izradu ambalaže itd.

Osnovna svojstva polilaktida su:

- proizvodnja iz obnovljivih sirovina bogatih šećerima i škrobom (kukuruz, šećerna repa, pšenica, krumpir itd.)
- mehanička svojstva mogu se usporediti s onima komercijalnih polimera kao što su polietilen, polipropilen i polistiren
- razgradljivost u ljudskom tijelu i u okolišu
- vrlo niska toksičnost produkata razgradnje.<sup>17</sup>

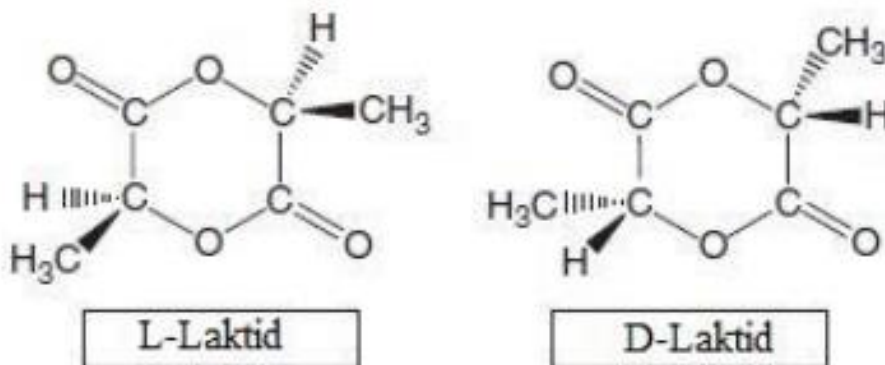
Osim navedenih sirovina za proizvodnju PLLA-a može se upotrijebiti i otpad nakon prerade poljoprivrednih proizvoda (melasa, sirutka, ostatci pri preradi voća i povrća itd.). Važno je napomenuti kako se u proizvodnji PLLA-a troše fosilne sirovine, ali su potrebne količine od 30 do 50% manje nego za široko primjenjive polimere, što pak smanjuje emisiju CO<sub>2</sub> za 50-70%.<sup>18</sup>

PLLA je alifatski termoplastični poliester, koji se može sintetizirati polikondenzacijom iz laktidne (mliječne) kiseline ili polimerizacijom uz otvaranje prstena laktida.<sup>15</sup> Slika 1.1. prikazuje shemu proizvodnje PLLA.



Slika 1.1. Shema proizvodnja PLLA-a

Laktidna kiselina je optički aktivan spoj koji ima L- i D- enantiomerni oblik (slika 1.2.).<sup>19</sup> Može se sintetizirati bakterijskom fermentacijom tvari kao što su šećeri ili škrob.



Slika 1.2. Struktura L- i D- enantiomernog oblika laktida<sup>1</sup>

Polilaktidna kiselina uglavnom se dobiva polikondenzacijom iz laktidnih kiselina čime nastaju polimeri male molekularne mase. Polilaktidi se proizvode polimerizacijom uz otvaranje prstena cikličkog dimeralaktidnih kiselina. U ovom postupku proizvodnje potrebna je dimerizacija laktidne kiseline što povisuje cijenu proizvodnje polimera, ali se proizvodnja lakše kontrolira. Polimerizacija se odvija pri nižoj temperaturi (<130°C) i nastaju polimeri velike molekularne mase.<sup>18</sup>

Katalizatori ovih polimerizacija su organometalni spojevi koji mogu biti: Lewisove kiseline i metalni alkoksidi. Najčešći katalizator za sintezu PLLA-a je kositrov(II)-di-(etil-2-heksanoat) ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ). Ovisno o monomeru koji će se upotrijebiti za proizvodnju, PLLA može imati različita svojstva.

PLLA se može prerađivati kao svaki drugi termoplastični polimer ekstruzijom, injekcijskim prešanjem, puhanjem, pređenjem vlakana itd. Međutim, poznato svojstvo PLLA je relativno brzo smanjivanje molekulne mase u talini, pogotovo njegova osjetljivost na povišenu temperaturu u prisustvu vlage. Kako bi se to umanjilo ili spriječilo koriste se različite metode kao što je stuktorno dizajniranje, različite polimerizacijske tehnike i miješanje polimernih enantiomera.

Mehanička svojstva PLLA kao i brzina biorazgradnje uvelike ovise o molekularnoj masi, strukturi kristala i morfologiji. Modul elastičnosti PLLA-a veći je od  $3500 \text{ Nmm}^{-2}$ , rastezna čvrstoća je oko  $60 \text{ Nmm}^{-2}$ , a produljenje prije pucanja samo 3%.<sup>20</sup>

Pri sobnoj temperaturi PLLA je tvrd i krto polimer sa staklištem u području od  $50$  do  $60^\circ\text{C}$  i talištem u području od  $175$  do  $185^\circ\text{C}$ , ovisno o sadržaju L- i D-laktidne kiseline ili L,L- i D,D-laktida upotrijebljenih pri polimerizaciji. Polimer sintetiziran od čistog L,L- ili D,D-laktida je kristalast, s visokim udjelom kristalne faze, dok je čisti mezo-laktid amorfni polimer.<sup>21</sup> Općenito, PLLA može kristalizirati u tri strukturalna oblika:  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ . Njih karakterizira različita konformacija heliksa i simetrija ćelije, a razvijaju se prilikom različite toplinske ili mehaničke obrade polimera.<sup>22</sup>

Otapala za PLLA ovise o tipu PLLA-a. Neka od njih su kloroform, diklormetan, dioksan, benzen i aceton. PLLA se ne otapa u metanolu i etanolu. Parametar topljivosti PLLA-a je u području od 19 do  $20, \text{cal}^{-0,5} \text{cm}^{-1,5}$ .

Kako PLLA ima sve širu komercijalnu primjenu izuzetno je važno dobro poznavati njegovu toplinsku postojanost i procese razgradnje. Toplinskom razgradnjom PLLA-a, osim laktida, nastaju i značajne količine drugih hlapljivih produkata: ciklički oligomeri laktidne kiseline, ugljikov dioksid, ugljikov monoksid, acetaldehid i ketoni.<sup>4</sup>

Najvažnije svojstvo PLLA-a, koje određuje područje njegove primjene je biorazgradljivost.

U prirodi se PLLA većinom razgrađuje neenzimskom hidrolizom, ali je potvrđena i biorazgradnja.<sup>23</sup> PLLA je netopljiv u vodi kada mu je molekularna masa dovoljno velika, ali hidrolizom esterskih skupina nastaju polimeri manjih molekularnih masa, oligomeri i

monomeri topljivi u vodi. Stupanj hidrolitičke razgradnje u tlu primarno ovisi o temperaturi i vlažnosti.<sup>24</sup>

PLLA je moguće kompostirati kao i sve druge organske materijale i oporabiti na sve tradicionalne načine. Tako se npr. proizvodi od PLLA-a mogu materijalno oporabiti (reciklirati) ili hidrolizirati u laktidnu kiselinu.<sup>2</sup> Ta laktidna kiselina ponovno se može upotrijebiti za sintezu PLLA-a. Važno je napomenuti kako uporaba PLLA-a nema negativnog utjecaja na okoliš.<sup>25</sup> Biokompatibilnost, razgradivost i netoksičnost produkata razgradnje povezanih s dobrim mehaničkim svojstvima čine PLLA odličnim materijalom za različite namjene. PLLA i njegovi kopolimeri se koriste u različitim poljima. Tri područja u kojima se PLLA najčešće koristi su tekstilna industrija, medicina i ambalaža. U medicini PLLA koristimo za tkivno inženjerstvo, sustave za dostavu lijekova, različite medicinske implantate, šavove... PLLA je obećavajući, ekološki prihvatljiv biopolimer koji se koristi u ljudskom tijelu. Prije upotrebe PLLA u medicini potrebno ga je sterilizirati, što ne smije utjecati na molekulsku stabilnost, molekulsku masu i mehaničke karakteristike materijala.<sup>3</sup> PLLA ima svoje nedostatke u odnosu na druge polimerne materijale kao što je polietilen. Krt je, s prekidnim istezanjem manjim od 10% početne duljine uzorka. Rasteziva čvrstoća i modul elastičnosti usporedivi su mu s poli(etilen-tereftalatom), no ima slabiju žilavost. Upravo zbog toga mu je ograničena primjena. Ukoliko je potrebna plastična deformacija na višim razinama naprežanja (vijci, ploče za fiksaciju loma), PLLA nije optimalan izbor. PLLA degradira hidrolizom esterskih grupa glavnog lanca, a brzina razgradnje mu ovisi o kristalnosti, molekulskoj masi i njejoj raspodjeli, morfologiji, i sadržaju stereoizomera. Brzina razgradnje važan je kriterij u biomedicinskoj primjeni, te kod kasnijeg zbrinjavanja materijala. Ukoliko je razgradnja spora, vrijeme života materijala u živom organizmu (in vivo) može potrajati i do nekoliko godina. Zbog toga što je PLLA kemijski inertan materijal, bez bočnih lanaca, otežana je njegova modifikacija na površini i u masi.<sup>26</sup>

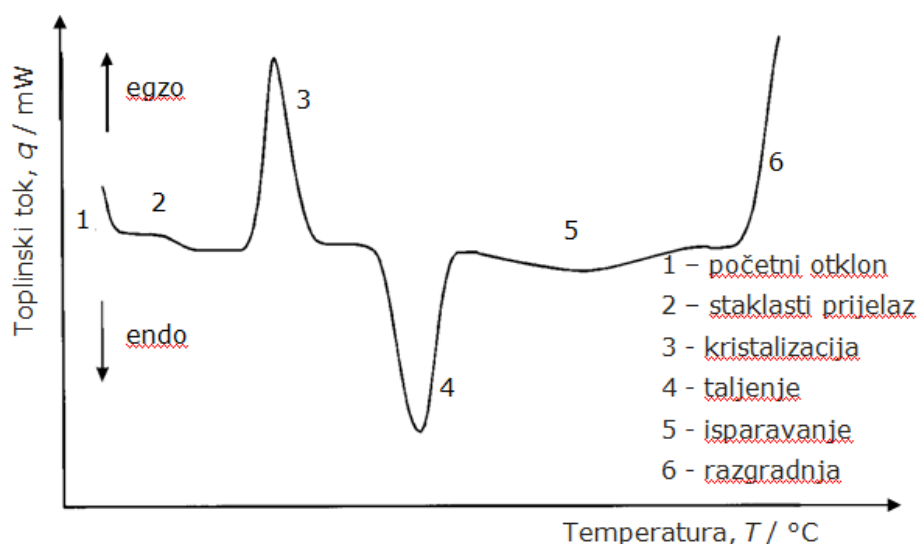


## 1.5. Metode karakterizacije polimernih kompozita

### 1.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

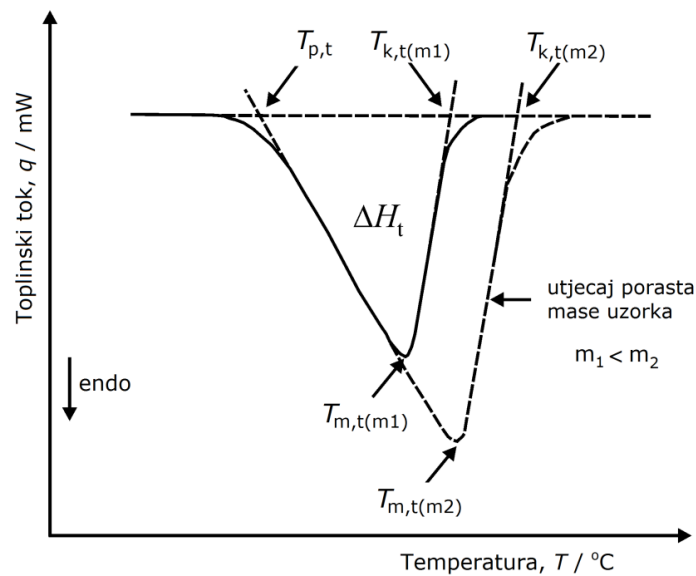
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (Differential scanning calorimetry, DSC) omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala općenito. Metoda je brza, a za rad su potrebne minimalne količine uzorka (desetak miligrama). Karakteristika kristalinih polimera, talište  $T_m$ , je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije). Za amorfne polimere karakteristično je staklište, prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje. Staklište je fazni prijelaz drugog reda pri kojem se mijenja specifična toplina uzorka. Kako kod niza kristalastih polimera udio amorfne faze može biti velik to je moguće postojanje oba prijelaza. Toplinska analiza DSC-om zasniva se na zagrijavanju (ili hlađenju) uzorka i inertnog, referentnog materijala programiranom brzinom u termostatiranom bloku. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi kao npr. taljenje, vrenje, dehidracija ili kristalizacija što rezultira endotermnom ili egzotermnom reakcijom.<sup>22</sup>

Količina topline (snaga) potrebna za održavanje temperature ćelije uzorka jednake temperaturi referentne ćelije tokom prijelaza registrira se kao pik na pisaču ili ekranu. Rezultat se očitava izravno u miliwatima (mW), a ta vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku. Kalorimetrijski podaci dobiveni toplinskom analizom mogu se prikazati krivuljom, kao što prikazuje slika 1.3.



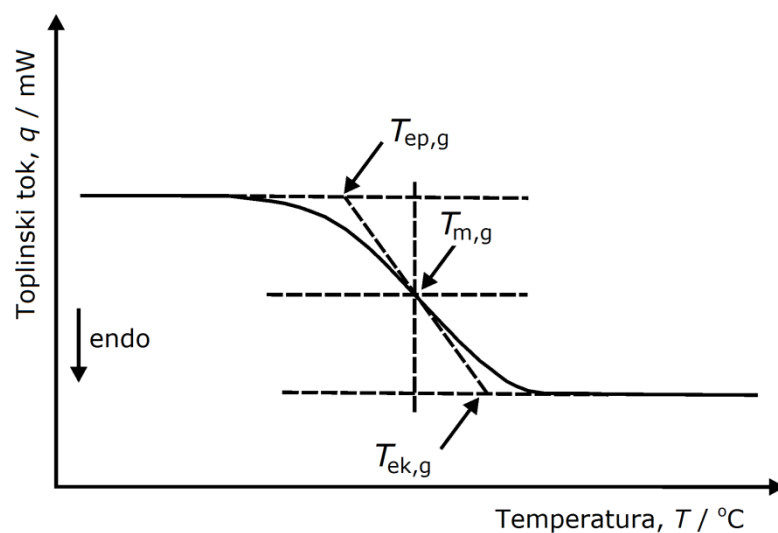
Slika 1.3. Prikaz DSC krivulja s karakterističnim toplinskim prijelazima

Endotermni prijelazi i promjena specifične topline očitaju se kao pomak ordinate od bazne linije prema dolje, a egzotermne se reakcije manifestiraju kao pomak od bazne linije prema gore. Apscisa je kalibrirana u stupnjevima Celzijusa. Talište čistih tvari (oštar fazni prijelaz prvog reda) je izotermno svojstvo. Dakle, budući da temperatura uzorka ne raste tokom faznog prijelaza, talište je definirano kao prva temperatura pri kojoj se javlja prijelaz (slika 1.4.). Količina uzorka nema utjecaja na tu temperaturu. Međutim, površina ispod krivulje (površina pika,  $\Delta H_t$ ), a također i temperatura maksimuma zavise o količini uzorka. Stoga je  $\Delta H_t$  ekvivalentna postotku kristalnosti što omogućava računanje udjela pojedinačnih kristalnih komponenata u smjesi.<sup>27</sup>



Slika 1.4. Određivanje temperature prijelaza prvog reda (talište)

Staklište, prijelaz drugog reda, promatra se kao postupno odstupanje od bazne linije, a definira se kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti (slika 1.5.) ili kao sjecište produžetka pravaca (tangenta) sa obje strane intervala prijelaza.<sup>27</sup>



Slika 1.5. Određivanje temperature prijelaza drugog reda

DSC se osim za određivanje topline faznih prijelaza koristi za određivanje topline kemijskih reakcija (npr. reakcija polimerizacije, oksidacije, razgradnje), određivanje niza termodinamičkih veličina itd.<sup>22</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Materijali

Za pripremu uzoraka korišteni su:

- izvorni (nemodificirani)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (pripremljen u Zavodu za termodinamiku)
- $\text{Mg}(\text{OH})_2$  površinski modificiran s 4, 6 i 8% stearinske kiseline iz prethodnog završnog rada (slika 2.1.)<sup>27</sup>
- PLLA granulat, Ingeo 3100HP (Nature Works, SAD), (slika 2.2).



Slika 2.1. Magnezijev hidroksid površinski modificiran s 4, 6 i 8% stearinske kiseline



Slika 2.2. PLLA granulat

## 2.2. Priprema PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub> kompozita

PLLA granule su najprije pomoću laboratorijskog ekstrudera (slika 2.3.) ekstrudirane u tanke niti koje su nakon toga usitnjuje škarama. Za pripravu kompozita upotrebljen je površinski nemodificirani Mg(OH)<sub>2</sub> i Mg(OH)<sub>2</sub> površinski modificiran s 4, 6 i 8% stearinske kiseline. PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub> kompoziti pripremljeni su u omjeru 100/0, 90/10, 85/15 i 80/20 na način da su komponente najprije izmiješane u taroniku, slika 2.4., a zatim su pomoću laboratorijskog ekstrudera pripremljeni kompoziti u obliku štapića, (slika 2.5.).

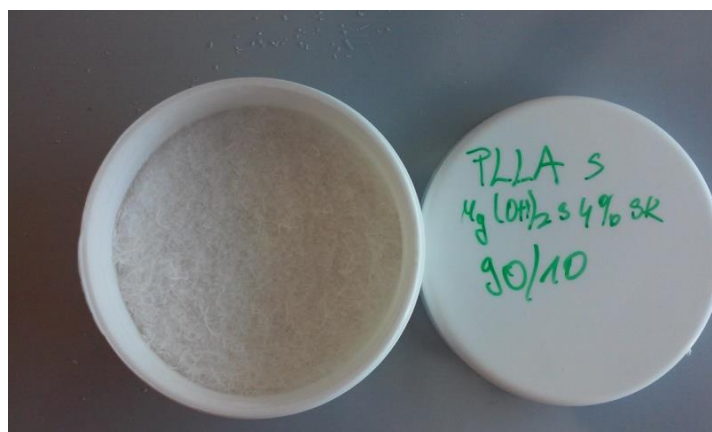
Postupak rada s ekstruderom:

- odabir vrijednosti temperature glave ekstrudera i temperature rotora. U ovom slučaju temperatura iznosi 180°C.
- određivanje brzine okretanja rotora, 60 min<sup>-1</sup>
- podešavanje veličine među osovinskog prostora, 0,020”.

Prije i nakon završetka rada ekstruder se pročisti ekstruzijom granula polipropilena.



Slika 2.3. Jednpužni laboratorijski ekstruder Dynisco (Qualitest, Kanada)



Slika 2.4. PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub> kompozit prije postupka ekstrudiranja



Slika 2.5. PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub> kompozit nakon postupka ekstrudiranja

U tablici 2.1 prikazan je sastav PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub> kompozita.

Tablica 2.1. Sastav uzoraka kompozita PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub>

	Oznaka	PLLA/Mg(OH) <sub>2</sub>	Udio stearinske kiseline pri modifikacije Mg(OH) <sub>2</sub> /%
1.	PLLA-0	0	0
2.	PLLA-10m0	90/10	0
3.	PLLA-10m4	90/10	4
4.	PLLA-10m6	90/10	6
5.	PLLA-10m8	90/10	8
6.	PLLA-15m0	85/15	0
7.	PLLA-15m4	85/15	4
8.	PLLA-15m6	85/15	6
9.	PLLA-15m8	85/15	8
10.	PLLA-20m0	85/15	0
11.	PLLA-20m4	80/20	4
12.	PLLA-20m6	80/20	6
13.	PLLA-20m8	80/20	8

### 2.3. Određivanje toplinskih svojstava PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub> kompozita primjenom DSC-a

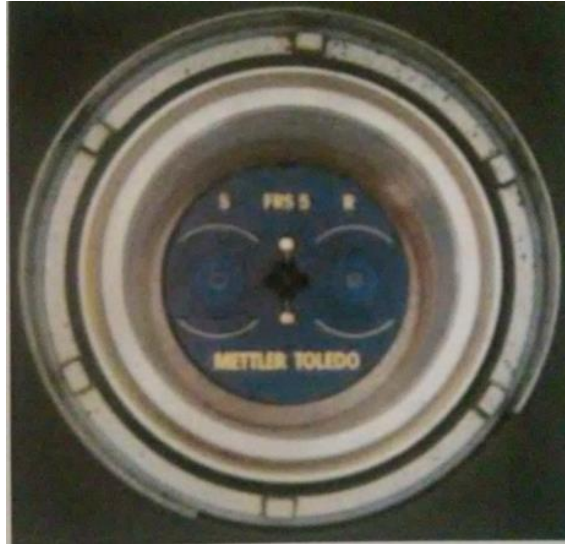
Snimanje i obrada podataka toplinske analize provedeno je diferencijalnim pretražnim kalorimetrom Mettler Toledo 823<sup>e</sup> (slika 2.6.) i STAR<sup>e</sup>softwareom. Svi uzorci su prvo zagrijani od 25 do 205°C brzinom 20 °C min<sup>-1</sup>, zatim su ohlađeni do temperature 0°C (DSC krivulje hlađenja) i pri toj temperaturi zadržani 5 minuta (DSC krivulje prvog zagrijavanja). Nakon toga su uzorci ponovno zagrijani od temperature 0 do 205°C (DSC krivulje drugog zagrijavanja).<sup>28,29</sup>



Slika 2.6. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC823e

Postupak rada:

1. Uključiti računalo, zatim DSC, termostatirati blok uz konstantan protok plina (30 mLmin<sup>-1</sup>).
2. Odvagati uzorak u aluminijskoj posudici, poklopiti poklopcem i zatvoriti u presi. Ako uzorak zagrijavanjem otpušta plinovite produkte (isparavnje, razgradnja i sl.) potrebno je prethodno s iglicom probušiti aluminijski poklopčić na dva mjesta.
3. Uzorak staviti u lijevu dio mjenog osjetnika (S), a praznu aluminijsku posudicu sa poklopcem u desni dio mjenog osjetinika (R) kalorimetra (slika 2.7.).
4. Snimanje i obradu podataka provesti pomoću STAR<sup>e</sup>softwarea.



Slika 2.7. Mjerno osjetilo FRS



### 3. REZULTATI

Normalizirane DSC krivulje i njihove toplinske značajke prikazane su na slikama 3.1.-3.12. Sve krivulje su normalizirane, tj. svedene na masu 1g kako bi se mogli uspoređivati toplinski efekti. Krivulje prvog zagrijavanja prikazane su na slikama 3.1. - 3.12. crvenom bojom, krivulje hlađenja plavom bojom te krivulje drugog zagrijavanja zelenom bojom.

Toplinska svojstva analiziranih uzoraka određena primjenom DSC-a prikazane su u tablici 3.1 i tablici 3.2. Korištene su oznake koje ima sljedeće značenje:

$T_{c,h}$  – temperatura maksimuma pika kristalizacije tijekom hlađenja

$T_g$  – staklište

$T_{ep,g}$  – ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza

$T_{ek,g}$  – ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza

$T_{m,g}$  – temperatura na polovini ukupne promjene toplinskog toka u području staklastog prijelaza

$T_t$  – talište

$T_{p,t}$  – ekstrapolirana početna temperatura taljenja

$T_{m,t}$  – temperatura u minimumu pika taljenja

$T_{k,t}$  – ekstrapolirana konačna temperatura taljenja

$T_{p,c}$  – ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije

$T_{m,c}$  – temperatura u maksimumu pika kristalizacije

$T_{k,c}$  – ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije

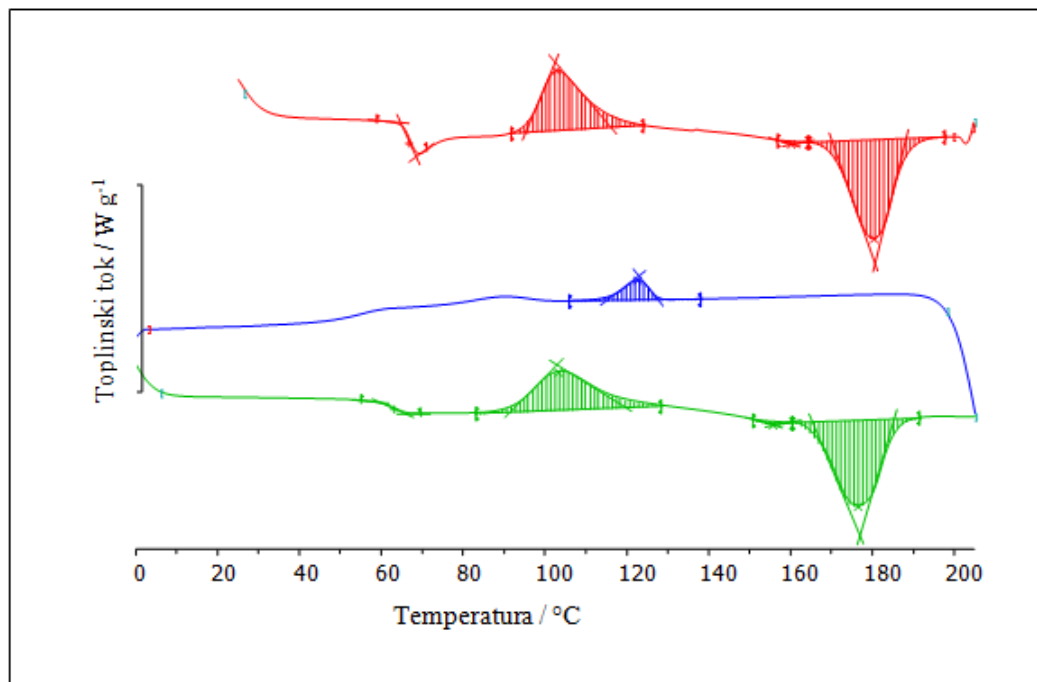
$X_c$  – stupanj kristalnosti, izračunat prema izrazu:

$$H_c = \frac{|\Delta H_t| - |\Delta H_c|}{\Delta H_0 * w}$$

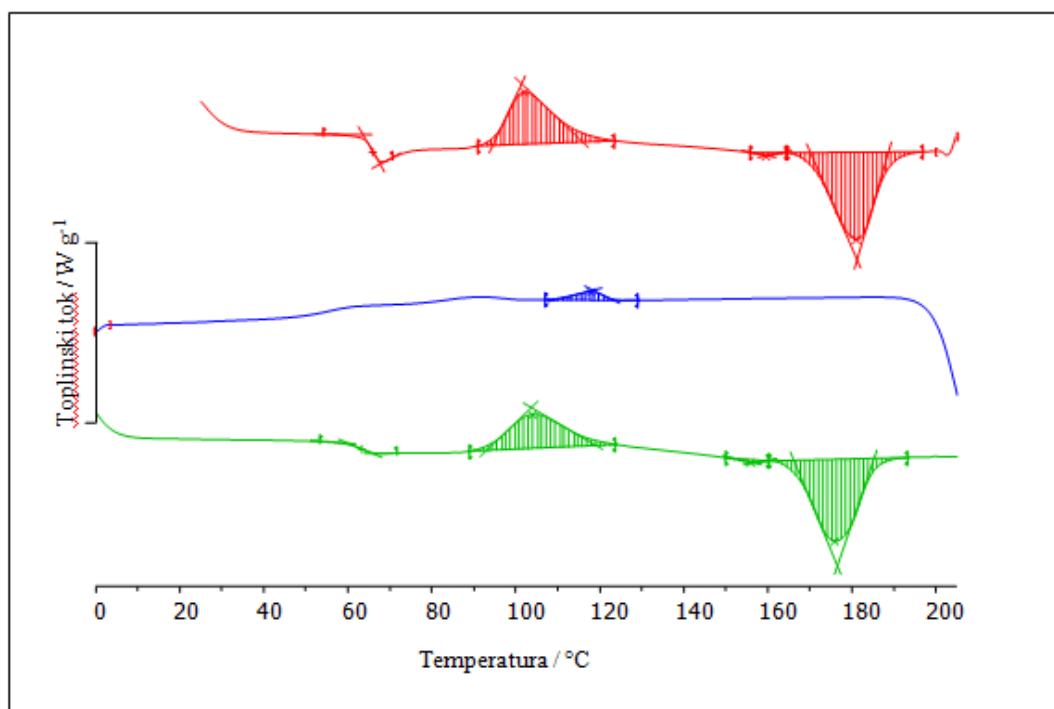
$\Delta H_t$  – toplina taljenja PLLA,

$\Delta H_0$  – toplina taljenja 100% kristalnog PLLA ( $93 \text{ J g}^{-1}$ )<sup>30</sup>

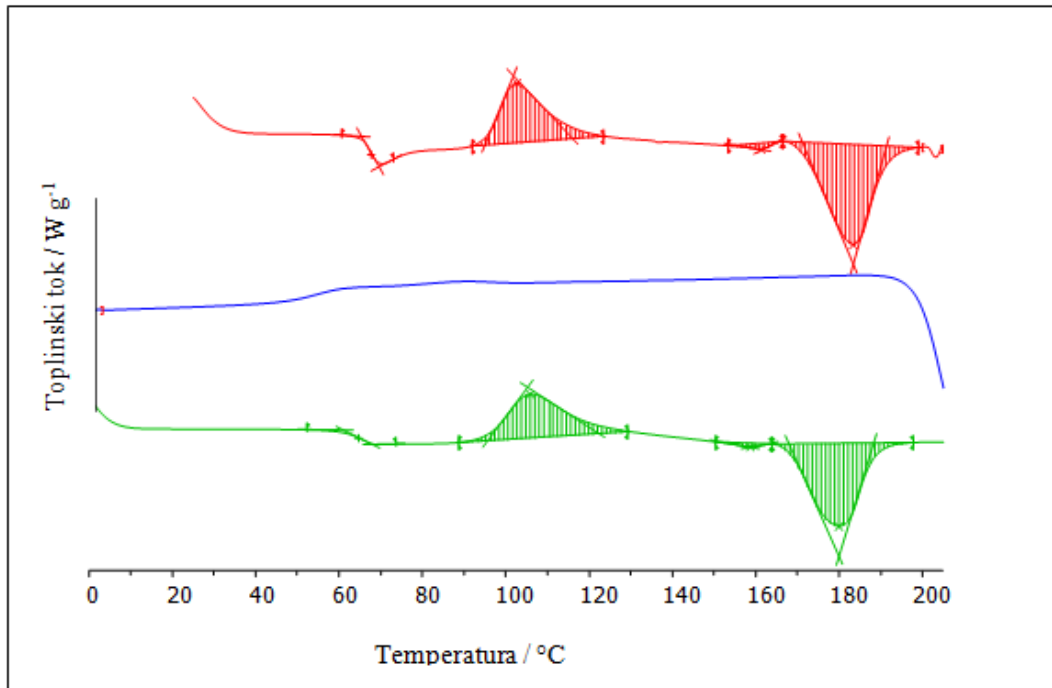
w – maseni udio PLLA



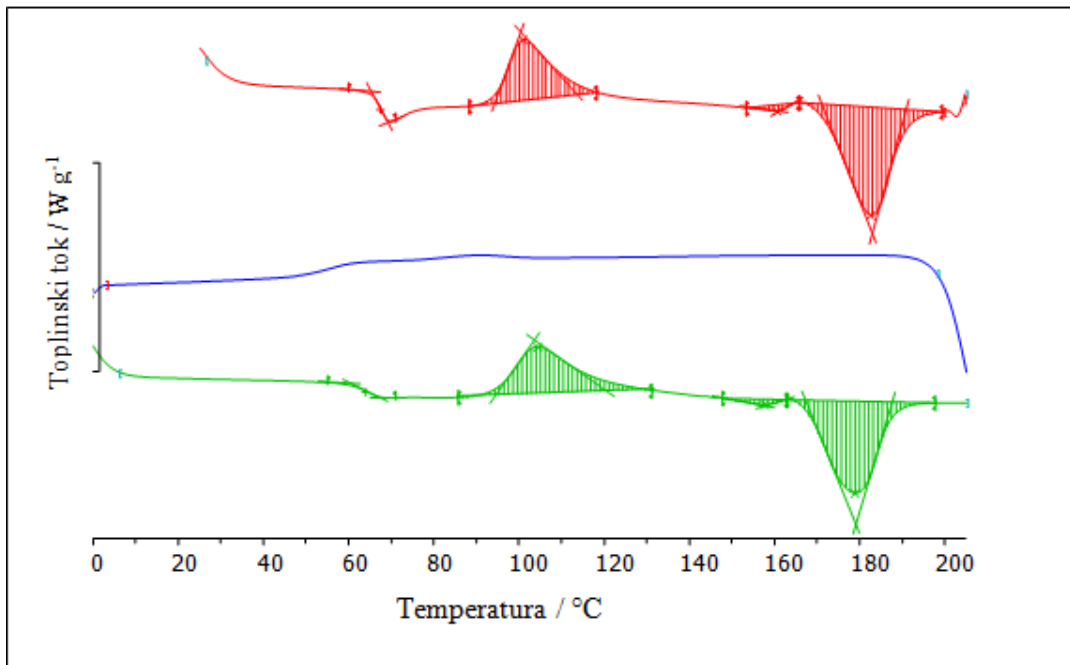
Slika 3.1. Normalizirane DSC krivulje uzorka PLLA-10m0



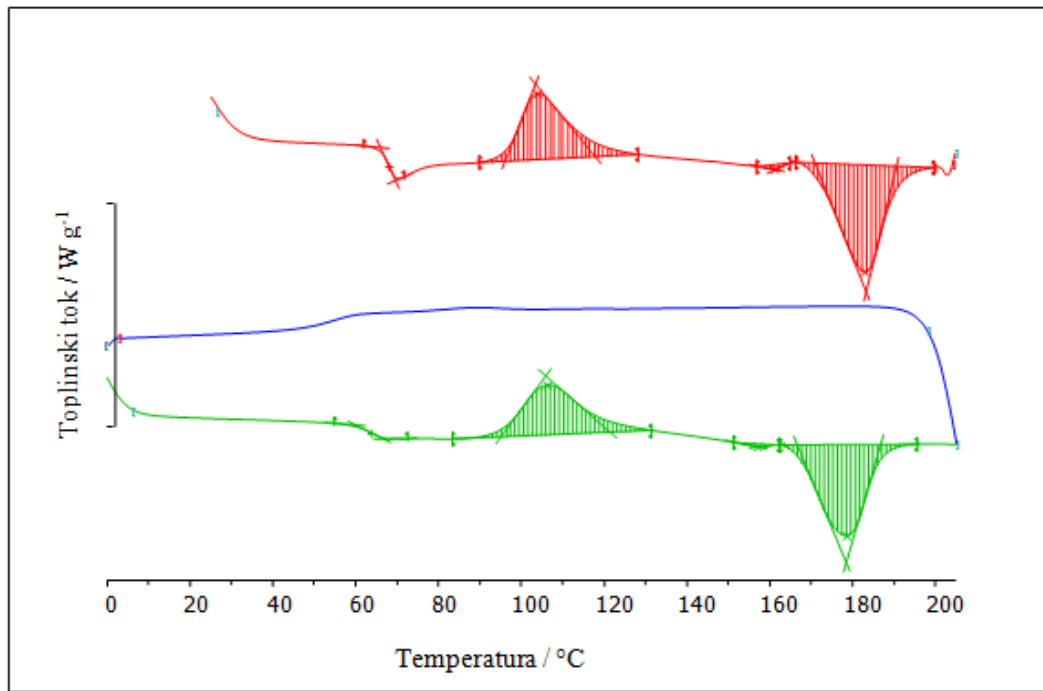
Slika 3.2. Normalizirane DSC krivulje uzorka PLLA-10m4



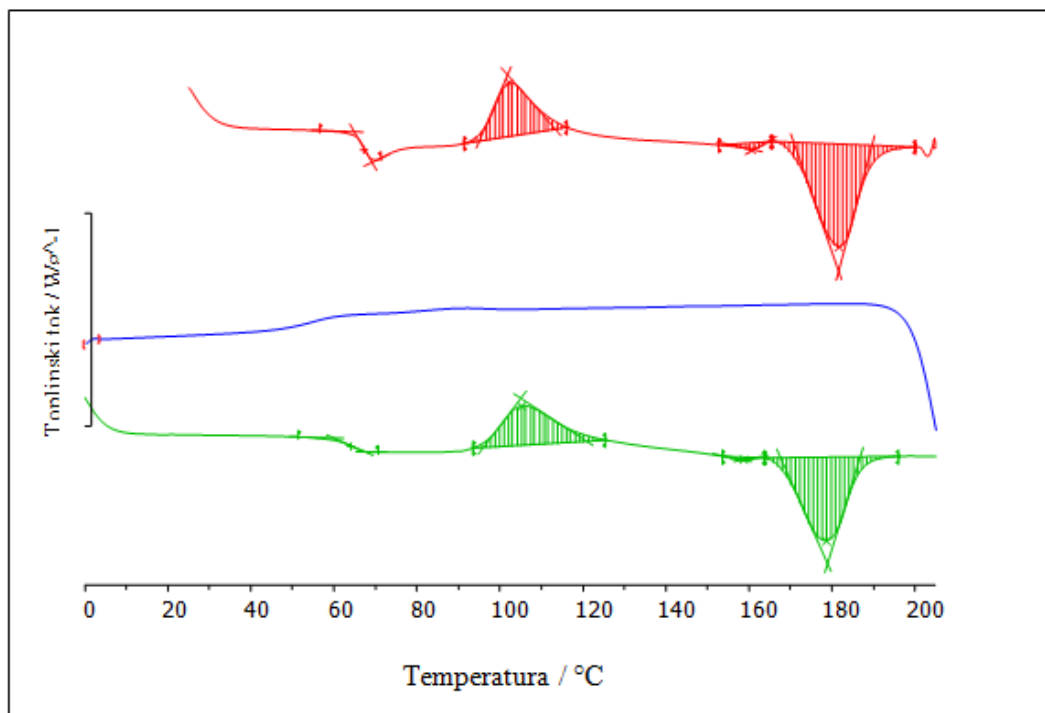
Slika 3.3. Normalizirane DSC krivulje uzorka PLLA-10m6



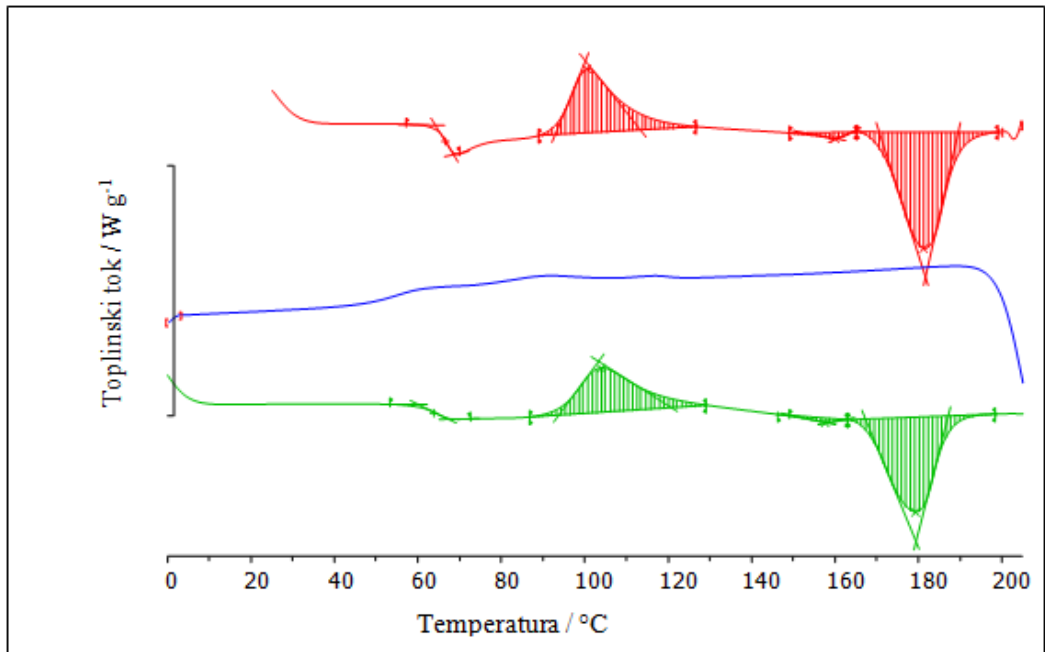
Slika 3.4. Normalizirane DSC krivulje uzorka PLLA-10m8



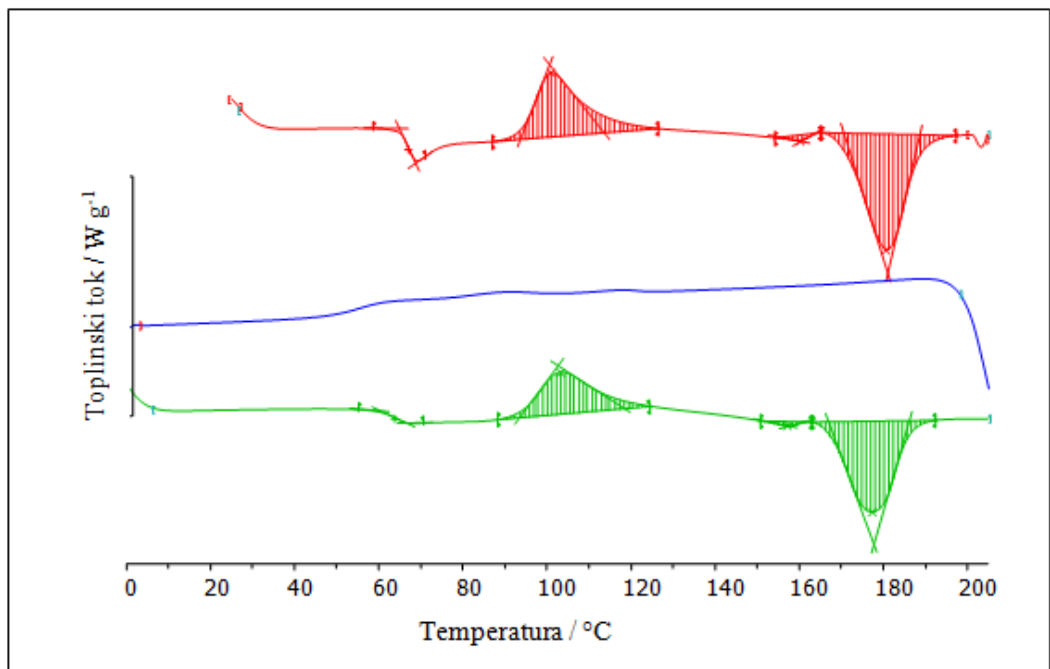
Slika 3.5. Normalizirane DSC krivulje uzorka PLLA-15m0



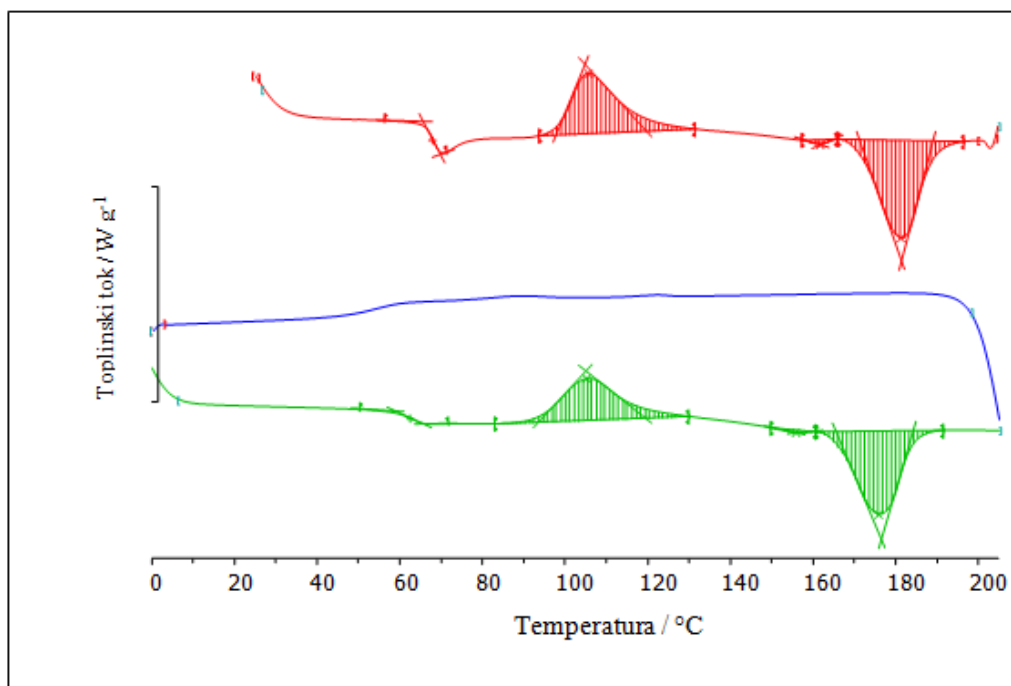
Slika 3.6. Normalizirane DSC krivulje uzorka PLLA-15m4



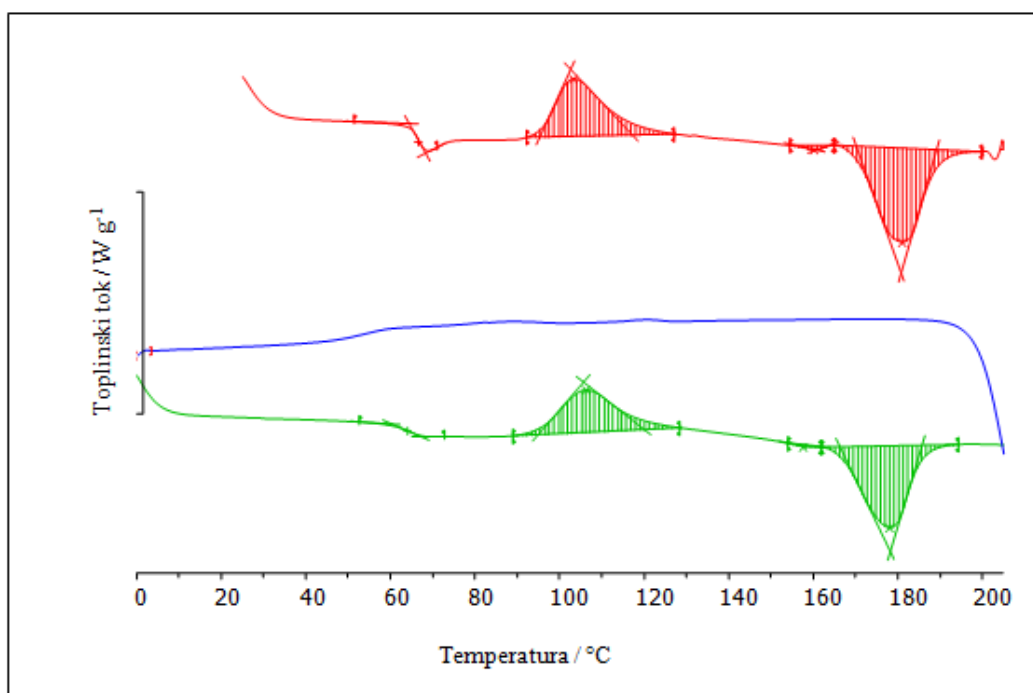
Slika 3.7. Normalizirane DSC krivulje uzorka PLLA-15m6



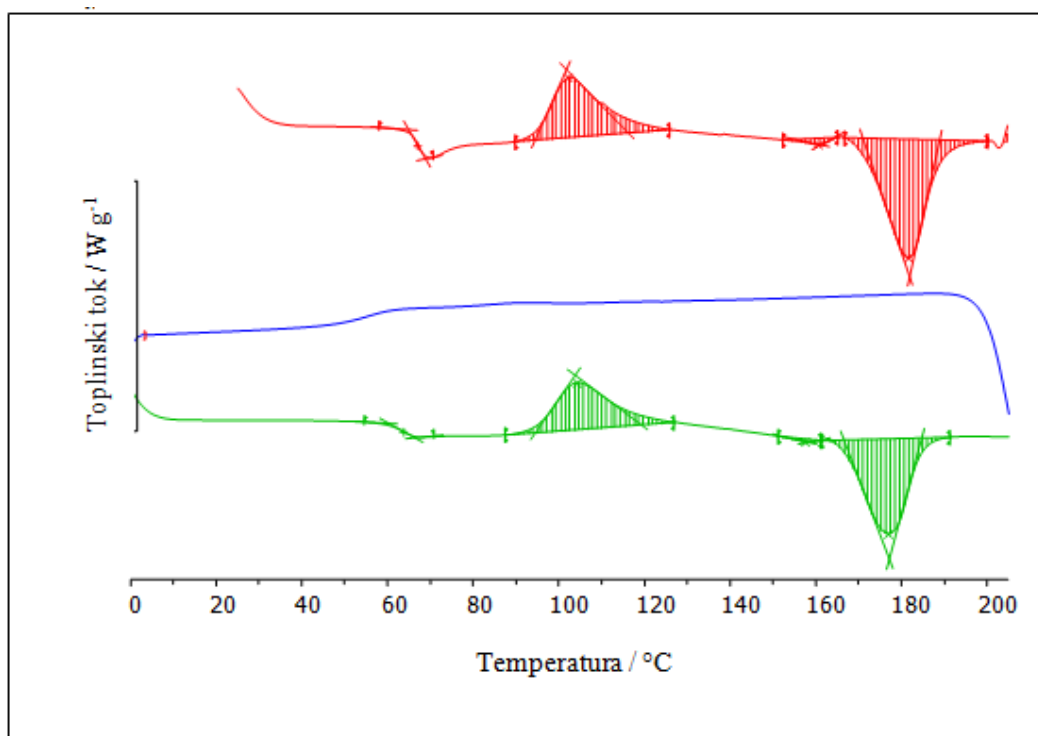
Slika 3.8. Normalizirane DSC krivulje uzorka PLLA-15m8



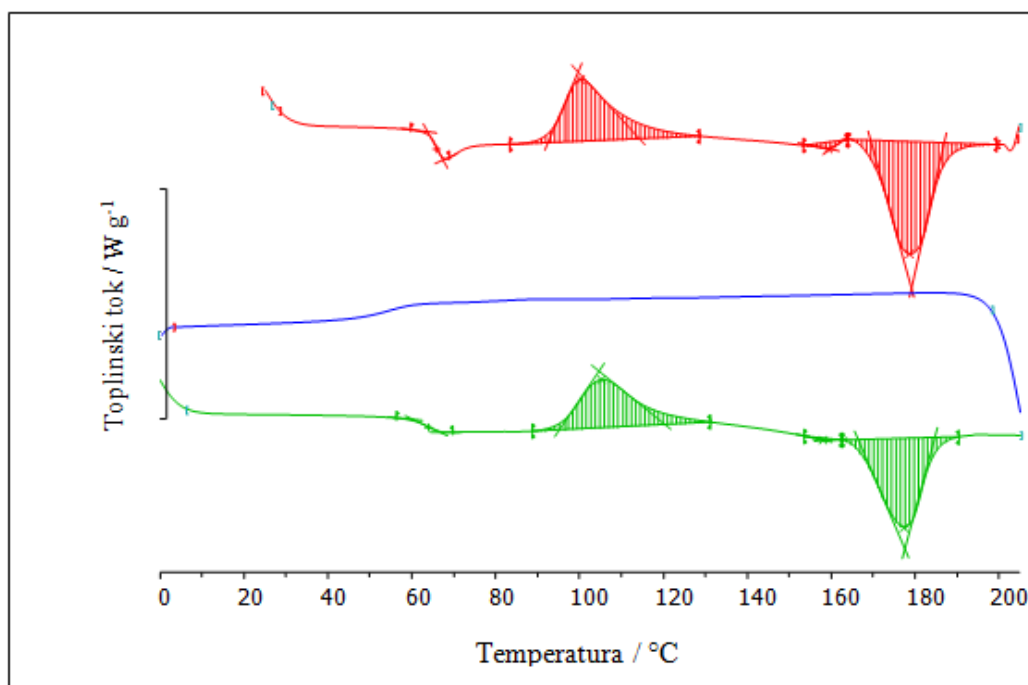
Slika 3.9. Normalizirane DSC krivulje uzorka PLLA-20m0



Slika 3.10. Normalizirane DSC krivulje uzorka PLLA-20m4



Slika 3.11. Normalizirane DSC krivulje uzorka PLLA-20m6



Slika 3.12. Normalizirane DSC krivulje uzorka PLLA-20m8



Tablica 3.1. Toplinska svojstva PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub> kompozita tijekom prvog zagrijavanja

Oznake	Toplinske značajke 1. zagrijavanja										$\Delta H_t / J g^{-1}$	$\Delta H_c / J g^{-1}$	$X_c / \%$
	$T_g / ^\circ C$			$T_t / ^\circ C$			$T_c / ^\circ C$						
	$T_{ep,g}$	$T_{m,g}$	$T_{ek,g}$	$T_{p,t}$	$T_{m,t}$	$T_{k,t}$	$T_{p,c}$	$T_{m,c}$	$T_{k,c}$				
PLLA-10m0	65	67	69	170	180	188	95	103	116	33,5	22,7	13	
PLLA-10m4	64	66	67	170	180	188	94	102	116	34,6	23,0	14	
PLLA-10m6	65	67	69	171	183	191	95	103	116	35,1	21,5	16	
PLLA-10m8	65	67	69	171	182	190	94	101	113	37,6	20,6	20	
PLLA-15m0	66	68	70	171	182	190	96	104	118	35,8	25,1	13	
PLLA-15m4	65	67	69	170	181	189	95	102	113	34,4	16,6	22	
PLLA-15m6	64	66	69	170	181	189	93	100	113	33,7	21,0	16	
PLLA-15m8	65	67	69	170	180	188	94	101	114	32,9	21,7	14	
PLLA-20m0	66	68	70	171	181	189	98	106	119	31,0	23,4	10	
PLLA-20m4	64	66	68	170	180	189	95	103	117	32,4	21,6	14	
PLLA-20m6	65	67	69	171	181	189	95	102	116	31,9	20,2	16	
PLLA-20m8	64	66	67	169	178	186	92	100	114	34,5	23,7	14	

Tablica 2.2. Toplinska svojstva PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub> kompozita tijekom hlađenja i drugog zagrijavanja

Oznake	Toplinske značajke												
	Hlađenje	2. zagrijavanje											
	T <sub>c,h</sub> / °C	T <sub>g</sub> / °C			T <sub>t</sub> / °C			T <sub>c</sub> / °C			ΔH <sub>t</sub> / J g <sup>-1</sup>	ΔH <sub>c</sub> / J g <sup>-1</sup>	X <sub>c</sub> / %
T <sub>ep,g</sub>		T <sub>m,g</sub>	T <sub>ek,g</sub>	T <sub>p,t</sub>	T <sub>m,t</sub>	T <sub>k,t</sub>	T <sub>p,c</sub>	T <sub>m,c</sub>	T <sub>k,c</sub>				
PLLA-10m0	123	60	63	66	165	176	185	92	104	120	32,5	19,7	17
PLLA-10m4	118	60	63	66	166	175	185	93	104	119	33,7	17,8	20
PLLA-10m6	-	61	65	68	168	179	188	96	106	122	31,0	20,4	14
PLLA-10m8	-	60	64	67	167	178	187	94	104	121	34,0	23,1	16
PLLA-15m0	-	60	64	67	166	178	186	95	106	121	31,7	23,0	12
PLLA-15m4	-	60	63	67	167	178	187	95	105	120	29,1	16,8	17
PLLA-15m6	-	60	64	67	167	179	187	94	104	120	28,8	18,0	16
PLLA-15m8	-	60	64	67	167	177	186	94	104	118	28,3	15,9	17
PLLA-20m0	-	59	62	65	165	175	184	94	105	119	27,8	19,5	12
PLLA-20m4	-	60	64	67	166	177	185	95	106	120	27,7	18,2	13
PLLA-20m6	-	60	64	66	166	176	184	95	104	119	26,3	17,4	13
PLLA-20m8	-	60	64	67	166	177	185	95	105	120	27,1	20,5	10

#### 4. RASPRAVA

Kompoziti PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub> pripremljeni su na način da su granule PLLA ekstrudirane u niti koje su usitnjene sjeckanjem škarama. Površinski nemodificirani Mg(OH)<sub>2</sub> te Mg(OH)<sub>2</sub> površinski modificirani s 4, 6 i 8% stearinske kiseline pomiješani su u tarioniku s usitnjenim PLLA u omjerima 90/10, 85/15 i 80/20. Tako homogenizirane smjese ekstrudirane su pri 180°C na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu. Analiza svojstava PLLA/Mg(OH)<sub>2</sub> kompozita provedena je diferencijalnim pretražnim kalorimetrom Mettler Toledo 823° i STAR<sup>e</sup>softwareom. Normalizirane DSC krivulje kompozita prikazane slikama 3.1-3.12 pokazuju karakteristične prijelaze: staklišta, kristališta i tališta. Pri prvom zagrijavanju kompoziti pokazuju staklišta u temperaturnom području od 66 do 69°C, hladnu kristalizaciju s temperaturom pika 100-106°C te tališta s temperaturom pika 178-183°C. Iz tih krivulja koje pokazuju stanje polimera nakon ekstrudiranja, može se uočiti da PLLA u kompozitu ne kristalizira tijekom hlađenja po izlasku iz ekstrudera već prilikom zagrijavanja. Promjena vrijednosti staklišta i tališta je unutar 2°C te se može kazati da te vrijednosti ne ovise o dodanom punilu. Međutim, staklišta i tališta PLLA u kompozitu je više oko 10°C u odnosu na čisti PLLA.<sup>2</sup> Na DSC krivuljama zagrijavanja uočavaju se još jedno talište i to između 150 i 160°C s vrlo malom entalpijom taljenja. To bi značilo da PLLA u kompozitu ima dvije različite kristalne faze. Pri hlađenju uzoraka brzinom od 20°C/min dolazi do kristalizacije samo u uzorcima PLLA-10m0 (PLLA s nemodificiranim Mg(OH)<sub>2</sub> omjera 90/10) i PLLA-10m4 (PLLA s Mg(OH)<sub>2</sub> modificiran s 4% stearinskom kiselinom) dok se kod ostalih opaža samo područje staklastog prijelaza. Tijekom drugog zagrijavanja staklišta kompozita je malo niže u odnosu na prvo zagrijavanje (63-65°C u odnosu na 67-68°C). Međutim, staklišta se značajnije ne mijenja niti s udjelom niti površinskom modifikacijom punila. Temperatura pika hladne kristalizacije PLLA u kompozitima ( $T_{m,c}$ ) je ista kao i tijekom prvog zagrijavanja i ne mijenja se značajnije dodatkom Mg(OH)<sub>2</sub>, ali je za oko 10°C viša nego za čisti PLLA.<sup>2</sup> Tališta PLLA u kompozitima tijekom drugog zagrijavanja je oko 5°C više u odnosu na prvo zagrijavanje (175-178°C nasuprot 180-182°C).

Udio kristalne faze u PLLA snižava se povećanjem udjela punila i postotkom njegove modifikacije s 14-20% na 10-13%.

Poznato je da na staklište i talište polimera utječe mobilnost segmenata lanaca polimera.<sup>31</sup> Stoga se pomicanje staklišta i tališta PLLA u kompozitima prema višim temperaturama može objasniti smanjenjem fleksibilnosti lanaca polimera zbog dodatka Mg(OH)<sub>2</sub>. Naime, Mg(OH)<sub>2</sub> kao čvrsta tvar ometa gibanje makromolekula.

Istovremeno, smanjenje gibljivosti segmenata makromolekula otežava njihovo slaganje odnosno kristalizaciju<sup>1</sup> pa je zato stupanj kristalnosti PLLA u kompozitima koje sadrže više Mg(OH)<sub>2</sub> manji.

Iz navedenih mjerenja je vidljivo da i u ovom slučaju PLLA u kompozitima ne uspijeva tijekom prerade uopće kristalizirati što je i prepreka primjeni. Takav materijal kristalizira tijekom skladištenja i primjene.<sup>32</sup>

## 5. ZAKLJUČAK

- Dodatak  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sprječava kristalizaciju PLLA tijekom hlađenja brzinom od  $20^\circ\text{C}$  te PLLA kristalizira pretežito hladnom kristalizacijom tijekom drugog zagrijavanja.
- $\text{Mg}(\text{OH})_2$  uzrokuje porast staklišta PLLA, ali taj porast ne ovisi u udjelu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  i njegovoj površinskoj modifikaciji stearinskom kiselinom.
- Izvorni PLLA ima samo jedno talište dok PLLA u kompozitu ima dva tališta.
- Hladna kristalizacija PLLA u kompozitu odvija se pri temperaturi višoj za oko  $10^\circ\text{C}$  u odnosu na PLLA bez dodanog  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .
- Povećanjem udjela punila snižava se stupanj kristalnosti te kompozit s 20%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ima samo 10% kristalne faze, za razliku od izvornog PLLA koji ima 40% kristalne faze.

## 6. LITERATURA

1. *B. Andričić*, Polimerni materijali, predavanja u pdf obliku, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
2. *S. Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2011, str. 11-15.
3. *I. Balaćisur.*, Biomaterijali, 1. izdanje, Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, Beograd, 2010. , str. 168-200.
4. *R. N. Rothon*, Functional Polymers and Other Modifiers, u M. Xantos (ed.), Functional Fillers for Plastics, Wiley-VCH VerlagGmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2010, str. 117-123.
5. [https://www.fsb.unizg.hr/zavod\\_zmaterijale/download/8f5b1e68977077c0bc5053548b75628c.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/zavod_zmaterijale/download/8f5b1e68977077c0bc5053548b75628c.pdf), 01.03.2018.
6. *T. Kovačić* , Struktura i svojstva polimera, Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split, 2010., str. 12.
7. *F. Lin*, Preparation and Characterization of Polymer-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites via In-situ Polymerization, Master Thesis, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2006, str. 26-30.
8. *R. P. Sheldon*, Composite Polymeric Materials, Applied Science Publishers, London, 1982., str. 52-58.
9. *S. D. F. Rocha, V. S. T. Ciminelli* ,Utilization of magnesium hydroxide produced by magnesia hydration as fire retardant for nylon 6-6, Polimeros **11** (2001) 116-120.
10. *P. R. Hornsby*, The application of fire-retardant fillers for use in textile barrier materials, Springer, Berlin, Heidelberg, 2000, str.1.-21, [https://doi.org/10.1007/978-3-540-71920-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-540-71920-5_1).
11. *V. Martinac*, Magnezijev oksid iz morske vode, Interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str.49-60.
12. *T. Filetin*, Materijali i tehnologijski razvoj, Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb, 2002., str.8-15.

13. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str. 15-20.
14. *W. Kunej*, Poliesterski kompoziti, 2. prošireno izdanje, Zagreb, 2006, str. 114-125.
15. *I. Smojver*, Mehanika kompozitnih materijala-interna skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2016., str. 58-70.
16. *R. E. Reinke, C. F. Reinhardt.*, Modern plastics, **50** (1983) 94-98.
17. *R. Rasal, A. Janorkar, D. Hirt*, Poly(lacticacid) modifications, Prog. Polym. Sci. **35** (2010) 338–356.
18. *J. K Lee., K. H. Lee, B. S.Jin*, Structure development and biodegradability of uniaxially stretched poly(L-lactide), Eur. Polym. J. **37** (2001) 907–914.
19. *B. Bax, J. Müssig*, Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites, Comp. Sci. Tech. **68** (2008) 1601-1607.
20. *M. H. Hartmannin D. L. Kaplan (Ed.)*, Biopolymers from Renewable Resources, Springer-Verlag, Berlin 1998, str. 367-411.
21. *A. Södergard, M. Stolt*, Properties of lacticacid based polymers and their correlation with composition, Prog. Polym. Sci. **27** (2002) 1123-1163.
22. *B. Andričić*, Polimerni materijali, skripta za vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2010.
23. *T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof*, Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
24. *M. Leskovac*, Dodatci za polimerne materijale i proizvode, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2008.
25. *M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S.Desorby*, Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites and Release Studies, Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. **9** (2010) 552-571.
26. *D. Dorić, T. Filetin*, Materijali u zrakoplovstvu – interna skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2010.
27. *K. Kelek*, Površinska modifikacija magnezijevog hidroksida stearinskom kiselinom, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.

28. HRN EN ISO 11357-2:2009 Plastika – Diferencijalna pretražna kalorimetrija – 2. dio: Određivanje staklišta.
29. HRN EN ISO 11357-2:2009 Plastika – Diferencijalna pretražna kalorimetrija – 2. dio: Određivanje tališta, kristališta i topline taljenja i kristalizacije.
30. <http://www.polysciences.com/default/catalog-products/monomers-polymers/polymers/biodegradable-polymers/poly-dl-lactic-acid> (03.03.2018.).
31. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2010. str. 204-205.
32. *L. Fambri, C. Migliaresi*, Crystallization and Thermal Properties, u *Poly(LacticAcid): Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications*, ur: R. Aures, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, J. Wiley&Sons, New York, 2010., str. 113-124.