

Toplinska svojstva kompozita polilaktidna kiselina/modificirane koštice masline

Folo, Franka

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:088456>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-23**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

TOPLINSKA SVOJSTVA KOMPOZITA POLILAKTIDNA
KISELINA/MODIFICIRANE KOŠTICE MASLINE
DIPLOMSKI RAD

FRANKA FOLO

Matični broj: 277

Split, studeni 2020.

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

TOPLINSKA SVOJSTVA KOMPOZITA POLILAKTIDNA
KISELINA/MODIFICIRANE KOŠTICE MASLINE
DIPLOMSKI RAD

FRANKA FOLO

Matični broj: 277

Split, studeni 2020.

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

**THERMAL PROPERTIES OF POLY(LACTIC
ACID)/MODIFIED OLIVE STONE FLOUR COMPOSITES**
DIPLOMA THESIS

FRANKA FOLO

Parent number: 277

Split, November 2020.

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

Znanstveno područje: Kemijsko inženjerstvo
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta
Mentor: doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

**TOPLINSKA SVOJSTVA KOMPOZITA POLILAKTIDNA KISELINA/MODIFICIRANE KOŠTICE
MASLINE**

Franka Folio 277

Sažetak: Modifikacija svojstava polilaktidne kiseline (PLA) provedena je dodatkom modificiranih mljevenih koštica masline (mMKM) s ciljem pripreme biorazgradljivog kompozita. Uspješno su pripremljeni polimerni kompoziti svih sastava pomoću na ekstruderu s rotirajućim cilindrom. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je primijenjena u istraživanju utjecaja različitih udjela mMKM na toplinska svojstva i kristalnost PLA. Toplinska svojstva i kristalnost PLA u kompozitima PLA/mMKM ukazuju na slabe interakcije između punila i kompozita. Punilo mMKM u kompozitima PLA/mMKM ima samo ulogu zamjene dijela skupljeg materijala s jeftinijim. Toplinska postojanost kompozita istraživana je primjenom neizotermne termogravimetrije (TG). Kompoziti PLA/mMKM se razgrađuju do tri stupnja razgradnje. mMKM pogoršava toplinsku postojanost polimernih kompozita. Buduća istraživanja treba usmjeriti k promijeni modifikatora ili postupka modifikacije površine MKM kako bi se uspostavile jače interakcije između punila i polimerne matrice čime bi se dobila bolja svojstva polimernog materijala.

Ključne riječi: polilaktidna kiselina, modificirane mljevene koštice masline, toplinska svojstva, kristalnost, toplinska postojanost

Rad sadrži: 56 stranica, 50 slika, 7 tablica, 32 literaturne reference

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. Doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić - član-mentor

Datum obrane: 27. studenog 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

Scientific area: Chemical engineering
Scientific field: Chemical engineering in material development

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 19.
Mentor: Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor

THERMAL PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)/MODIFIED OLIVE STONE FLOUR COMPOSITES

Franka Folo 277

Abstract: The modification of the properties of poly(lactid acid) (PLA) was performed by adding modified olive stone flour (mMKM) with the aim of preparing a biodegradable composite. Polymer composites of all compositions have been successfully prepared using a rotary cylinder extruder. Influence of different proportions of mMKM on the thermal properties and crystallinity was investigated using differential scanning calorimetry (DSC). The thermal properties and crystallinity of PLA in PLA/mMKM composites indicate weak interactions between fillers and composites. The mMKM filler in PLA/mMKM composites has just the role of replacing a part of the more expensive material with a cheaper one. The thermal stability of the composite was investigated using non-isothermal thermogravimetry (TG). PLA/mMKM composites are degraded in three degradation stages. mMKM degrades the thermal stability of polymer composites. Future research should focus on changing the MKM surface modifier or surface modification process to establish stronger interactions between the filler and the polymer matrix to obtain better properties of the polymeric material

Key words: polylactid acid, modified ground olive stones, thermal properties, crystallinity, thermal stability

Thesis contains: 56 pages, 50 pictures, 7 tables, 32 references

Original: Croatian

Defense committee:

1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Professor – chair person
2. Ph. D. Miroslav Labor, Professor– member
3. Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor – supervisor

Defense date: 27 November 2020.

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Sanje Perinović Jozić, u periodu od lipnja 2020. do studenog 2020. godine.

Tek sada na kraju u potpunosti doživiš i razumiješ onu poznatu: „najljepše je studentsko doba.“

Zahvaljujem se dragoj mentorici doc.dr.sc. Sanji Perinović Jozić na izdvojenom vremenu, trudu, pomoći, strpljenju te nesebičnom dijeljenju znanja i savjeta prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Hvala povjerenstvu na svim savjetima i izdvojenom vremenu prilikom pregledavanja rada.

Beskonačne zahvale mojim roditeljima i bratu na ogromnoj podršci i pomoći tijekom studiranja, kao i mojim kolegicama, a sada već velikim prijateljicama, koje su zajedno sa mnom koračale prema istom cilju... na svim trenutcima veselja, smijehu, pomoći i motivaciji..

Hvala i svim profesorima i dragom KTF-u na svim lijepim i nekim malo manje lijepim trenutcima koji su oblikovali način razmišljanja i pristup novim izazovima. Uspomene nosim dalje sa sobom u srcu, a kako i KTF mene ne bi tako olako zaboravio, u nasljeđe ostavljam polustrgani TG uređaj.

I za kraj... neka stoji ona rečenica koja je obilježila brojna predavanja, ispitne rokove, treninge i utakmice, tehnologijade, kave, zabave i druženja ... „Sviraj kraj!“

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti polimerne kompozite različitih udjela polilaktidne kiseline i modificiranih koštica masline pomoću ekstruzije.
2. Izvršiti analizu toplinskih svojstava polimernih kompozita diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijom.
3. Usporediti i objasniti dobivene rezultate.

SAŽETAK

Modifikacija svojstava polilaktidne kiseline (PLA) provedena je dodatkom modificiranih mljevenih koštica masline (mMKM) s ciljem pripreme biorazgradljivog kompozita. Uspješno su pripremljeni polimerni kompoziti svih sastava pomoći na ekstruderu s rotirajućim cilindrom. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je primijenjena u istraživanju utjecaja različitih udjela mMKM na toplinska svojstva i kristalnost PLA. Toplinska svojstva i kristalnost PLA u kompozitima PLA/mMKM ukazuju na slabe interakcije između punila i kompozita. Punilo mMKM u kompozitima PLA/mMKM ima samo ulogu zamjene dijela skupljeg materijala s jeftinijim. Toplinska postojanost kompozita istraživana je primjenom neizotermne termogravimetrije (TG). Kompoziti PLA/mMKM se razgrađuju do tri stupnja razgradnje. mMKM pogoršava toplinsku postojanost polimernih kompozita. Buduća istraživanja treba usmjeriti k promijeni modifikatora ili postupka modifikacije površine MKM kako bi se uspostavile jače interakcije između punila i polimerne matrice čime bi se dobila bolja svojstva polimernog materijala.

Ključne riječi: polilaktidna kiselina, modificirane mljevene koštice masline, toplinska svojstva, kristalnost, toplinska postojanost

SUMMARY

The modification of the properties of poly(lactid acid) (PLA) was performed by adding modified olive stone flour (mMKM) with the aim of preparing a biodegradable composite. Polymer composites of all compositions have been successfully prepared using a rotary cylinder extruder. Influence of different proportions of mMKM on the thermal properties and crystallinity was investigated using differential scanning calorimetry (DSC). The thermal properties and crystallinity of PLA in PLA/mMKM composites indicate weak interactions between fillers and composites. The mMKM filler in PLA/mMKM composites has just the role of replacing a part of the more expensive material with a cheaper one. The thermal stability of the composite was investigated using non-isothermal thermogravimetry (TG). PLA/mMKM composites are degraded in three degradation stages. mMKM degrades the thermal stability of polymer composites. Future research should focus on changing the MKM surface modifier or surface modification process to establish stronger interactions between the filler and the polymer matrix to obtain better properties of the polymeric material

Key words: polylactid acid, modified ground olive stones, thermal properties, crystallinity, thermal stability

SADRŽAJ

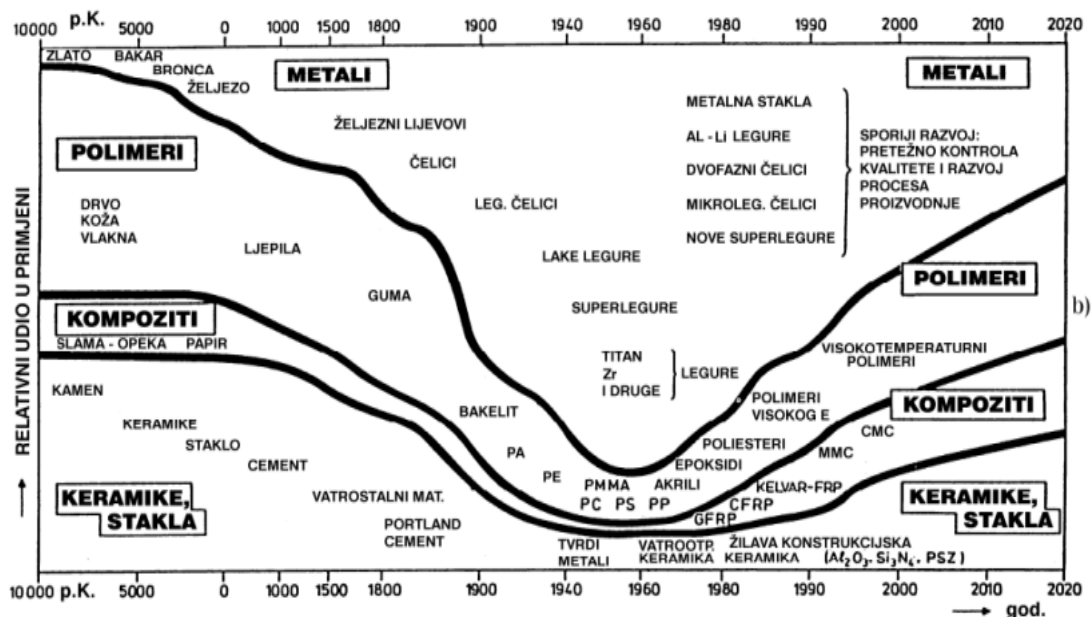
UVOD.....	1
1. Polimerni materijali.....	2
1.1. Polimerizacija.....	3
1.2. Nadmolekulna struktura polimera.....	4
2. Biorazgradljivi polimerni materijali.....	6
2.1. Podjela i svojstva biorazgradljivih polimera.....	7
2.1.1. Biorazgradljivi polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora.....	8
3. Kompozitni materijali.....	15
3.1. Polimerni kompoziti.....	16
3.2. Organska punila.....	18
3.2.1. Mljevene koštice masline.....	19
4. EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
4.1. Materijali.....	20
4.2. Priprava kompozita PLA/mMKM ekstrudiranjem.....	20
4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	22
4.4. Neizotermna termogravimetrija.....	24
5. REZULTATI I RASPRAVA.....	27
5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	27
5.2. Neizotermna termogravimetrija.....	38
6. ZAKLJUČAK.....	53
7. LITERATURA.....	54

UVOD

Većina polimernih materijala u općoj upotrebi proizvedeni su na osnovi petrokemikalija. Trend porasta korištenja sintetskih polimera kao materijala može se prepisati njihovoj niskoj cijeni, dobrim mehaničkim i estetskim svojstvima te otpornošću prema fizičkom starenju i okolišnim uvjetima. Takvi polimeri ne uklapaju se u prirodne tokove i nisu podložni biološkoj razgradnji tj. biodegradaciji. Zbog toga se ti materijali akumuliraju u prirodi i nastaje problem uklanjanja takvog plastičnog materijala iz okoliša. Slijedom navedenog, kao i činjenica da su količine fosilnih goriva ograničene i konačne, započelo je istraživanje alternativnih polimernih materijala. Razvija se plastika na biološkoj osnovi kao zamjena za tradicionalnu plastiku na bazi nafte te biorazgradljiva plastika s ciljem smanjenja onečišćenja okoliša.¹ Prednost sirovina na biološkoj osnovi jest činjenica da ugljik koji čini polimerne lance dolazi iz atmosfere (apsorbirani CO₂) i ugrađuje se u biljke procesom fotosinteze i drugim procesima. Biorazgradljiva plastika i biorazgradljivi polimeri prvi se put pojavljuju 1980 tih godina i brzo stječu popularnost zbog svojstava sličnih onima koje imaju sintetski polimeri. Postojani su tijekom upotrebe, a nakon upotrebe mogu se razgraditi.^{2,3} Polilaktidna kiselina (PLA) komercijalno je najuspješnija bioplastika zbog dobre mogućnosti obrade i mehaničkih svojstava. Točnije, mehanička svojstva poput visoke čvrstoće i Youngovog modula mogu se uspoređivati sa svojstvima tradicionalne plastike poput polistirena (PS) i polipropilena (PP). S druge strane, lomljivost te visoka cijena PLA predstavljaju problem kod primjene ovog polimera u brojnim područjima te otežavaju njegovu komercijalizaciju. Kako bi se prevladala loša svojstva PLA, on se miješa s različitim anorganskim ili organskim dodacima. U vidu održivosti, često korišteni dodaci su oni dobiveni iz prirodnih izvora kako bi se dobio 100 % biorazgradljivi materijal. U ovom radu kao punilo upotrijebljeno je brašno mljevenih koštica maslina modificirano stearinskom kiselinom (mMKM). Na ovaj se način, za razliku od korištenja anorganskih punila, u slučaju kompostiranja otpada povećava vrijednost komposta te 100 %-tno iskorištava plod masline. Osnovni cilj istraživanja usmjeren je na određivanje toplinskih svojstava kompozita PLA/mMKM.

1. Polimerni materijali

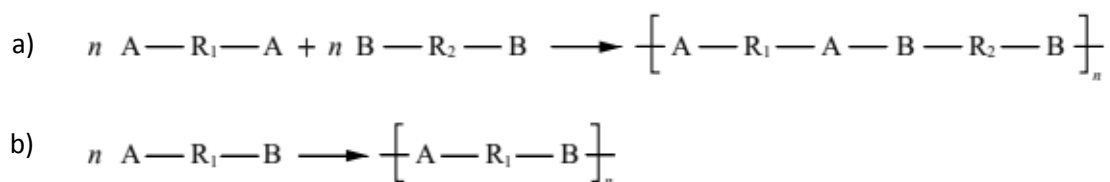
Naziv polimer prvi je upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833. godine, a dolazi od grčke riječi poli (πολυ) što znači „više“ i meros (μερος) što znači „dio“. Berzelius je taj naziv koristio za spojeve koji imaju jednak sastav, a razlikuju se iznosom molekule mase.⁴ Kemijski gledano, polimeri su dugolančane molekule sastavljene od velikog broja manjih molekula, mera, međusobno povezanih kovalentnim vezama, čija se molekularna masa mjeri od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Prvi korišteni polimeri bili su prirodnog porijekla (škrob, pamuk, vuna...), a početkom dvadesetog stoljeća kreće istraživanje i proizvodnja sintetskih polimera. Ključni aspekti upotrebe i primjene polimera zasniva se na njihovoj molekularnoj masi te raspodjeli molekularne mase. Prvi važni polimeri koji su pokazali ogromne mogućnosti novih materijala bili su sintetska smola dobivena kondenzacijom formaldehida i fenola poznata kao bakelit, te najlon, poznati polimerni materijal iz grupe poliamida. Tako je započeo daljnji razvoj znanosti o polimerima. Taj razvoj nije gotov, nego se i dalje istražuju odnosi između kemijske strukture i fizikalnih svojstava polimernih materijala.⁵ Polimerni materijali se ubrajaju u najvažnije tehničke materijale današnjeg doba zato što služe kao zamjena za uobičajene materijale poput stakla, metala, drveta ili keramike, slika 1. Primjeri revolucionarnih primjena ovih materijala su poluvodiči i silicijev čip u računalu, optička vlakna za prijenos informacija te polimerni kompoziti.



Slika 1. Prikaz razvoja tehničkih materijala kroz povijest⁶

1.1. Polimerizacija

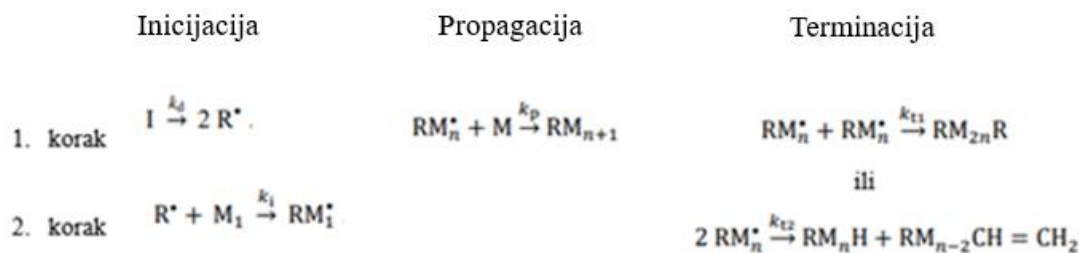
Polimerizacija se definira kao vrsta kemijske reakcije u kojoj monomeri (niskomolekulni spojevi), međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama preko funkcionalnih skupina čine spojeve visoke molekularne mase, tj. polimere. Prilikom upotrebljavanja termina koji se odnose na polimere i njihove tvorevine, važno je definirati razliku između monomera i mera. Monomer je molekula koja može stupiti u reakciju polimerizacije, a mer predstavlja najvažniju građevnu jedinicu molekule monomera koja doprinosi građi makromolekule.⁵ Reakcije polimerizacije odvijaju se samo pod određenim kemijskim i termodinamičkim uvjetima, a prikazuju se kao i sve druge kemijske reakcije – ukupnom reakcijom u kojoj reaktanti (uz odgovarajuće stehiometrijske koeficijente) stvaraju produkte (uz odgovarajuće stehiometrijske koeficijente). Ukupna reakcija je zbroj cijelog niza pojedinačnih, elementarnih reakcija, a u njoj nisu navedene sporedne reakcije koje se mogu odvijati za vrijeme polimerizacije.⁴ Flory, 1953. godine, predlaže podjelu polimerizacijskih reakcija prema mehanizmu reakcije na postupne (stupnjevite) i lančane polimerizacije.^{7,8} Stupnjevite i lančane polimerizacije značajno se razlikuju, a najveća je razlika u vrsti monomera koji mogu stupiti u kemijsku reakciju, slika 2. Nadalje, razlika postoji i u elementarnim stupnjevima reakcije gdje kod stupnjevite polimerizacije bilo koja jedinica može reagirati s nekom drugom, npr. monomer s dimerom ili pentamerom ili npr. tetramer s pentamerom ili tetramerom. Nasuprot tome, reakcija se kod lančanih polimerizacija zbiva isključivo između slobodnog radikala (molekule ili atomi s nesparenim elektronom koji se u pravilu označava s točkicom) i monomera, slika 3.⁷



Slika 2. Reakcije stupnjevite polimerizacije: a) reakcija dvije vrste monomera s istovrsnim funkcionalnim skupinama, b) reakcije jedne vrste monomera s raznovrsnim funkcionalnim skupinama

Početni korak lančane polimerizacije je inicijacija ili homolitičko razlaganje inicijatora I, pri čemu nastaju dva tzv. primarna radikala ($\text{R}\cdot$). Inicijacija je najsporiji, tj.

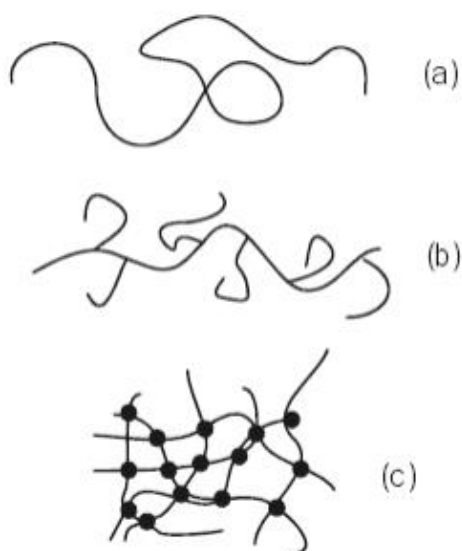
limitirajući korak polimerizacije. Koraci koji slijede nakon inicijacije su propagacija, odnosno reakcije uzastopne adicije velikog broja molekula monomera na rastući makromolekulni radikal, te terminacija ili prestanak rasta lanca makromolekule i završetak reakcije polimerizacije.



Slika 3. Reakcije lančane polimerizacije ⁴

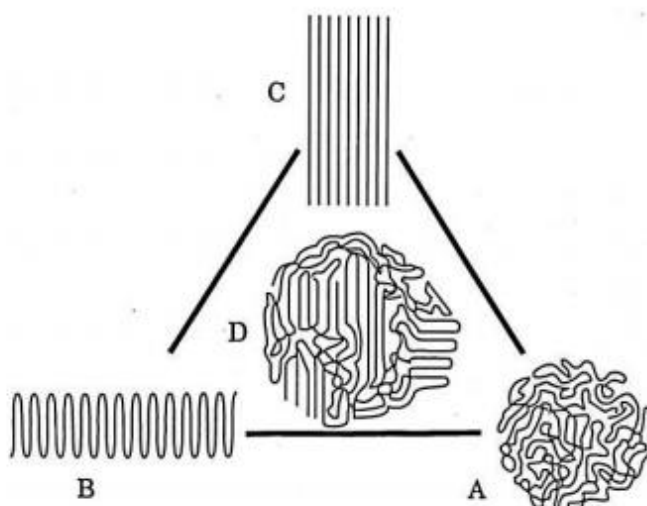
1.2. Nadmolekulna struktura polimera

Prema makroskopskoj strukturi razlikujemo linearne, razgranate i umrežene polimere kao što je prikazano na slici 4.



Slika 4. Klasifikacija polimera prema makroskopskoj strukturi:
a) linearni polimer, b) razgranati polimer, c) umreženi polimer⁹

Ovisno o stupnju sredenosti strukture polimera razlikujemo nekoliko nadmolekulnih struktura u kojima se polimeri mogu nalaziti. Nadmolekulna struktura općenito je struktura sastavljena od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi, a rezultat je prostornog uređenja molekula zbog međumolekulnih privlačnih sila. S obzirom da su polimeri kondenzirani sustav makromolekula, oni tvore posebne nadmolekulne strukturne oblike različitih stupnjeva sredenosti. Od potpuno nesređenih, amorfnih područja, do sređenih, kristalnih područja. Dok amorfnu polimernu strukturu karakterizira odsutnost bilo kakvog pravilnog poretka molekula, kod kristalnih struktura dolazi do ponavljanja određenog strukturnog trodimenzionalnog motiva. Na slici 5 nalazi se shematski prikaz morfološke građe polimernih tvari.⁴

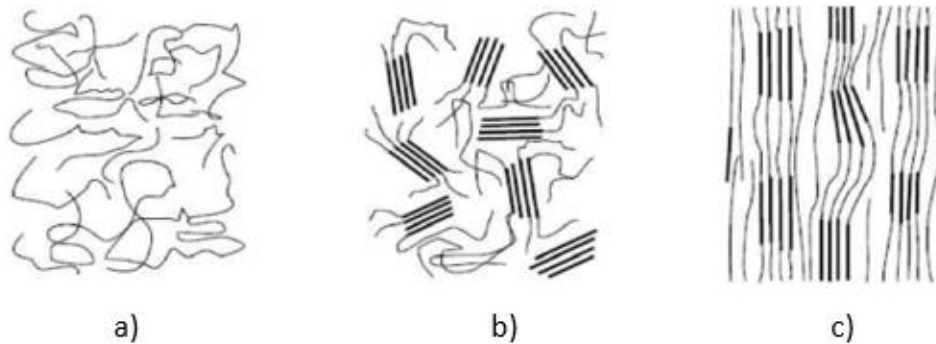


Slika 5. Prikaz morfološke građe polimernih tvari:

a) amorfno, b) savijeno kristalno, c) izduženo kristalno, d) kristalno, amorfno područje⁴

Kako bi stvaranje kristalnih područja kod polimera uopće bilo moguće, nužno je postojanje konformacija velike geometrijske pravilnosti kako bi se makromolekulni segmenti mogli međusobno pravilno poredati. Važna je također i jakost sekundarnih veza u linearnim makromolekulama, tj. što su one jače, veća je sklonost prema stvaranju uređenih kristalnih područja. No, zbog same morfologije makromolekula, polimeri rijetko tvore jedinične kristale koji postoje kod niskomolekulnih spojeva. U pravilu,

polimerni sustavi nikad ne tvore monokristale, već djelomično uređene strukture sastavljene od neuređene tj. amorfne osnove s dijelovima kristalnih područja (slika 5,d). Takvi se polimerni sustavi nazivaju kristalastim ili semikristalnim polimerima.⁴ Kristalasta se područja mogu dalje organizirati u orijentiranom, višem stupnju sredenosti kao što je i vidljivo na slici 6.



Slika 6. Nadmolekulska struktura makromolekula u: a) amorfnom b) kristalastom c) orijentiranom kristalastom polimeru⁹

Da bi se odredila granica do koje se neki polimer smatra kristalastim, uveden je pojam kristaličnosti. On ovisi o građi makromolekule i uvjetima polimerizacije. Ovisno o uvjetima, stupanj polimerizacije može varirati od 50 do 95% ukupnog volumena polimera.⁶ Stupanj kristalnosti polimernih sustava određuje se raznim eksperimentalnim metodama kao što su rendgenska difrakcija, pretražna diferencijalna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija te određivanjem gustoće materijala. Vrsta i oblik kristalnog područja ovise o uvjetima kojima je postignuta kristalizacija, točnije, o temperaturi i brzini hlađenja.⁴

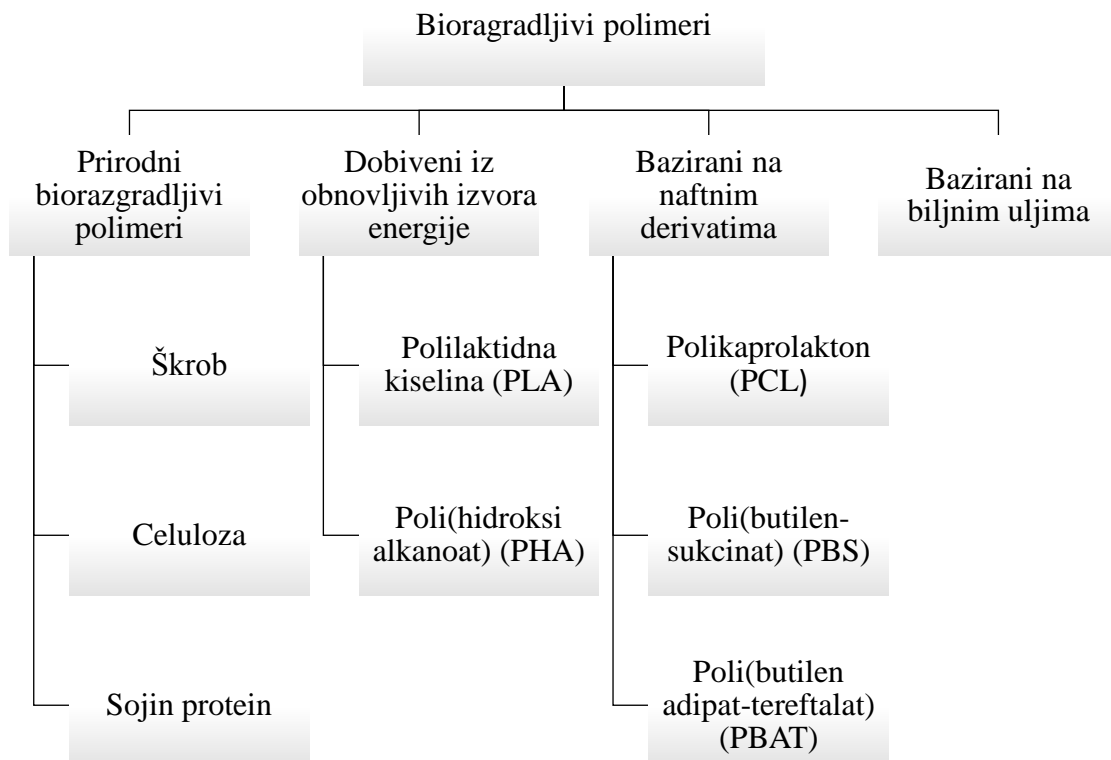
2. Biorazgradljivi polimerni materijali

Prirodni polimeri svoju primjenu u neprehrambene svrhe imaju od davnina. Biljna vlakna, škrob, koža i ostaci kostiju raznih životinja, svila itd. primjeri su polimera dobivenih iz prirode koji su se koristili kroz sva razdoblja ljudske povijesti. Biorazgradljivi polimeri počeli su se intenzivno i opširno istraživati 80ih godina prošlog stoljeća te su do danas kroz razne akademske i industrijske inicijative doživjeli nekoliko faza razvoja. Početno su bili istraživani i namijenjeni kao alternativno rješenje problema odlaganja sintetskog polimernog otpada na odlagalištima otpada zbog predviđanja da će

se dio prostora za odlaganje otpada postupno oslobađati ukoliko bi se dio polimernog otpada uspješno biorazgrađivao. Većina polimera tog vremena bili su bazirani na spojevima konvencionalne smole poliolefina s dodatkom škroba, a s vremenom bi se trebali prikladno razlagati bilo zbog biorazgradnje škroba ili svojstva fotodegradacije poliolefina. Zatim je uslijedila faza razvoja druge generacije biorazgradljivih polimera baziranih na fosilnim gorivima točnije iz nafte i naftnih derivata, koji su pokazali zadovoljavajuća svojstva biorazgradnje te su tako zauzeli svoje mjesto na tržištu. Ovi polimeri uglavnom uključuju alifatske poliestere: polikaprolakton (PCL), poli(butilen-sukcinat) (PBS), poli(butilen-sukcinat-adipat) (PBSA) i ostale alifatske kopoliestere i alifatsko-aromatske kopoliestere kao što je poli(butilen-adipat terefalat) (PBAT). U međuvremenu su se znanstvenici posvetili razvoju biorazgradivih polimera koje je moguće pronaći u prirodi kao što su škrob, celuloza, sojin protein i biljno ulje. Škrob i sojin protein moguće je plastično oblikovati toplinskim i mehaničkim putem uz prisustvo odgovarajućeg modifikatora. Tako obrađeni škrob ili sojin protein moguće je u odgovarajućim omjerima pomiješati sa sintetskim plastomerima kako bi se dobio biorazgradljivi polimerni kompozit. Nadalje, celulozna vlakna se mogu koristiti u polimernim kompozitima kao ojačala. Polilaktidna kiselina (PLA) i poli(hidroksi alkanoat) (PHA) predstavljaju dva najvažnija biorazgradljiva polimera dobivena iz obnovljivih izvora. Oni su termoplastični i pokazuju mehanička svojstva i mogućnost obrade slična polimerima na bazi fosilnih goriva. Njihovo otkriće predstavlja važan korak i napredak u razvoju biorazgradljivih polimera.¹⁰

2.1. Podjela i svojstva biorazgradljivih polimera

Biorazgradljivi polimeri mogu se podijeliti s obzirom na njihov kemijski sastav, podrijetlo i način dobivanja, metode prerade, primjenu, prema ekonomskoj važnosti i slično. S obzirom na podrijetlo dijele se u tri skupine: biorazgradljivi polimeri koje možemo pronaći u prirodi, polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora i sintetski polimeri bazirani na nafti, slika 7.²



Slika 7. Podjela biorazgradljivih polimera s obzirom na podrijetlo¹¹

2.1.1. Biorazgradljivi polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora

Moderna otkrića iz područja znanosti o polimera dopuštaju razvoj prirodnih polimera s poboljšanim svojstvima prerade i primjene. Za razliku od prirodnih polimera koje možemo pronaći u okolišu, sinteza ovih polimera moguća je uz ljudski doprinos prirodnim biološkim izvorima. Prema ISO 472 biorazgradljivi polimeri iz obnovljivih izvora definiraju se kao plastika dizajnirana da pretrpi značajne promjene kemijske strukture pod određenim uvjetima okoliša rezultirajući gubitkom ostalih svojstava. Promjena kemijske struktura rezultat je djelovanja mikroorganizama koji se javljaju u prirodi.¹² Najvažniji predstavnici ove grupe biorazgradljivih polimera su poli(hidroksi-alkanoat) (PHA) i polilaktidna kiselina (PLA).²

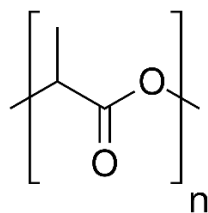
3.1.1.1. Polilaktidna kiselina (PLA)

Polilaktidna kiselina ili polilaktid (PLA) vodeći je polimer na tržištu biopolimera s najboljom dostupnošću i najatraktivnijom strukturom troškova. Komercijalna vrijednost otkrivena je 1932. godine kada je Carothers uspio proizvesti PLA niske molekulne mase samo zagrijevanjem mliječne kiseline u vakuumu dok je uklanjao kondenziranu vodu. Problem koji se tada pojavio bio je kako povećati molekulnu masu proizvoda koja je konačno i postignuta uz polimerizaciju uz otvaranje prstena.¹³ Polilaktid se prvi put komercijalno upotrijebio u SAD-u 1974. godine u kombinaciji s poliglikolnom kiselinom (PGA), kao konac za šivanje u medicini, a poznat je pod imenom Vicryl.¹⁴

U usporedbi s drugim biopolimerima, proizvodnja PLA ima brojne prednosti uključujući

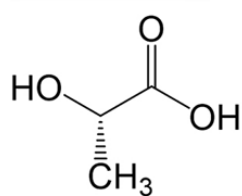
- proizvodnju monomera laktida iz mliječne kiseline, koja se proizvodi fermentacijom iz obnovljivih poljoprivrednih izvora (kukuruz)
- smanjivanje značajnih količina ugljikovog dioksida
- značajna ušteda energije
- sposobnost recikliranja tj. povratak u mliječnu kiselinu procesima hidrolize ili alkoholize
- sposobnost proizvodnje hibridne ambalaže od papira i plastike koja se može kompostirati
- redukcija otpada na odlagalištima otpada
- poboljšanje poljoprivredne ekonomije
- sposobnost prilagođavanja fizičkih svojstava modifikacijama materijala.¹⁵

PLA je biorazgradljivi alifatski termoplastični poliester s monomerom mliječne kiseline dobivenih iz prirodnih izvora, slika 8. Mliječna kiselina (2-hidroksi propionska kiselina) može se sintetizirati i iz nafte, ali gotovo sva dostupna kiselina na tržištu proizvodi se fermentacijom ugljikohidrata pomoću mikroorganizama u anaerobnim uvjetima.

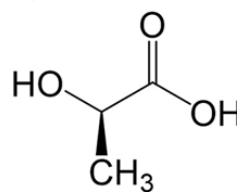


Slika 8. Struktura polilaktidne kiseline¹⁶

Njezine dvije optički aktivne konfiguracije, L(+) i D(-) (slika 9) nastaju bakterijskom fermentacijom ugljikohidrata (homofermentativnom i heterofermentativnom). Poželjno je da se za industrijsku proizvodnju koristi homofermentacijska metoda jer daje veće prinose mliječne kiseline i manje količine nusproizvoda. Opći postupak sastoji se od korištenja bakterijskih vrsta roda *Lactobacillus*, kao što su *Lactobacillus delbrueckii*, *L. amylophilus*, *L. bulgaricus* i *L. leichmanii*, u pH rasponu od 5,4 do 6,4, pri temperaturama od 38 do 42 °C kod niskih koncentracija kisika.¹⁴ Zbog kiralnosti cikličkog dimera mliječne kiseline postoje tri stereokemijske forme: L-laktid, D-laktid i *mezo*-laktid prikazane slikom 10. Ekvimolarna smjesa L- i D-laktida naziva se racemična smjesa i ona je optički neaktivna. PLA jedan je od rijetkih polimera čija se stereokemijska struktura može modificirati polimerizacijom kontrolirane smjese L- ili D-izomera za dobivanje amorfnih i kristaliničnih polimera visokih molekularnih masa. Općenito, polimer građen od L-izomera naziva se poli(L-laktid) (PLLA), a polimer građen od D-izomera poli(D-laktid) (PDLA), dok polimer dobiven s oba stereoisomera naziva se poli(D,L-laktid) (PDLLA).¹⁷



L(+) mliječna kiselina



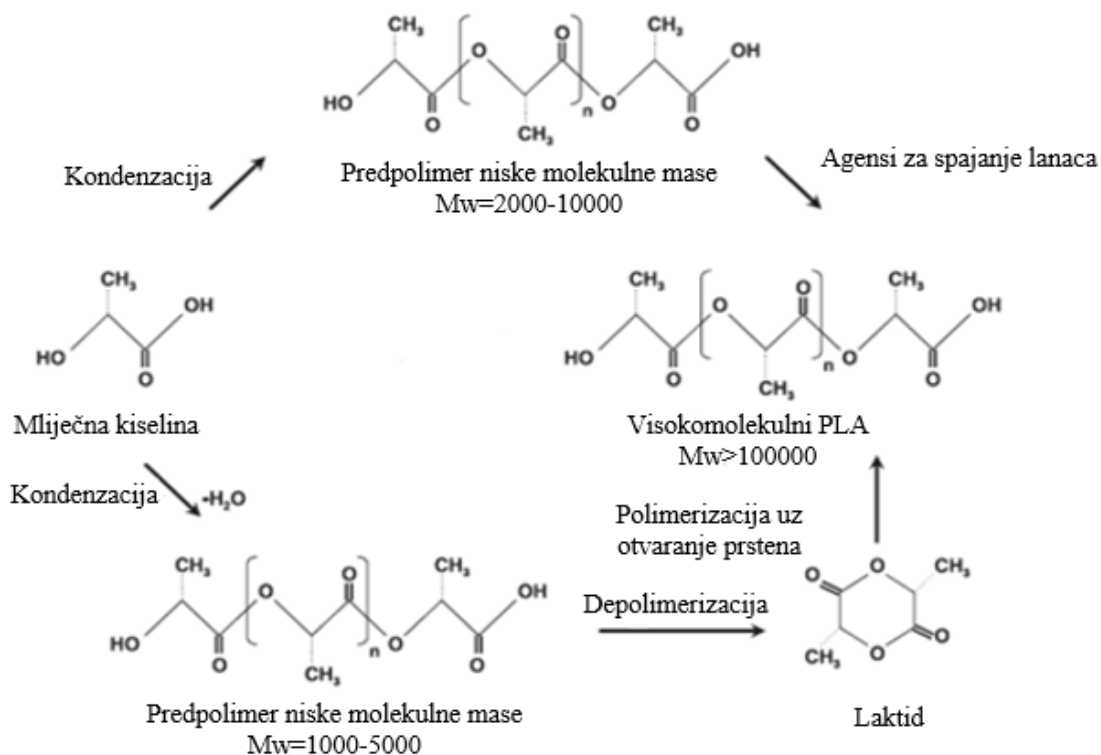
D(-) mliječna kiselina

Slika 9. Optički aktivni monomeri mliječne kiseline¹⁴



Slika 10. Optički stereoizomeri laktida¹⁴

Dvije glavne metode pretvorbe monomera mliječne kiseline u polimer visoke molekularne mase (PLA) su indirektna metoda putem laktida te direktna polimerizacija mliječne kiseline, slika 11. Oba se produkta klasificiraju kao PLA.¹⁶ Prva metoda uključuje kontinuirani proces polimerizacije uz otvaranje prstena laktida. Kondenzacija vodene mliječne kiseline daje PLA predpolimere niske molekularne mase. Predpolimer se depolimerizira povećanjem temperature polikondenzacije i smanjenjem tlaka, pri čemu nastaje smjesa laktidnih stereoizomera. Razni organometalni katalizatori (npr. kositrov(II)-di-(etil-2-heksanoat)(Sn(Oct)₂)) koriste se za povećanje brzine i selektivnosti reakcije. Dobivena se smjesa pročišćava vakuumom i vraća ponovno na početak postupka. Kontrolom procesa polimerizacije uz otvaranje prstena moguće je odabrati stereoizomer intermedijera laktida, a time i svojstva dobivenog PLA. Za razliku od prve metode, drugom metodom izravne polimerizacije mliječne kiseline, odmah se dobiva PLA visoke molekularne mase postupkom na bazi organskih otapala uz azeotropno uklanjanje vode destilacijom.¹⁸

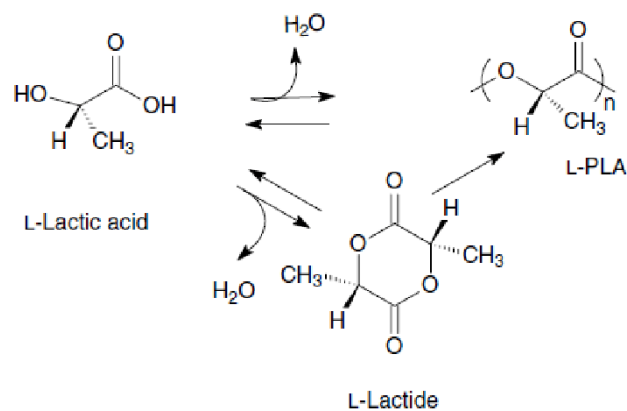


Slika 11. Metode sinteze PLA¹⁴

PLA je pri sobnoj temperaturi tvrd i krut te mu je temperatura staklastog prijelaza (T_g) oko 60 °C. Ova karakteristična točka odnosi se na promjenu pokretljivosti amorfne faze. Ataktički homopolimer ima staklište pri 60 °C, a kristalni homopolimeri koji imaju određeno ograničenje u pokretljivosti amorfne faze mogu imati staklište do 70 °C – ovisno o toplinskoj obradi. Temperatura taljenja, T_m , je u području od 160 do 190 °C. I staklište i talište PLA ponajprije ovise o stereoizomerima korištenim u procesu polimerizacije. Ovisno o uvjetima kristalizacije, PLA može kristalizirati u α , β ili γ strukturnom obliku.¹¹

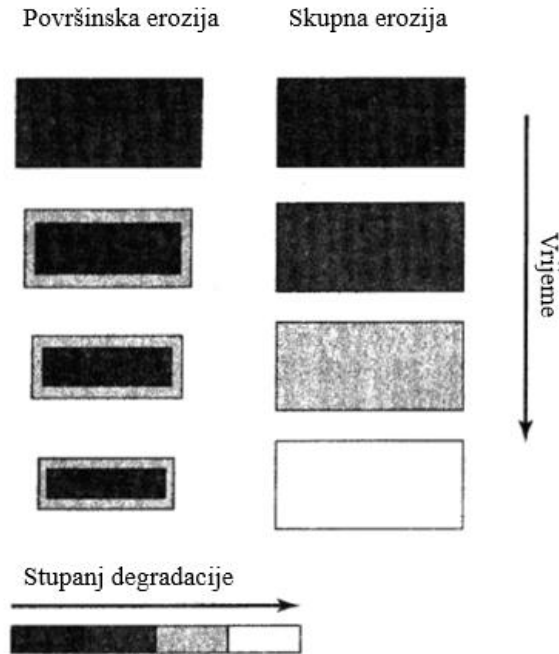
Karakteristika biorazgradljivosti PLA određuje područje njegove primjene, a ujedno predstavlja i njegovo najvažnije svojstvo.³ Esterske skupine u PLA omogućuju hidrolitičku razgradnju polimernih lanaca. Kemijska razgradnja PLA u njegov monomer presudna je za regeneraciju i ponovnu sintezu polimera, a time se smanjuju utjecaji na okoliš povezani s njegovom proizvodnjom i odlaganjem. Dodatno, proizvodnja PLA od recikliranog materijala omogućuje značajnu uštedu energije u usporedbi s uporabom

sirovog materijala.¹⁸ Mehanizam razgradnje ovisi o čimbenicima koji se mogu podijeliti u dvije skupine: 1) čimbenici povezani sa svojstvima materijala kao što su molekularna masa, kristalnost, struktura komonomera, poroznost i 2) čimbenici povezani s uvjetima razgradnje: temperatura, pH, koncentracija otopljene tvari, enzimi itd.¹¹ Reakcija cijepanja lanca tijekom hidrolitičke razgradnje PLA preferencijalno se odvija u amorfnim područjima, što dovodi do povećanja kristalnosti polimera. Nakon cijepanja lanaca krajnje karboksilne skupine djeluju katalitički na hidrolitičku razgradnju PLA u samokataliziranom i samoodržavajućem procesu. Ta se hidrolitička razgradnja odvija heterogeno i brža je unutar molekularne strukture nego što je na površini.



Slika 12. Putevi polimerizacijske degradacije PLA ¹⁸

U vodenim otopinama nastavlja se hidrolitička razgradnja PLA slučajnim cijepanjem esterske veze. Općenito, hidrolitička razgradnja čvrstog polimera na bazi PLA mogu se odvijati kroz dva različita mehanizma: površinske ili heterogene reakcije te skupne ili homogene erozije, slika 13. Masivni erozijski mehanizam nastaje kad se hidrolitička razgradnja odvija homogeno, bez obzira na dubinu od površine materijala. Mehanizam hidrolitičke razgradnje mijenja se od skupne do površinske erozije kada debljina materijala postane veća od kritične. Međutim, neki autori izvještavaju da se mehanizam razgradnje PLA odvija putem ubrzane skupne erozije, kada je materijal deblji od 0,5 – 2 mm.¹⁸



Slika 13. Razlike između površinske i skupne erozije

Iako je složena, razgradnja PLA može se sagledati kroz dvije faze. Prvo je slučajno hidrolitičko cijepanje esterskih veza koje se nastavlja difuzijom vode u amorfna područja. U postupku razgradnje raste stupanj kristalnosti. U sljedećoj fazi, hidrolitički napad počinje od ruba prema središtu kristalnih domena s degradacijom glavnih dijelova amornog područja. Općenito, lanci u kristalnom području otporni su na hidrolizu u usporedbi s onima u amornim područjima, jer je pristup molekula vode lancima unutar krutih kristalnih područja nemoguć. Takva se kristalna područja nazivaju „kristalnim ostatcima“.^{11,18}

Kao kruti termoplastični materijal PLA ima slična svojstva kao široko primjenjivi poli(etilen-tereftalat) (PET) i polistiren (PS), ali poprilično se razlikuje od polietilena (PE) i polipropilena (PP).¹ U tablici 1 dan je prikaz nekih značajki PLA te usporedba sa široko primjenjivim polimerima.

Tablica 1¹. Usporedba toplinskih i mehaničkih svojstava PLA sa široko primjenjivim polimerima

	T_g /°C	T_m [°C]	Vlačna čvrstoća /MPa	Youngov modul /GPa	Istezanje pri prekidu /%	Čvrstoća na savijanje /MPa	Modul savijanja /GPa
PLA	57-58	140-180	53	2,4	5	92	3,4
PET	69	255	47	3,5	2-83	118	4
PP	-20	175	31	1,5-2	80-350	40	1,5
PS	85	105-110	35	3-3,5	4	70	2,5
PA6	60	220	56-90	2	70	77,2	1,3

PLA ima veći modul savijanja od PP, PS, PA6, a u nekim slučajevima veći i od PET. Također vlačna čvrstoća te čvrstoća na svijanje uglavnom je veća kod PLA. Youngov modul elastičnosti sličan je kao i kod standardnih petrokemijskih polimera. Uz navedeno, svojstva biorazgradljivosti i biokompatibilnosti čine PLA poželjnim polimernom u medicini i farmaceutskoj industriji gdje se koristi za implatante u tijelu i gdje se može resorbirati, kao zavoj za rane, umetak za fiksiranje kostiju i kao nosač lijekova. Također, popularan je kao ambalažni materijal kod šalica za jednokratnu upotrebu, kutija za hladnu gotovu hranu i salate.¹⁹

3. Kompozitni materijali

Kompozitni materijali igrali su važnu ulogu tijekom ljudske povijesti, od poboljšanja životnog smještaja ranih civilizacija do omogućavanja modernih inovacija. Kompoziti nude brojne pogodnosti među kojima su ključni otpornost na koroziju, fleksibilnost dizajna, mala masa i velika čvrstoća. Kompoziti su proželi našu svakodnevicu te se koriste u građevinarstvu, ali i u medicini, cestovnom i zrakoplovnom transportu te mnogim drugim životnim sferama. Kompozitni materijali ili kompoziti su heterogeni, višefazni sustavi dobiveni kombinacijom dviju ili više komponenata s ciljem dobivanja novih materijala željenih svojstava i strukture. Kompoziti pokazuju razne prednosti u usporedbi s konvencionalnim materijalima. Poželjni su zbog boljih mehaničkih svojstava, otpornosti na koroziju, održavanja, vijeka trajanja, te su jači, lakši i jeftiniji od tradicionalnih materijala. "Dizajniranjem svojstava" mogu se poboljšati svojstva kao što su krutost, čvrstoća, tvrdoća, masa, ponašanje pri visokim temperaturama, kemijska postojanost, električna ili toplinska vodljivost.²⁰ Svojstva

kompozita ovise o svojstvima komponenata tj. matrice i ojačala (punila), veličini i raspodjeli, volumnom udjelu, obliku sastavnica te prirodi i jakosti veza između matrice i ojačala. Matrica je kontinuirana faza sustava, a punilo diskontinuirana faza. Matrica okružuje ojačalo, drži ga zajedno i štiti od vanjskih utjecaja, prenosi opterećenja na punilo, daje vanjski oblik kompozitu, određuje njegovo ponašanje pod djelovanjem vanjskih utjecaja, npr. utjecaj atmosfere.²⁰ Ona posjeduje većinu željenih fizičkih, kemijskih i procesnih svojstava, a punilo poboljšava neka važnija svojstva poput vlačne čvrstoće, otpornosti prema puzanju ili otpornosti prema pucanju. Zadaća ojačala je da bude nosivi element kompozita, osigura visoku čvrstoću, krutost i otpornost na trošenje te ostala zahtijevana svojstva kompozita (toplinska i električna vodljivost). Ojačala se mogu koristiti i u svrhu povećanja ekonomičnosti matrice (miješanjem s materijalom koji će poboljšati izgled ili smanjiti cijenu, održavajući ostala dobra svojstva matrice).²¹ Kompozitni materijali dijele se prema vrsti materijala koji čine matricu i obliku ojačala. Matrica može biti metalna (MMC), keramička (CMC) i polimerna (PMC).

Punila u obliku praha ili kratkih vlakana dodaju se polimerima u količini do 25 % ukupnog volumena, a ojačala u obliku vlakana ugrađuju se u polimernu osnovu u količini 50 – 80 % ukupnog volumena.^{9, 22}

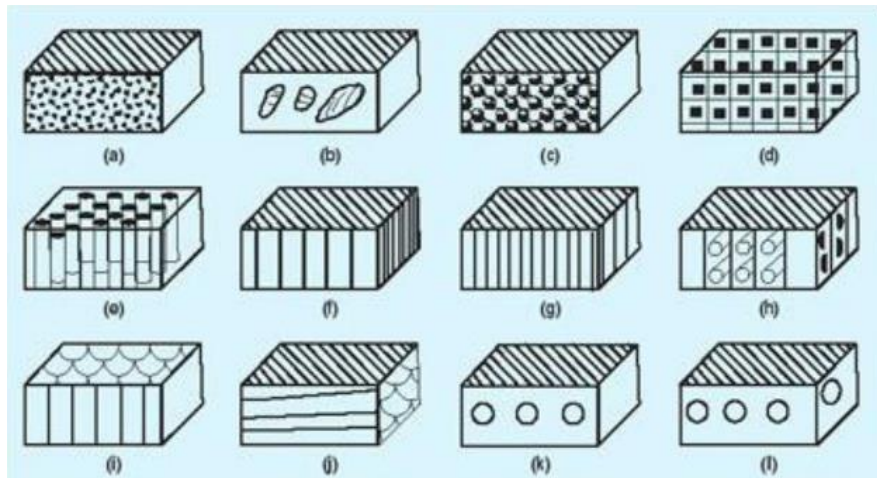
3.1. Polimerni kompoziti

Općenito, polimerni kompozit se sastoji od tri komponente: a) polimerne matrice kao kontinuirane faze, b) ojačanja kao diskontinuirane ili disperzne faze, uključujući vlakna i čestice te c) finog međufaznog područja poznatog kao međupovršina ili granica faza. Među polimernim matricama važnu ulogu ima utjecaj ponašanja polimera pri povišenim temperaturama. Tako su kompoziti s termoreaktivnom matricom dominantniji od kompozita s termoplastičnom matricom. Termoreaktivne matrice su polimerni materijali koji tijekom procesa polimerizacije tvore visoko umrežene strukture. Izlaganjem visokoj temperaturi materijal će se razgraditi zbog kidanja primarnih veza. Termoplastične matrice su polimerni materijali koji do temperature mekšanja ili taljenja ne mijenjaju kemijsku strukturu, te se pri tim temperaturama mogu oblikovati, a hlađenjem zadržavaju postignuti željeni oblik.^{9,22} I termoplastične i termoreaktivne matrice imaju svoje mjesto na tržištu polimernih kompozita. Termoreaktivne mase obično su čvršće i manje lomljive od termoplastičnih te imaju

bolju kemijsku otpornost, a među njih spadaju poliesterske smole, smole vinil estera, poliuretani itd. Brza industrijalizacija u zemljama u razvoju jedan je od glavnih čimbenika za pojačavanje tržišta termoreaktivnih masa. Potražnja za visokoučinkovitim i laganim materijalima javlja se u raznim industrijama poput industrije automobila, te kod proizvodnje spremnika za kemikalije i spremnika za vodu. Međutim, upotreba termoplastičnih polimera poput akrila, poliolefina, akrilonitril/butadien/stiren (ABS) itd., olakšava oblikovanje i preradu jer se oni mogu ponovno toplinski obraditi. Upotreba termoplastičnih masa rastući je trend u industriji polimera ojačanim vlaknima. Termoplastične mase također nude jednostavnije rješenje za recikliranje kompozitnih materijala, što je jedan od važnijih faktora prilikom plasiranja novog kompozitnog materijala. Termoplastični kompoziti mogu više puta proći kroz ciklus grijanja i hlađenja, čime proizvod dobiva neodređeni rok trajanja i dodaje veću vrijednost industriji koja se bavi recikliranjem kompozita.²²

Kao i kod ostalih kompozitnih materijala svojstva polimernih kompozita ovise o svojstvima matrice i ojačala, njihovoj vrsti, dispergiranosti, udjelu i obliku ojačala te interakcijama između polimerne matrice i ojačala. Interakcije (disperzne i polarne, adhezija) između polimerne matrice i punila uspostavljaju se na međupovršini faza. Kontakt između faza u kompozitnom sustavu nije dvodimenzionalan, već se promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom ojačala prenose na sljedeći sloj polimernih molekula, dublje u masu polimera, dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube. Stoga je kontakt između faza sustava trodimenzionalan odnosno definira se kao međufazni sloj ili međufaza. Udio polimera u međufaznom sloju ovisi o specifičnoj površini punila, fleksibilnosti polimernih lanaca, slobodnoj energiji površine ojačala, kohezijskom radu polimerne matrice i interakcijama na međupovršini.²³ Oblik i orijentacija ojačala u kompozitima također uvjetuje njegovo ponašanje. Ojačala u obliku čestica, vlakana, pločica i laminata različito se raspoređuju unutar matrice. Ojačala u obliku čestica nemaju preferiranu orijentaciju i uglavnom se koriste za poboljšanje svojstava i snižavanje cijene izotropnih materijala. Čestice mogu biti sferične, kubične pravilne i nepravilne geometrije.²⁴ Na slici 14 prikazane su sheme kompozita različitih konstrukcija ovisno o raspodjeli i obliku ojačala: a) polimer punjen česticama, b) kompozit s ojačalom u obliku diskova, c) sferične čestice, d) kockasti kompozit, e) šipke/štapići u matrici, f) sendvič konstrukcija, g) staklo-keramički kompozit, h) poprečno ojačani kompozit, i) vertikalna

saća, j) horizontalna saća, k) kompozit perforiran s jedne strane, l) kompozit perforiran s dvije strane.²²



Slika 14. Podjela ojačala različitih oblika i veličina unutar matrice²²

3.2. Organska punila

Prirodna vlakna koja se koriste za punjenje i ojačavanje kako termoplastičnih tako i termoreaktivnih masa predstavljaju jednu od najbrže rastućih vrsta polimernih dodatka. Najviše korišteno organsko punilo je drveno vlakno, a prate ga i vlakna drugih bilja poput kenafa (vrsta hibiskusa), jute, lana, konoplje i sisla (vrsta agave).²⁵ Uz navedene prirodne polimere, kao organska punila često se koriste i sintetički polimeri (alifatski i aromatski poliamidi i poliesteri) te ugljik tj. grafit (ugljična vlakna i pločice, ugljične nanocjevčice i čađa). Ovi organski dodaci imaju mnoge prednosti nad anorganskim: nisku gustoću, visoku žilavost, prihvatljivu čvrstoću, biorazgradljivost, nisku cijenu, manju uporabu neobnovljivih izvora itd. Također, mogu poboljšati neka mehanička i termomehanička svojstva osnovnog materijala. Organska punila mogu povećati čvrstoću slično kao i anorganska, a uočeno smanjenje udarne žilavosti se još uvijek provjerava. Navedeni utjecaji izraženiji su što je količina dodanog organskog punila veća. Veći dodatak punila otežava preradljivost materijala, ali je vidljiv trend povećanja udjela organskih punila u biorazgradljivim polimerima što je u skladu s održivim razvojem.³

3.2.1. Mljevene koštice masline

Kako bi se minimizirali negativni učinci nekih plastičnih struktura, promičući čistu, zelenu tehnologiju i recikliranje proizvoda, upotreba koštice i sjemena sve se više proučavaju kao punilo u polimernim kompozitima.

Koštica i sjeme masline važan su nusproizvod koji se u velikim količinama generira u industriji prerade maslinovog ulja i stolnih maslina bez koštica. Glavne komponente koštice masline su lignoceluloza, hemiceluloza, celuloza i lignin, a uz njih kao važne komponente cijele masline spadaju proteini, masti, fenoli, šećeri te razni poliol. Lignocelulozni materijali odlikuju se mnogim pozitivnim značajkama kao što su: niska gustoća, niski zahtjevi za procesnom opremom, biorazgradljivost itd. Glavna upotreba ove biomase je za izgaranje pri proizvodnji električne energije ili topline. Nadalje, mljevene koštice masline našle su svoju primjenu i jako su cijenjene u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, te u raznim granama industrije, primjerice za proizvodnju furfurala, kao punilo pri preradi plastičnih masa, a potencijalnu primjenu imaju i kao biosorbenti te stočna hrana.²⁶

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Materijali

U radu su upotrijebljeni sljedeći materijali:

- modificirane mljevene koštice masline sa stearinskom kiselinom (mMKM)
- granule i usitnjena polilaktidna kiselina (PLA), (NatureWorks Ingeo™, dobavljač Resinex Croatia d.o.o., Hrvatska, 3100HP, $\overline{M}_n=72,000 \text{ g mol}^{-1}$, $\overline{M}_w=130,000$)

Uzorci mMKM i usitnjeni PLA za pripravu kompozita dobiveni prethodnim istraživanjem.²⁷

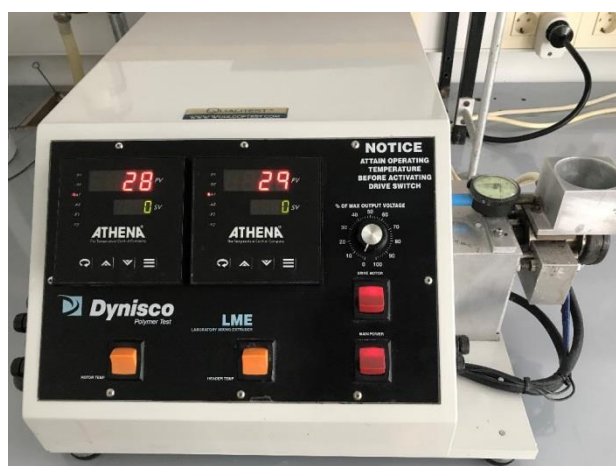
Laboratorijski pribor i uređaji:

- sušionik
- analitička vaga
- tarionik
- ekstruder

Usitnjeni PLA i mMKM su sušeni u sušioniku oko 6 sati pri 100 °C kako bi se uklonila prisutna vlaga.

4.2 Priprava kompozita PLA/mMKM ekstrudiranjem

Priprava kompozita PLA/mMKM provedena je pomoću laboratorijskog ekstrudera s rotirajućim cilindrom Dynisco LME 230 (Qualitest, Kanada) koji je prikazan na slici 15. Prije rada na ekstruderu važno je odabrati temperaturu glave ekstrudera i temperaturu rotora, brzinu okretanja rotora te veličinu osovinskog prostora. Odabir optimalnih temperatura je važan korak prije prerade jer previsoka temperatura glave ekstrudera i rotora može uzrokovati razgradnju polimernog materijala te oštetiti ekstruder. Ekstruder ima promjenjivu brzinu motora s kontrolom koja omogućava konstantnu brzinu rotora pri promjenjivom opterećenju. Intenzivnije miješanje može se postići smanjenjem veličine međuprostora, a brži prolaz može se ostvariti njegovim povećanjem. Temperatura glave i rotora iznosila je 175 °C a frekvencija okretaja rotora 120 o min⁻¹. Veličina međuprostora između puža ekstrudera i pužnice bila je oko 0,5 mm.



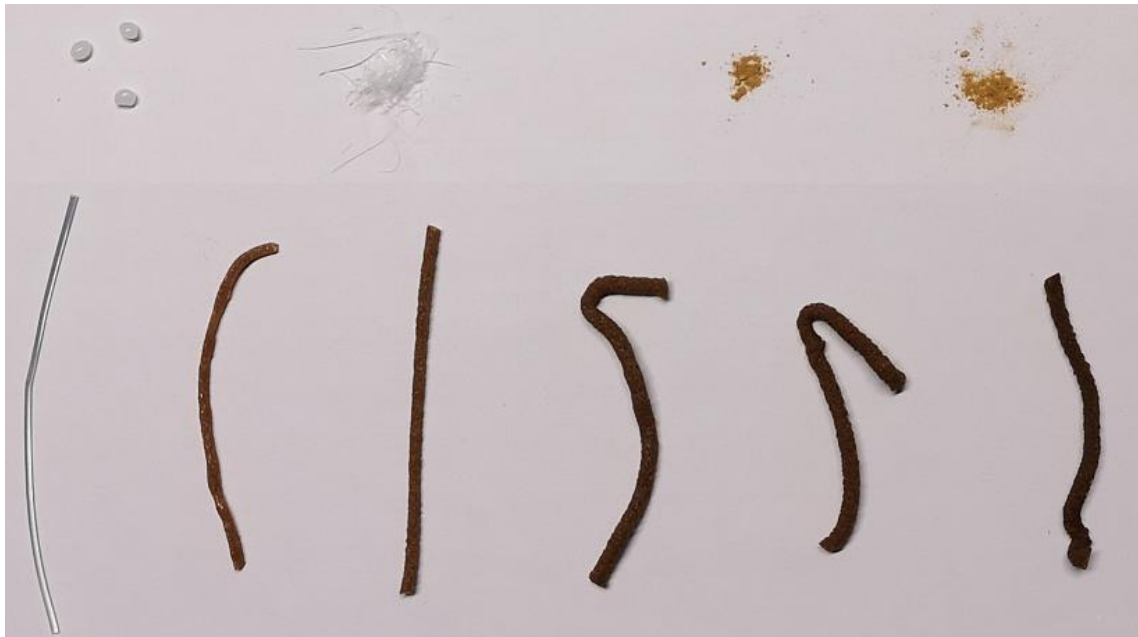
Slika 15. Laboratorijski ekstruder Dynisco

Homogenizacija samljevenog PLA i praha mMKM provedena je u ahatnom tarioniku kako bi se prije ekstrudiranja dobila što homogenija smjesa. Homogena smjesa polimera i punila kontinuirano se dodavala u lijevak ekstrudera na grijani rotirajući cilindar u malim količinama kako bi se izbjeglo zadržavanje smjese u lijevku zbog mogućeg razdvajanja komponenata smjese. Smjesa se zatim tali, stlačuje i potiskuje prema grijanoj glavi ekstrudera. Na ovaj način pripremljeni su kompoziti s različitim udjelima (mas%) PLA i mMKM prikazanim u tablici 2.

Tablica 2. Sastav i oznake uzoraka

Uzorak	Sastav / mas%	
	PLA	mMKM
PLA granula	100	0
PLA vlakno	100	0
mMKM	0	100
100PLA/0mMKM	100	0
90PLA/10mMKM	90	10
80PLA/20mMKM	80	20
70PLA/30mMKM	70	30
60PLA/40mMKM	60	40
50PLA/50mMKM	50	50

Pripremljeni kompoziti PLA/mMKM prikazani su na slici 16.



Slika 16. Uzorci granula i usitnjene PLA, mMKM i ekstrudiranih kompoziti PLA/mMKM

4.3.. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za analizu toplinskih svojstava pripremljenih polimernih kompozita upotrebljen je diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823^e (Mettler Toledo, Švicarska) opremljen sustavom za hlađenje ispod sobne temperature, slika 17.



Slika 17. Diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823^e

Instrument je kalibriran s indijem ($T_m = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 28,45 \text{ J g}^{-1}$). Prije početka rada sustav je stabiliziran od 0,5 do 1 sata. Mjerenja su provedena u zatvorenim aluminijskim posudicama probušenih poklopaca u atmosferi dušika ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Ispitci

pripremljenih kompozita ispitivani su određenom metodom. Ispitci su prvo zagrijavani od 25 do 205 °C brzinom 20 °C min⁻¹ (prvo zagrijavanje). Pri 205 °C zadržani su 1 min nakon čega su ohlađeni na 0 °C brzinom 20 °C min⁻¹ (prvo hlađenje) i pri toj temperaturi zadržani 1 min. Od 0 °C ponovno su zagrijani na 205 °C brzinom 20 °C min⁻¹ (drugo zagrijavanje). Svi ispitci bili su mase od oko 15 mg.

DSC krivulje prikazuju ovisnost toplinskog toka o temperaturi. Iz DSC krivulja prvog zagrijavanja mogu se odrediti sljedeće značajke:

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

Iz DSC krivulja hlađenja mogu se odrediti sljedeće značajke:

- temperatura kristalizacije iz taline, $T_{mc}/^\circ\text{C}$
- toplina kristalizacije iz taline, $H_{mc}/\text{J g}^{-1}$.

Iz DSC krivulja drugog zagrijavanja mogu se odrediti iste značajke kao i iz prvog zagrijavanja uz dodatak značajki staklastog prijelaza:

- temperatura staklastog prijelaza, $T_g/^\circ\text{C}$
- promjena specifičnog toplinskog kapaciteta staklastog prijelaza, $\Delta c_p/\text{J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

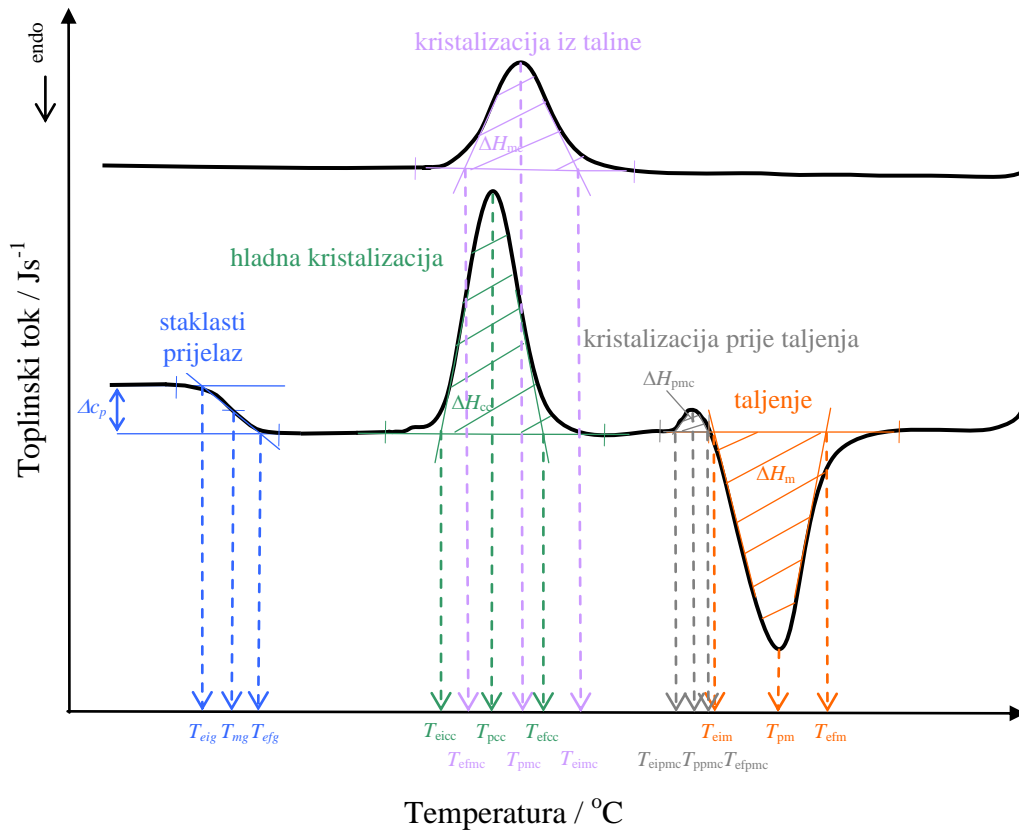
Sukladno hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3:2009 za određivanje toplinskih prijelaza pomoću DSC-a, a u slučaju kristalizacije i taljenja, određene su dvije temperature iako standard nalaže tri temperature po prijelazu:

- ekstrapolirana početna temperature prijelaza, T_{ei} (npr. T_{eim} -ekstrapolirana početna temperature taljenja) / °C
- temperatura u vršku endoterme ili egzoterme, $T_p/^\circ\text{C}$.

Kod staklastog prijelaza su sukladno hrvatskoj normi HRN ISO 11357-2:2009 određene također dvije temperature:

- ekstrapolirana početna temperature prijelaza, $T_{ei}/^\circ\text{C}$
- temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti, $T_m/^\circ\text{C}$.

Način određivanja prijelaza prikazan je na slici 18.



Slika 18. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije³

Pomoću vrijednosti topline taljenja (ΔH_m) i sume toplina svih kristalizacija ($\Sigma \Delta H_c$) PLA u uzorcima te topline taljenja potpuno kristalne PLA ($\Delta H_{100\%}$) moguće je izračunati stupanj kristalnosti uzoraka (X_c) primjenom izraza:

$$X_c / \% = \frac{\Delta H_m + \sum \Delta H_c}{\Delta H_{100\%} \times w_{PLLA}} \quad (1)$$

gdje $\Delta H_{100\%}$ iznosi 93 Jg^{-1} a w predstavlja maseni udio PLA u uzorcima.³

4.4. Neizotermna termogravimetrija

Toplinska razgradnja polimernih kompozita istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom (TG) analizom, termogravimetrom Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD), slika 19.



Slika 19. Termogravimetar Pyris 1 TGA

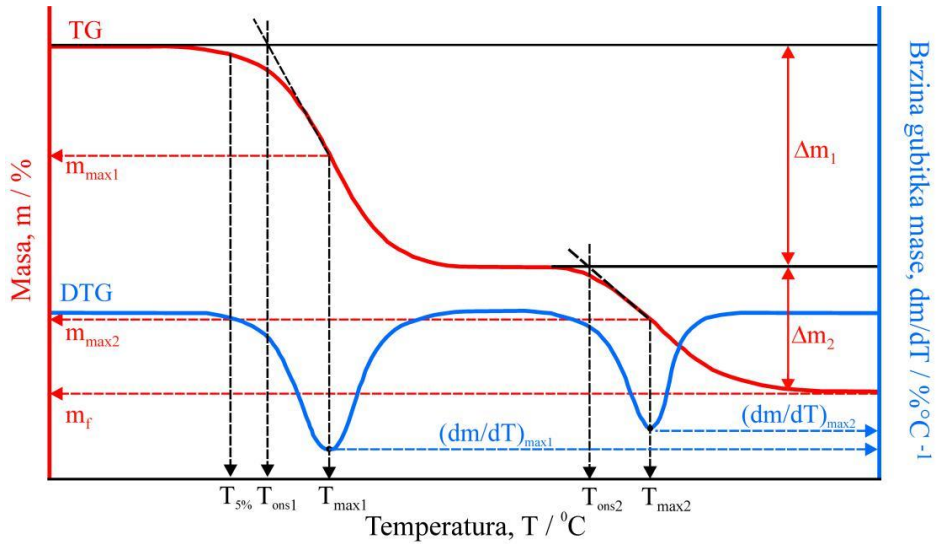
Masa ispitaka bila je oko 14 mg. TG analiza provedena je u temperaturnom području od 50 do 500 °C u struji dušika (protok je $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1} . Rezultati neizotermne termogravimetrijske analize su termogravimetrijska (TG) i derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG krivulja predstavlja promjenu mase ispitaka u ovisnosti o temperaturi, a DTG krivulja predstavlja brzinu promjene mase ispitaka s temperaturom. Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji u obliku jednog ili više pikova.

Iz TG i DTG krivulja određene su sljedeće značajke prema HRN EN ISO 11358-1:2014 standardu:

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

- ostatna masa ispitka, m_f / g ili %.

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



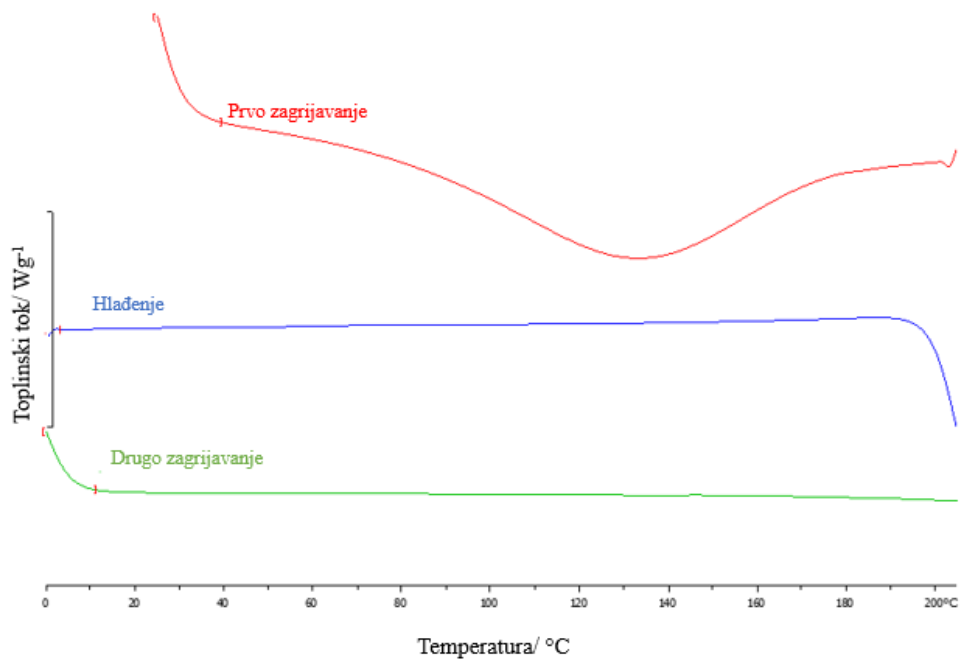
Slika 20. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja³

i

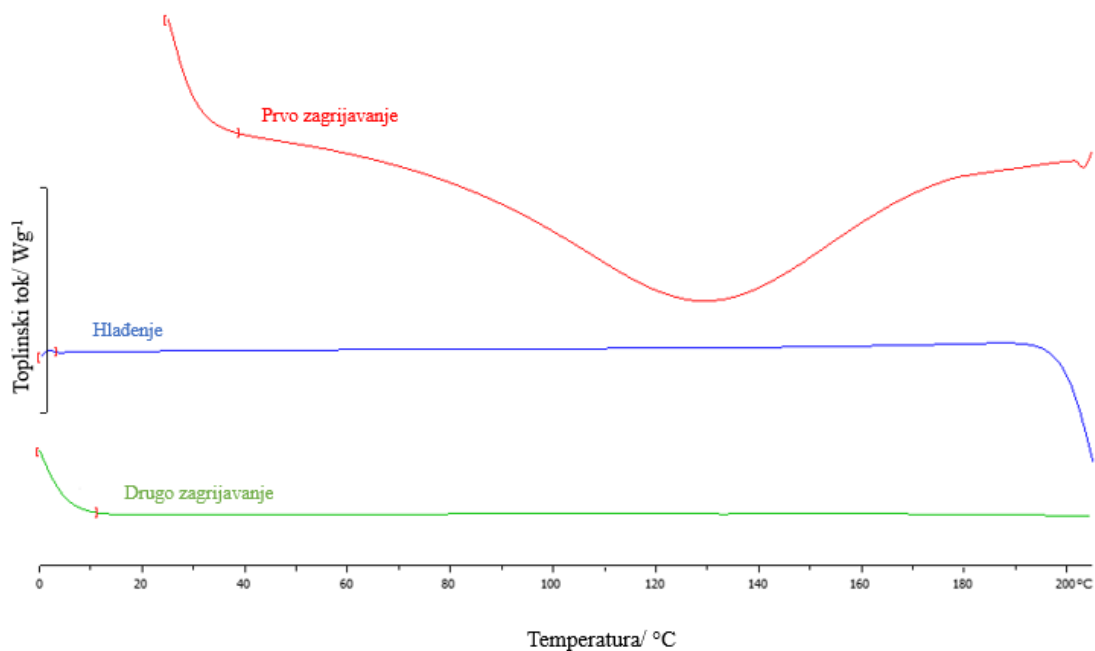
5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Normalizirane DSC krivulje početnih komponenata te polimernih kompozita PLA/mMKM prikazane su na slikama 21-30. DSC krivulje prikazuju prvo zagrijavanje (crvena boja), hlađenje (plava boja) i drugo zagrijavanje ispitaka (zeleno boja), a određene karakteristične temperature i topline prijelaza prikazane su u tablicama 3-5. Primjenom DSC-a istraživao je utjecaj modificiranog organskog punila iz obnovljivih izvora na toplinska svojstva i kristalnost biorazgradljivog polimera. Krivulje prvog zagrijavanja odraz su utjecaja toplinske prošlosti na sve uzorke, pri čemu treba naglasiti kod kompozita i istovremeni utjecaj mMKM na toplinska svojstva i kristalnost PLA. Krivulje drugog zagrijavanja predstavljaju samo utjecaj dodataka na PLA, tj. u ovom slučaju mMKM na toplinska svojstva i kristalnost PLA.

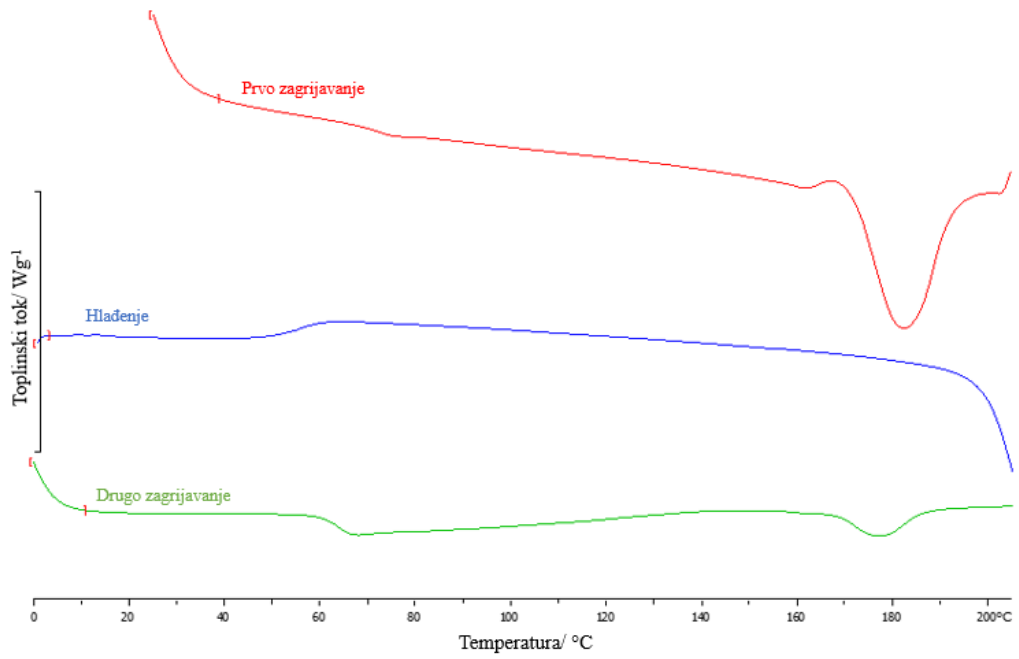


Slika 21. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja nemodificiranih MKM

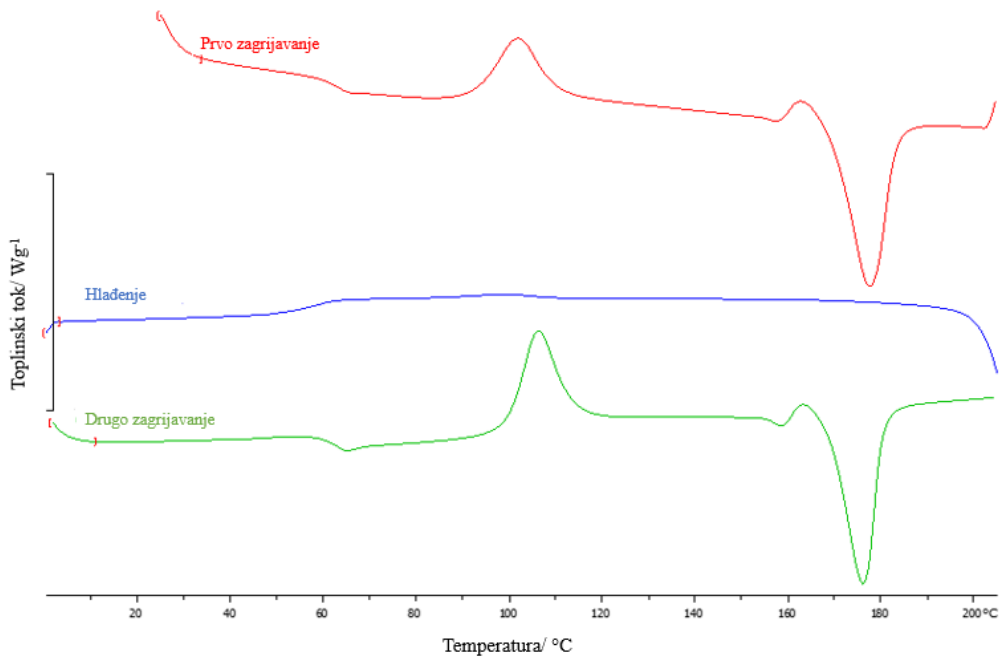


Slika 22. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja mMKM

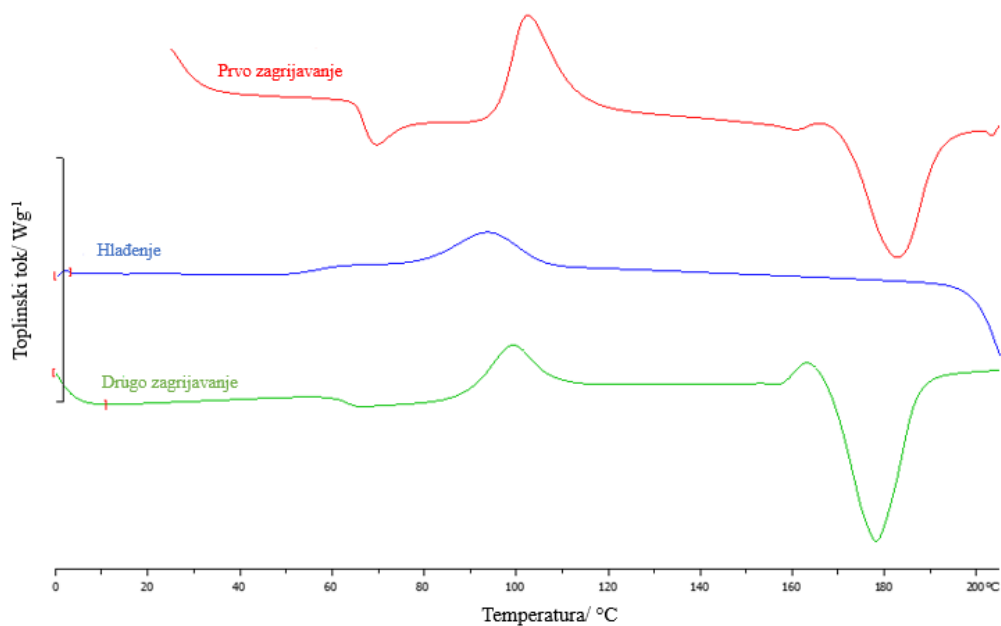
DSC krivulje MKM i mMKM, slike 21 i 22, ne ukazuju na veliku razliku u toplinskim svojstvima prije i nakon modifikacije površine punila stearinskom kiselinom. Prvo zagrijavanje MKM i mMKM pokazuje isparavanje vode iz punila dok se hlađenjem kao ni tijekom drugog zagrijavanja ne uočavaju nikakvi fazni prijelazi. S obzirom na nepostojanje faznih prijelaza ova tehnika nije prikladna za određivanje efikasnosti modifikacije površine punila, ali će ukazati na promjene faznih prijelaza PLA uslijed djelovanja punila, koje bi mogle upućivati na uspostavljanje interakcija između punila i polimera.



Slika 23. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja PLA granula

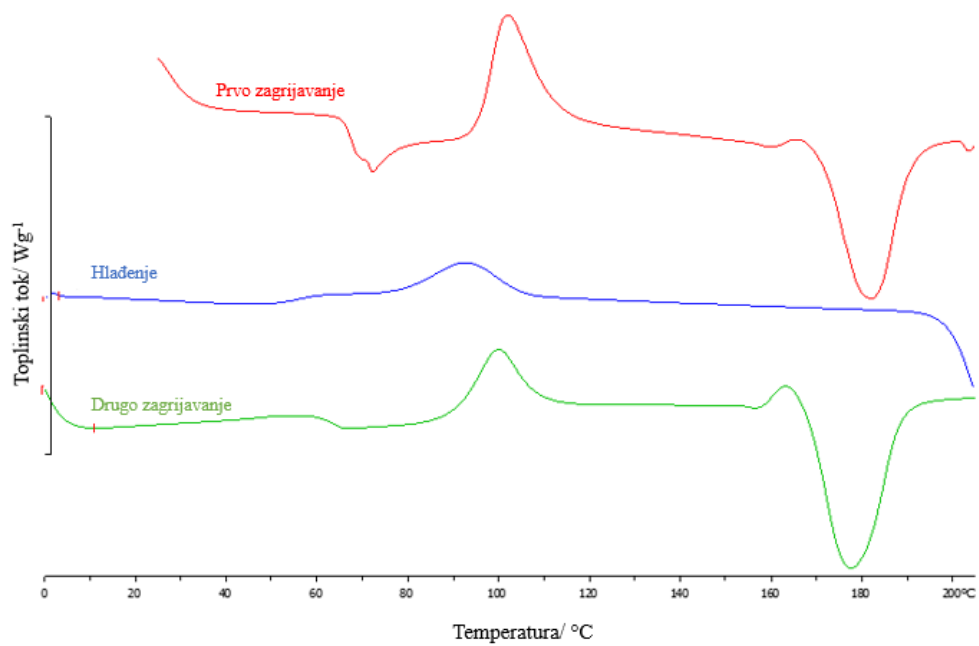


Slika 24. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja usitnjenog PLA

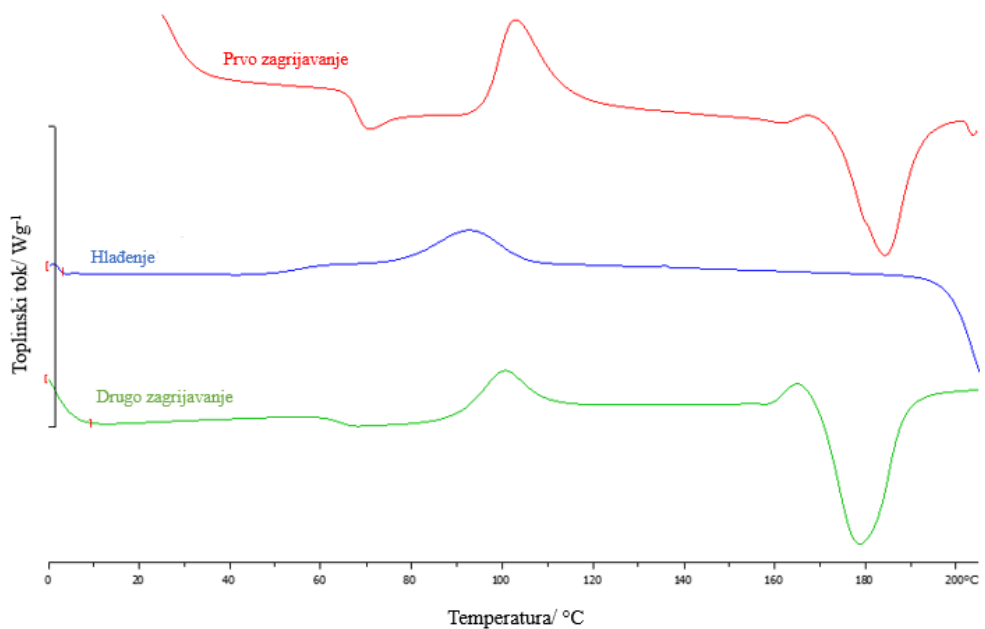


Slika 25. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja kompozita 100PLA/0mMKM

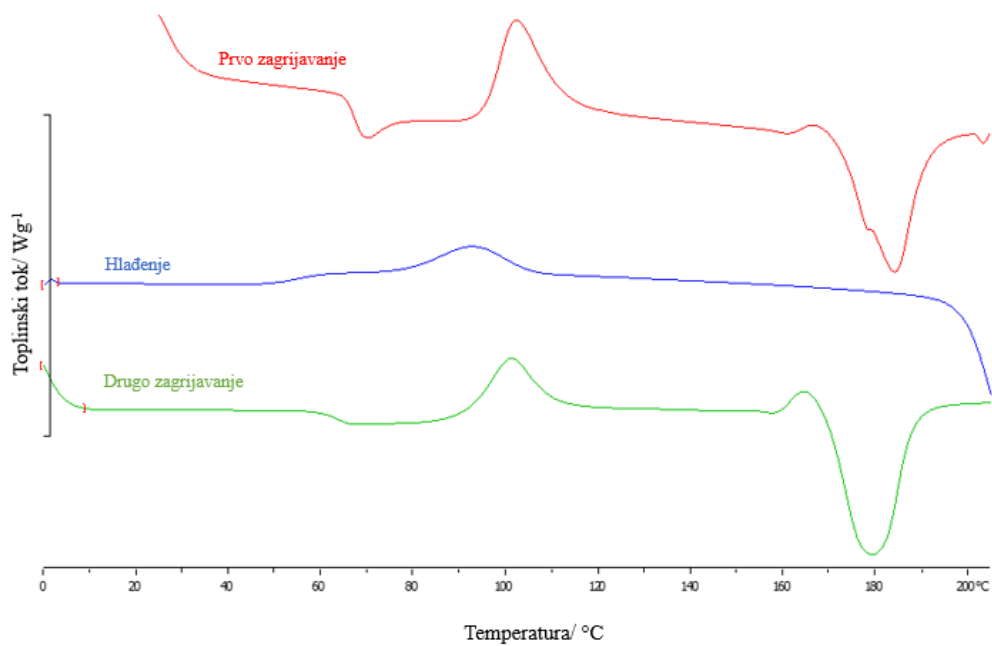
Ispitivanje toplinskih svojstava i kristalnosti PLA granule, usitnjenog PLA i kompozita 100PLA/0mMKM provedeno je zbog ispitivanja utjecaja postupka usitnjavanja, tj. postupka pripreme na toplinska svojstva i kristalnost PLA. Na slikama 23-25 uočava se razlika između DSC krivulja ovih uzoraka zbog različite toplinske prošlosti PLA koja je dovela do pojavljivanja ili nepojavljivanja faznog prijelaza hladne kristalizacije tijekom prvog zagrijavanja. Tijekom hlađenja i drugog zagrijavanja također postoji razlika u pojavljivanju kristalizacije iz taline te hladne kristalizacije, kao i očite razlike u veličinama svih faznih prijelaza (pikovi kristalizacije i taljenja). Razlog navedenom bi mogla biti razgradnja PLA tijekom prerade, ali za takve zaključke treba analizirati toplinske značajke koje se nalaze u tablicama 3-5. Razlog može biti i različito inicirana kristalizacija PLA tijekom hlađenja koja je onda utjecala na fazne prijelaze kristalizacije i taljenja drugog zagrijavanja, ali iz nepoznatog razloga što bi se trebalo u nekom drugom istraživanju ispitati.



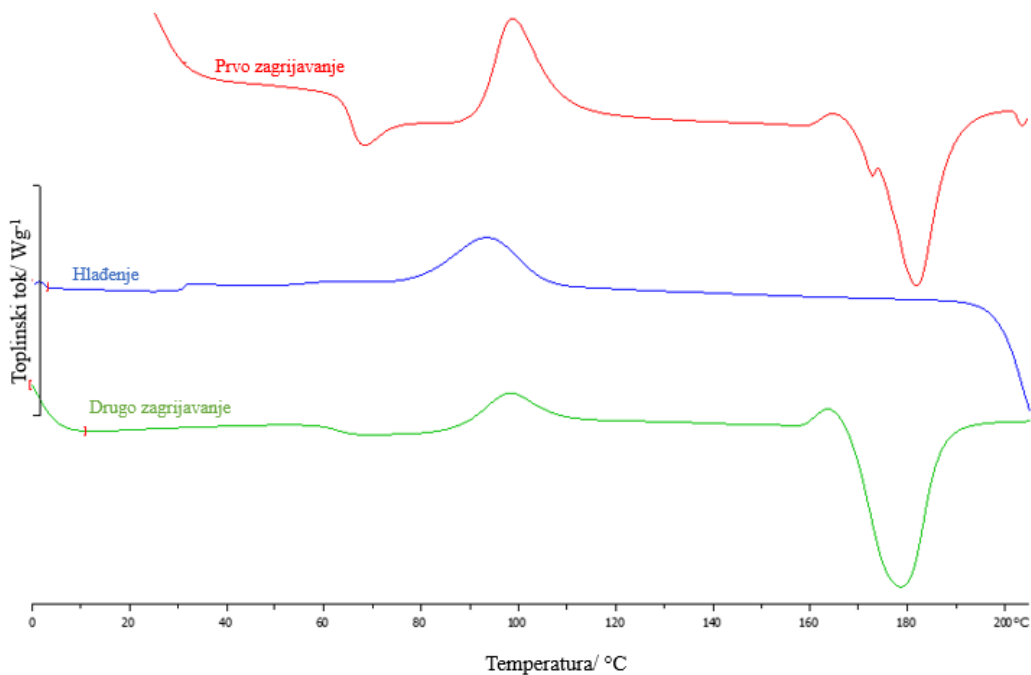
Slika 26. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja kompozita 90PLA/10mMKM



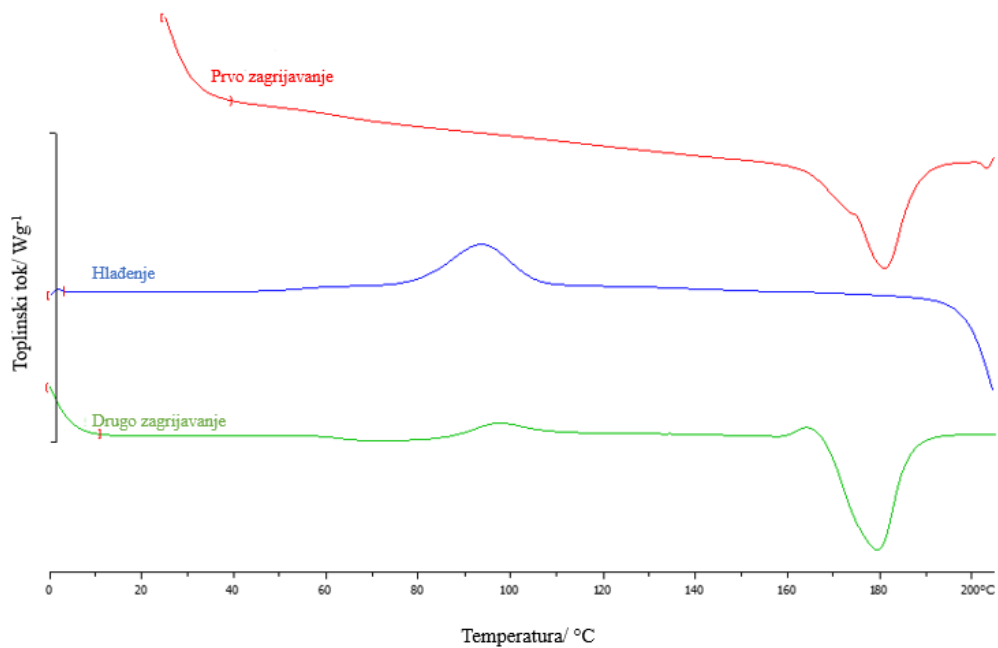
Slika 27. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja kompozita 80PLA/20mMKM



Slika 28. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja kompozita 70PLA/30mMKM



Slika 29. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja kompozita 60PLA/40mMKM



Slika 30. DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja kompozita 50PLA/50mMKM

DSC krivulje kompozita PLA/mMKM, slike 26-30, pokazuju iste fazne prijelaze kao i svi čisti uzorci PLA (PLA granula, usitnjeni PLA i 100PLA/0mMKM) uz pojavljivanje "ramena" (između 172 i 177 °C) na glavnom endotermnom piku taljenja kod kompozita s 30 i više mas% mMKM koji nakon uklanjanja toplinske prošlosti uzoraka nestaje. Iz slika DSC krivulja se jedino kod kompozita s najvišim udjelom mMKM uočava veća razlika u oblicima faznih prijelaza u odnosu na čist PLA, tj. kompozit 100PLA/0mMKM.

Tablica 3. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja referentnih uzoraka i kompozita PLA/mMKM

Uzorak	T_{eicc1} / °C	T_{pcc1} / °C	$-\Delta H_{cc1}$ / J g ⁻¹	T_{eipmc1} / °C	T_{ppmc1} / °C	$-\Delta H_{pmc1}$ / J g ⁻¹	T_{eim1} / °C	T_{pm1} / °C	ΔH_{m1} / J g ⁻¹	X_{c1} / %
MKM	-	-	-	-	-	-	*75	*131	*92,9	-
mMKM	-	-	-	-	-	-	*75	*128	*116,7	-
PLA granula	-	-	-	162	166	0,9	171	181	42,6	45
usitnjeni PLA	92	102	18,0	158	162	2,6	169	176	35,7	8
100PLA/0mMKM	96	103	32,2	161	166	0,8	171	182	40,8	16
90PLA/10mMKM	95	102	28,2	161	165	0,6	171	183	35,0	7
80PLA/20mMKM	96	103	25,2	162	167	0,9	173	183	31,5	7
70PLA/30mMKM	95	102	24,2	161	166	0,8	172	**177 183	31,2	10
60PLA/40mMKM	92	99	16,7	160	164	0,9	173	**172 181	22,2	8
50PLA/50mMKM	-	-	-	-	-	-	170	**173 180	27,6	59

* - ne događa se taljenje kristalne faze MKM i mMKM već isparavanje vode

** - javlja se "rame" na glavnom piku taljenja koje se moglo odrediti samo T_{pm}

Tablica 4. Značajke DSC krivulja hlađenja referentnih uzoraka i kompozita PLA/mMKM

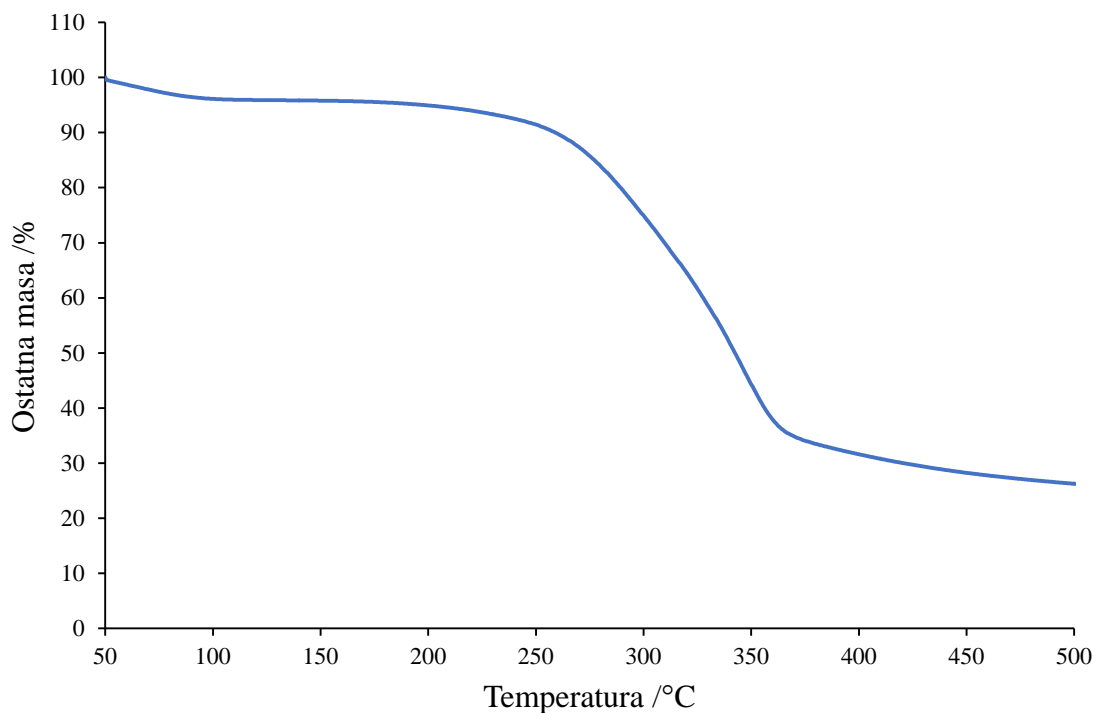
Uzorak	T_{eimc} / °C	T_{pmc} / °C	$-\Delta H_{mc}$ / J g ⁻¹
MKM	-	-	-
mMKM	-	-	-
PLA granula	-	-	-
usitnjeni PLA	109	99	1,4
100PLA/0mMKM	106	94	13,7
90PLA/10mMKM	106	93	9,7
80PLA/20mMKM	106	93	11,0
70PLA/30mMKM	106	93	8,2
60PLA/40mMKM	106	94	9,7
50PLA/50mMKM	106	94	12,0

Tablica 5. Značajke DSC krivulja drugog zagrijavanja referentnih uzoraka i kompozita PLA/mMKM

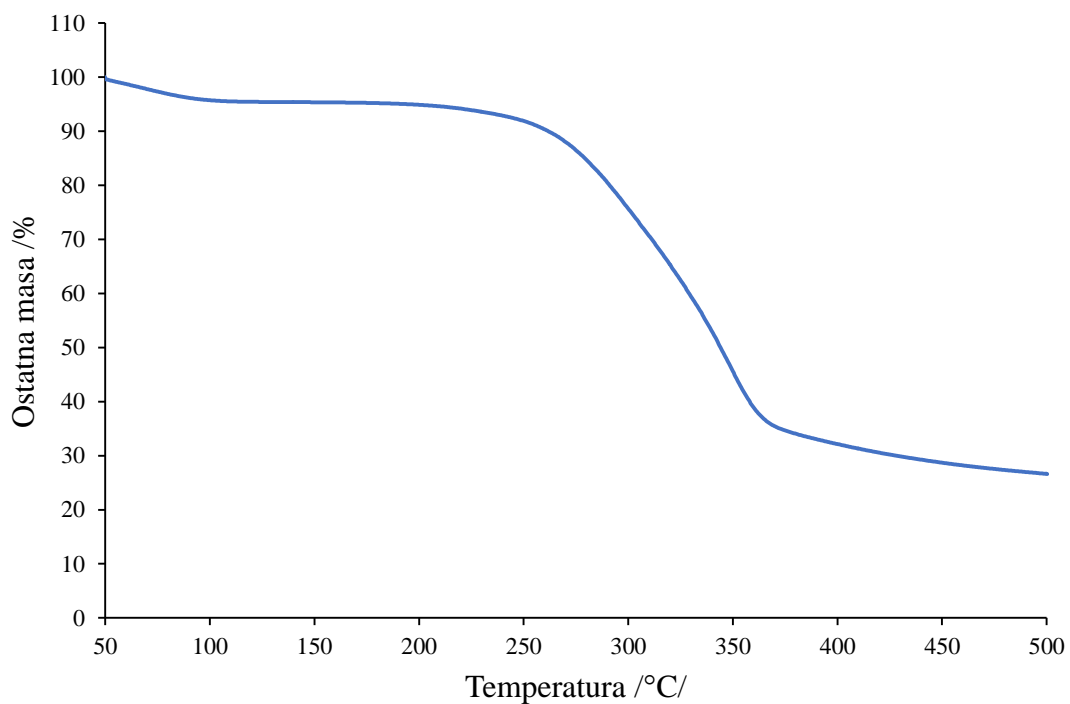
Uzorak	T_{eig} / °C	T_{mg} / °C	Δc_p / J g ⁻¹ °C ⁻¹	T_{eicc2} / °C	T_{pcc2} / °C	$-\Delta H_{cc2}$ / J g ⁻¹	T_{eipmc2} / °C	T_{ppmc2} / °C	$-\Delta H_{pmc2}$ / J g ⁻¹	T_{eim2} / °C	T_{pm2} / °C	ΔH_{m2} / J g ⁻¹	X_{c2} / %
MKM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mMKM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PLA granula	60	63	0,54	-	-	-	-	-	-	167	176	6,8	7
usitnjeni PLA	59	62	0,48	99	106	24,9	159	163	2,2	169	176	30,6	4
100PLA/0mMKM	59	62	0,33	89	99	16,1	158	162	2,5	168	177	45,9	29
90PLA/10mMKM	59	62	0,29	90	100	15,7	158	163	1,9	168	176	39,1	26
80PLA/20mMKM	60	63	0,28	90	100	11,6	159	164	2,2	170	175	35,1	29
70PLA/30mMKM	60	63	0,29	92	101	12,5	159	164	2,1	169	178	34,1	30
60PLA/40mMKM	58	62	0,17	88	98	6,1	158	163	1,0	168	178	26,8	35
50PLA/50mMKM	58	63	0,18	86	97	3,2	159	164	0,7	168	178	25,6	47

5.2. Neizotermna termogravimetrija

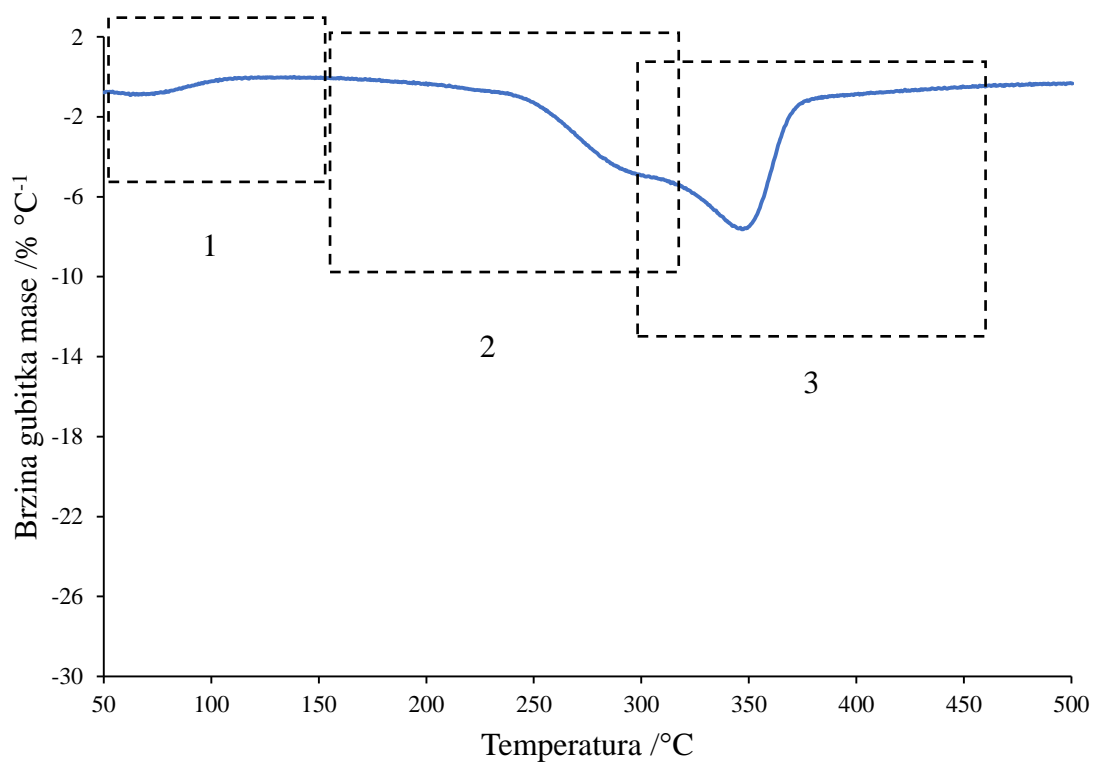
Toplinska postojanost polimernih materijala je od izuzetne važnosti jer se tijekom prerade polimer izlaže temperaturi iznad tališta pri čemu može doći do njegove razgradnje i promjene svojstava materijala. Osim kod prerade važno je dobro definirati temperaturu do koje se polimerni materijal, tj. konačni proizvod može upotrebljavati bez iniciranja razgradnje i spomenute promjene svojstava materijala. Dodaci polimerima kao što su u ovom radu punila mijenjaju toplinsku postojanost upotrijebljenog polimera, te ju je zbog toga važnog ispitati u njihovoj prisutnosti. Dobivene TG i pripadajuće DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje početnih komponenata te polimernih kompozita PLA/mMKM prikazane su na slikama 31-50, a njihove karakteristične značajke prikazane su u tablicama 6-7.



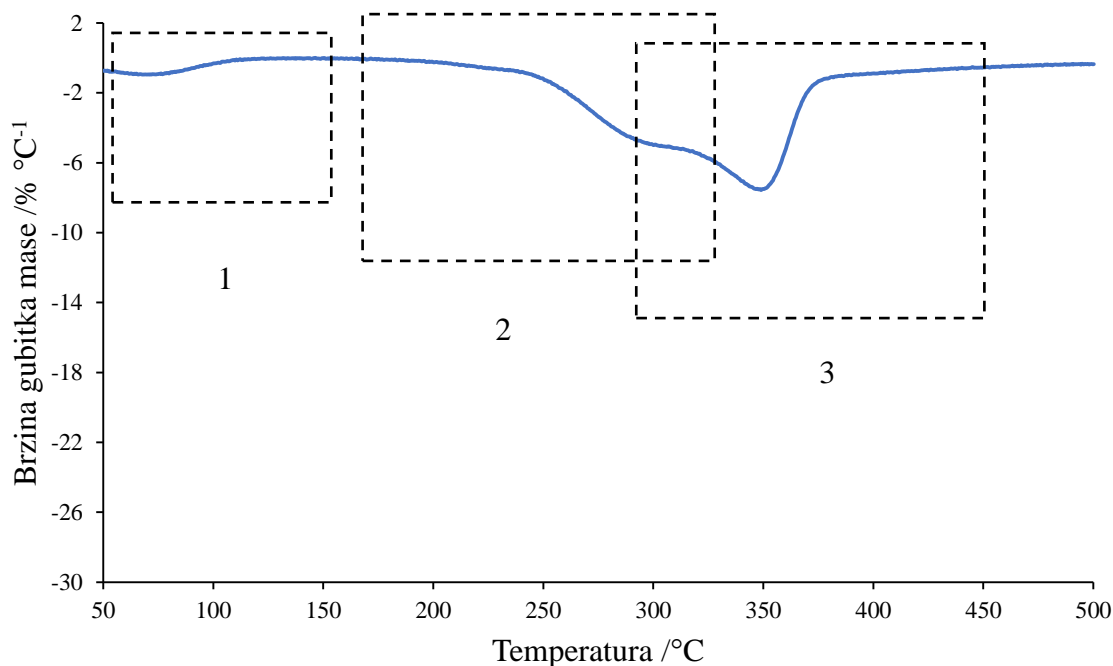
Slika 31. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje nemodificiranih MKM



Slika 32. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje modificiranih MKM

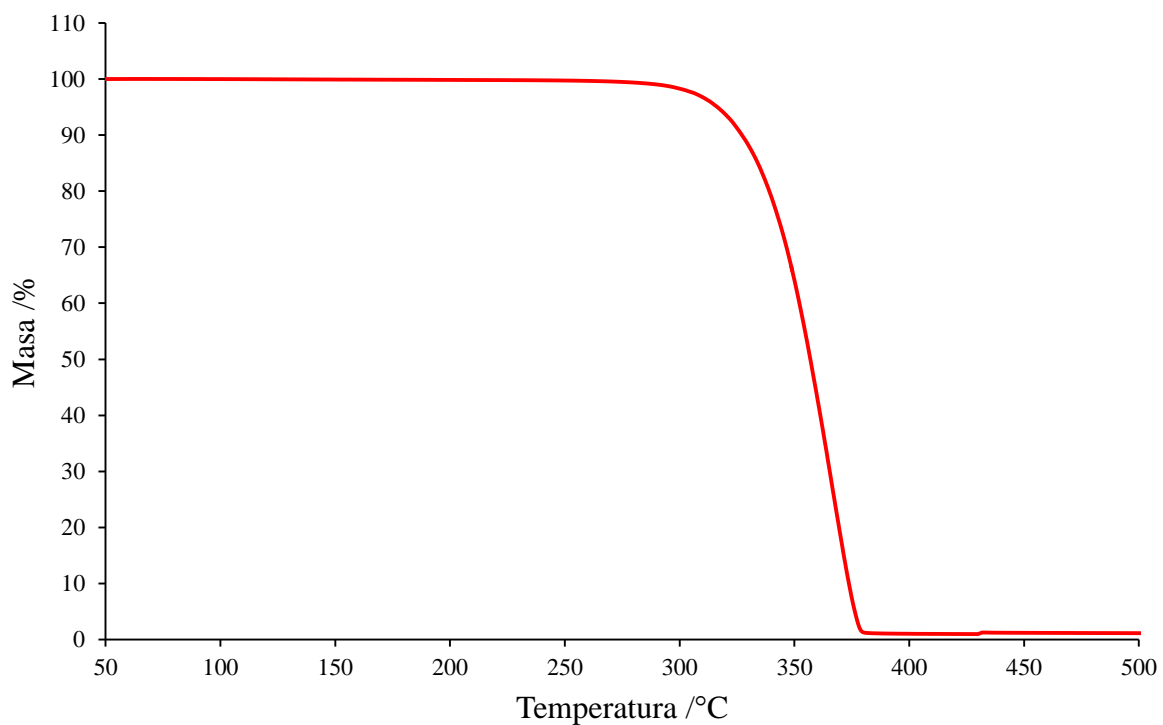


Slika 33. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje nemodificiranih MKM

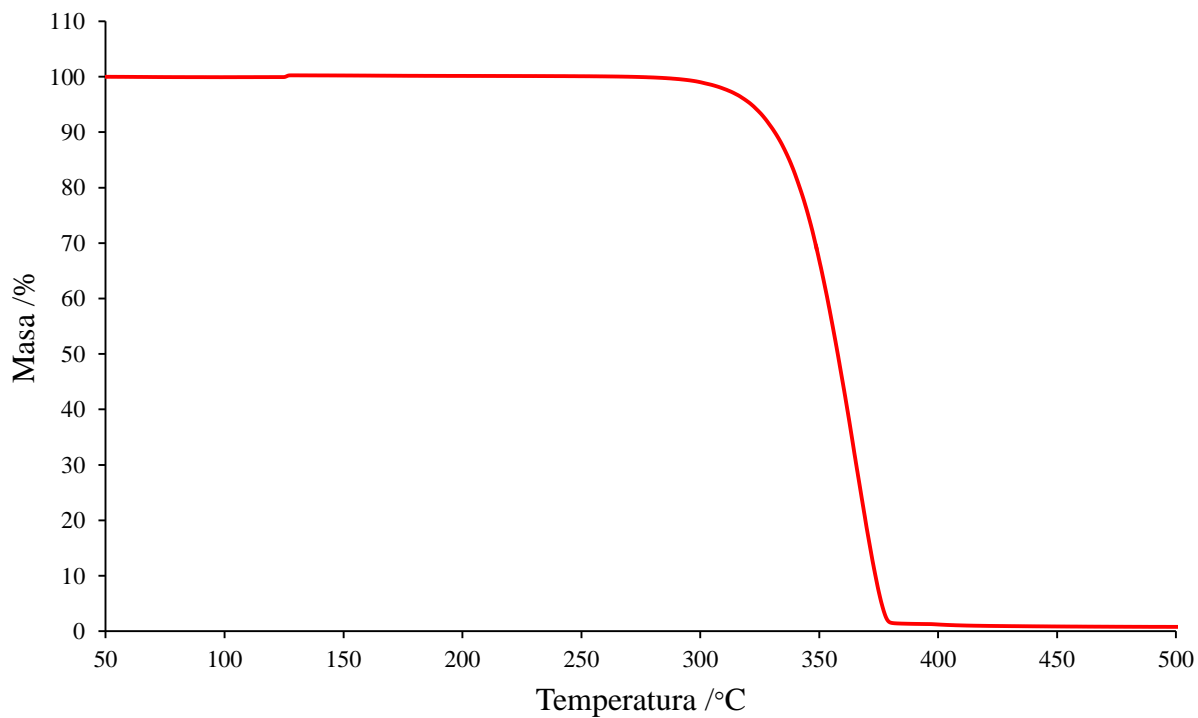


Slika 34. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje modificiranih MKM

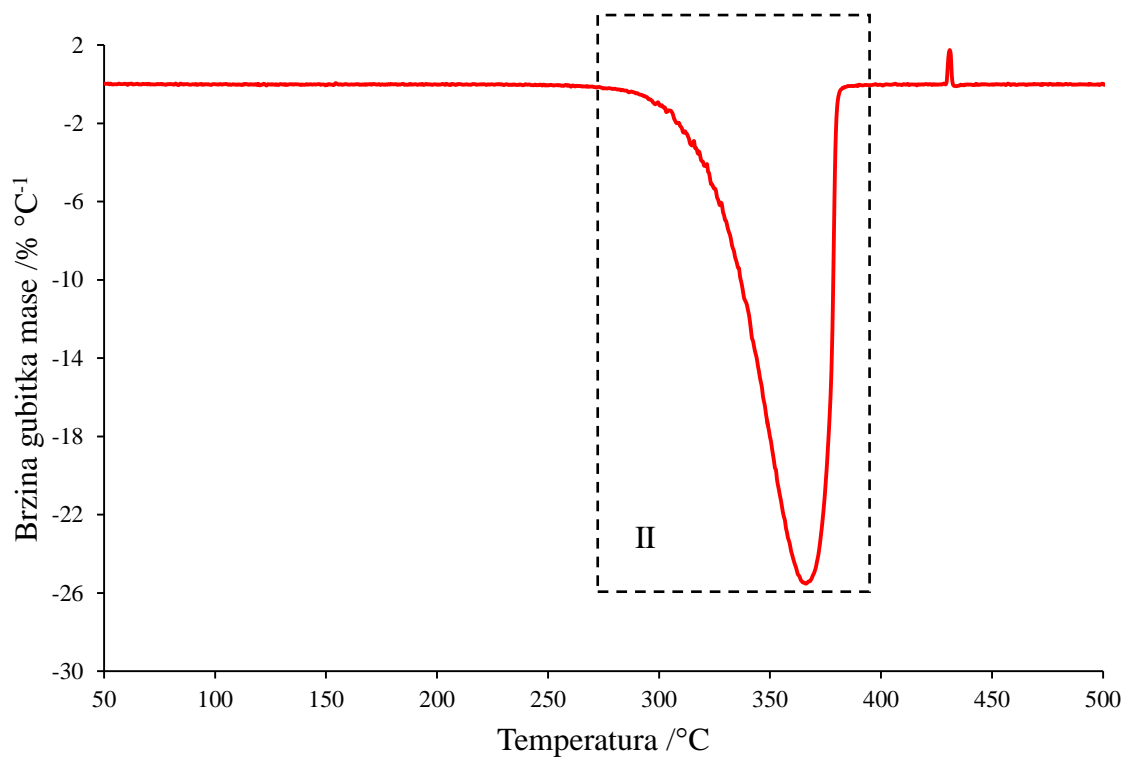
TG i DTG krivulje MKM i mMKM, slike 31, 32, 33 i 34 ne ukazuju na razliku u toplinskoj postojanosti prije i nakon modifikacije površine punila stearinskom kiselinom dok je u svom istraživanju Beljo²⁷ utvrdila suprotno pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR). Navedeno je bilo i za očekivati obzirom na osjetljivost FT-IR spektroskopije u odnosu na TG koji tako male strukturne promjene (modifikacija površine punila) ne može utvrditi. Osim navedenog radi se i o modifikaciji površine s organskim spojem čija je razgradnja vjerojatno preklopljena sa složenom i dominantnom razgradnjom MKM, a koja proizlazi iz izuzetno složenog sastava punila. Nadalje, razlog ispitivanja toplinske postojanosti PLA granule, usitnjenog PLA i kompozita 100PLA/0mMKM je provedeno zbog ispitivanja utjecaja postupka usitnjavanja na toplinsku postojanost PLA. Postupak pripreve usitnjenog PLA je opisan u istraživanju²⁷ pri čemu treba naglasiti kako PLA tijekom tog postupka prolazi toplinsku obradu. Usporedbom TG i DTG krivulja (slike 35, 36, 39 i 37, 38, 40) kao i podataka u tablicama 6 i 7 ne uočava se negativan utjecaj, tj. razgradnja PLA uslijed postupka pripreve usitnjenog PLA ali i nakon pripreve kompozita 100PLA/0mMKM.



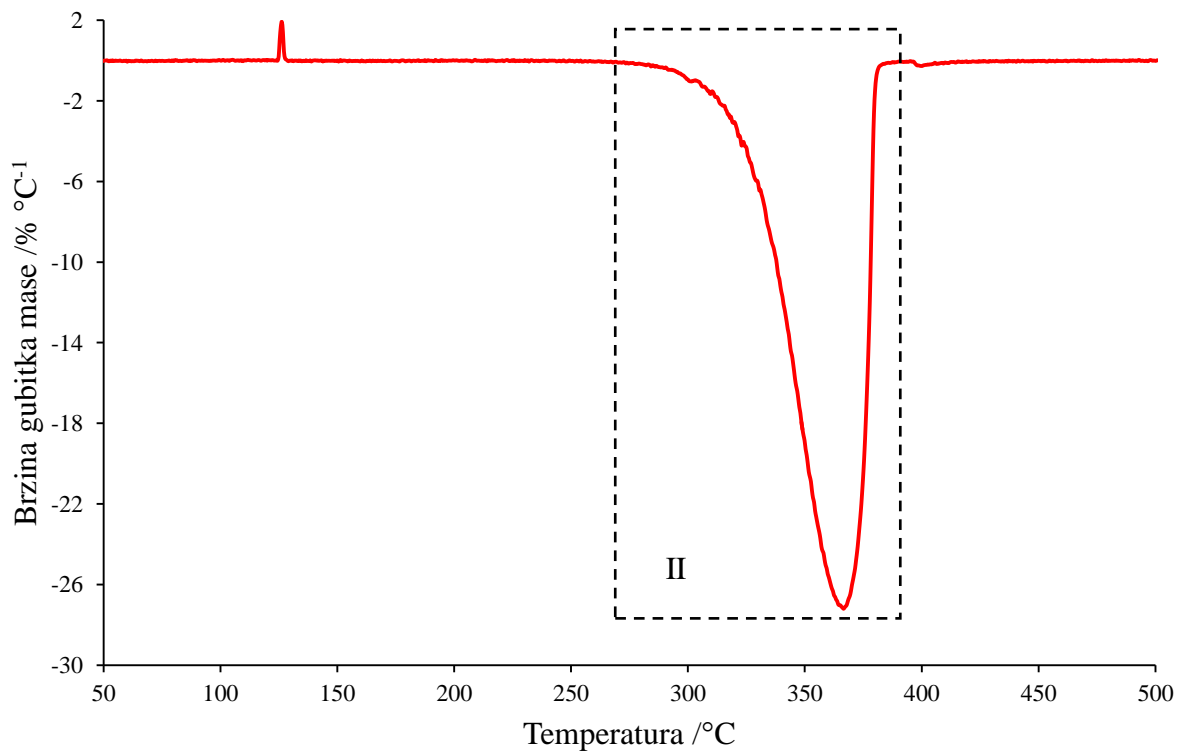
Slika 35. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA granule



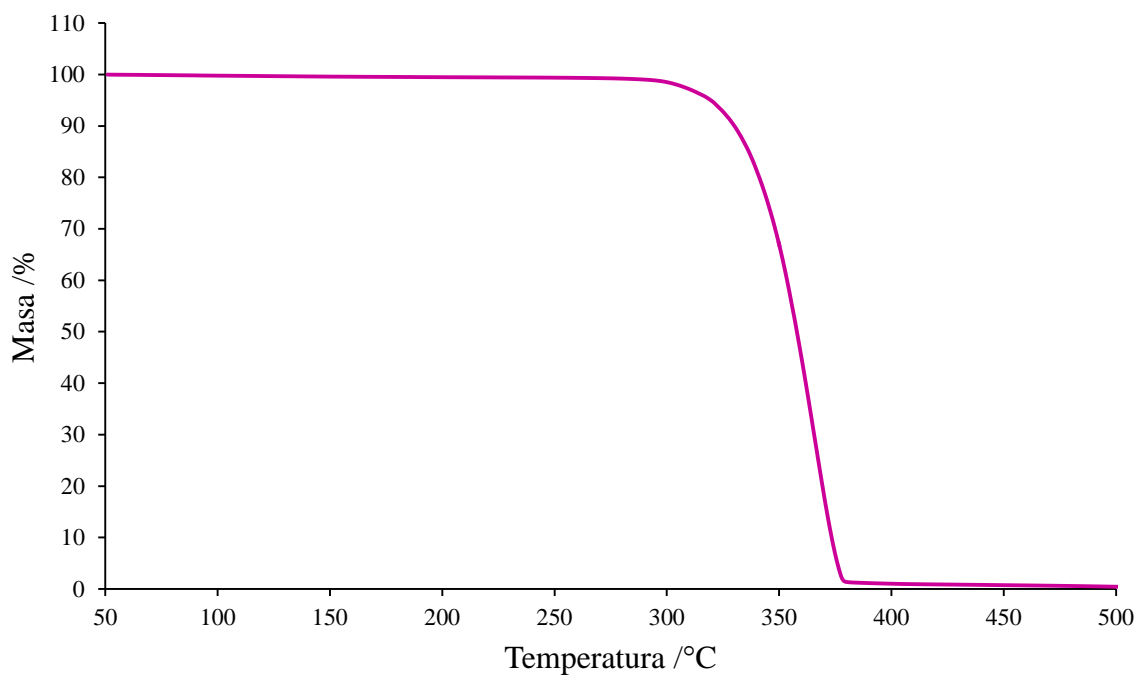
Slika 36. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA vlakna



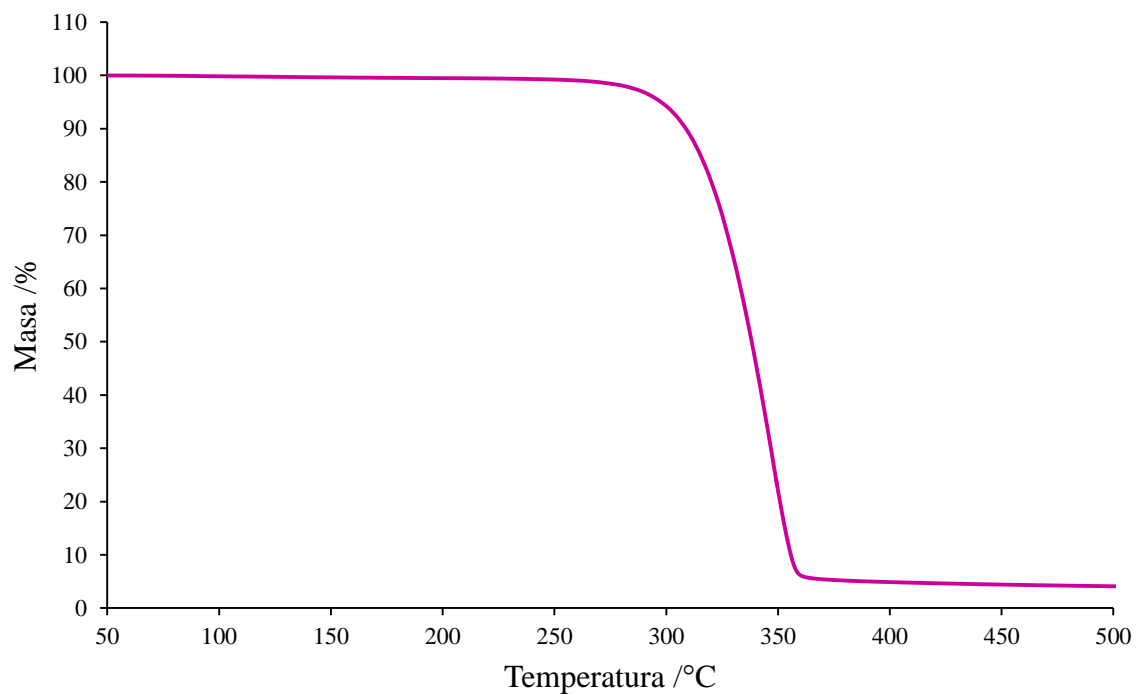
Slika 37. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA granule



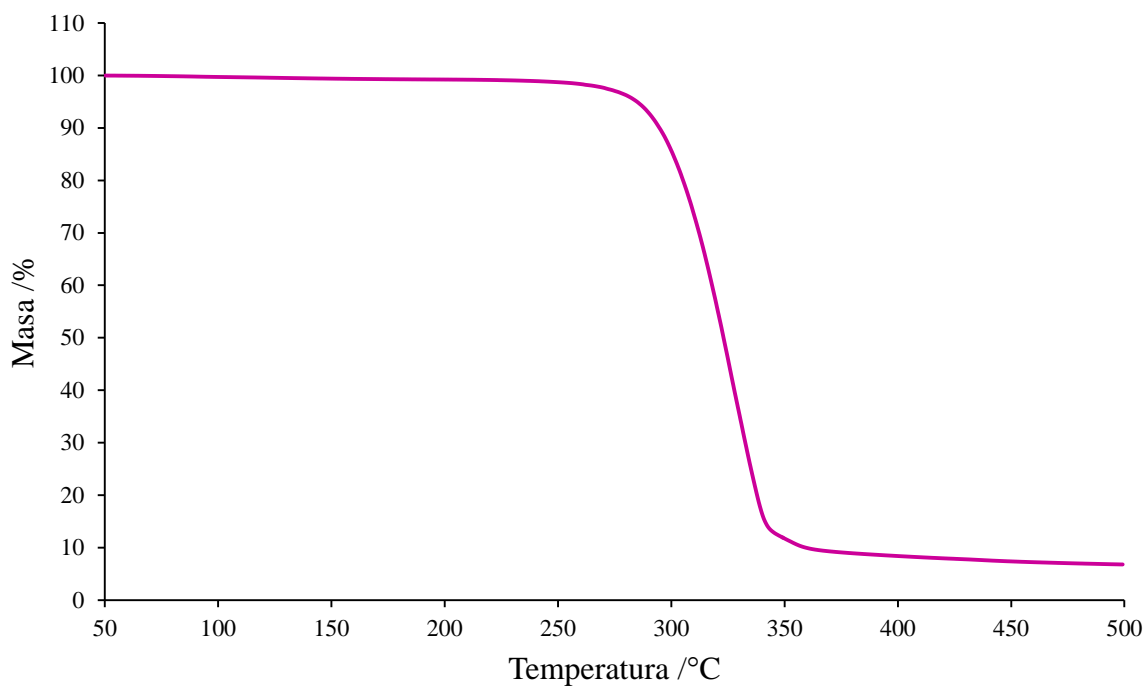
Slika 38. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje PLA vlakna



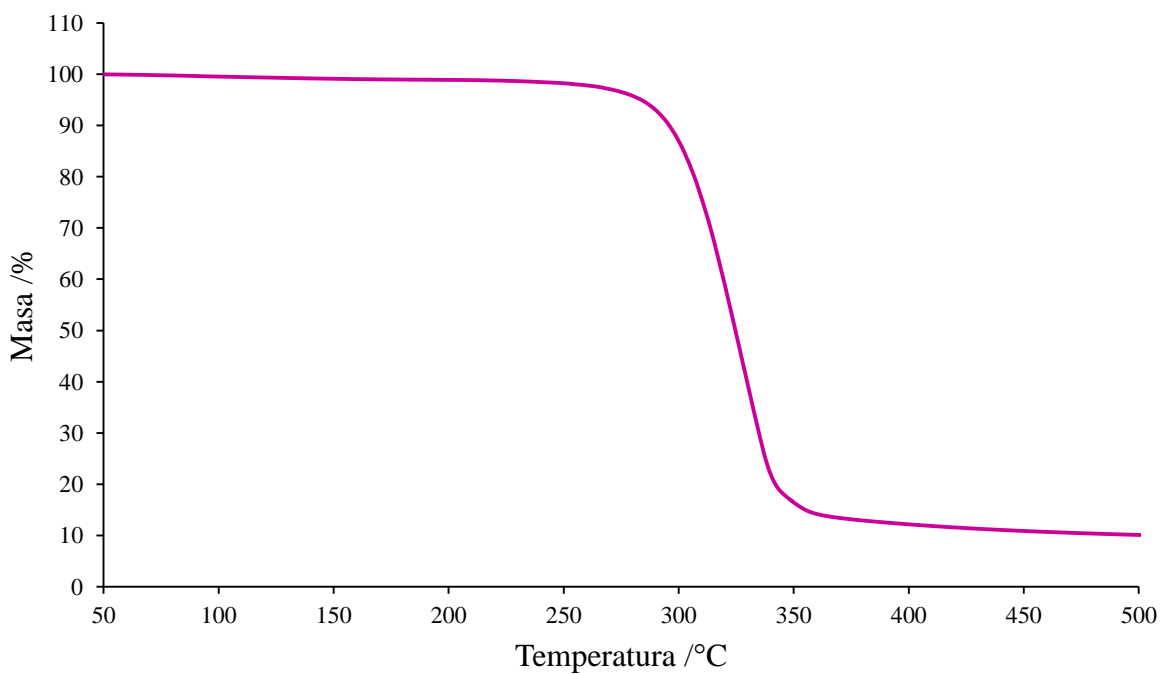
Slika 39. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje polimernog kompozita udjelom PLA/mMKM 100/0



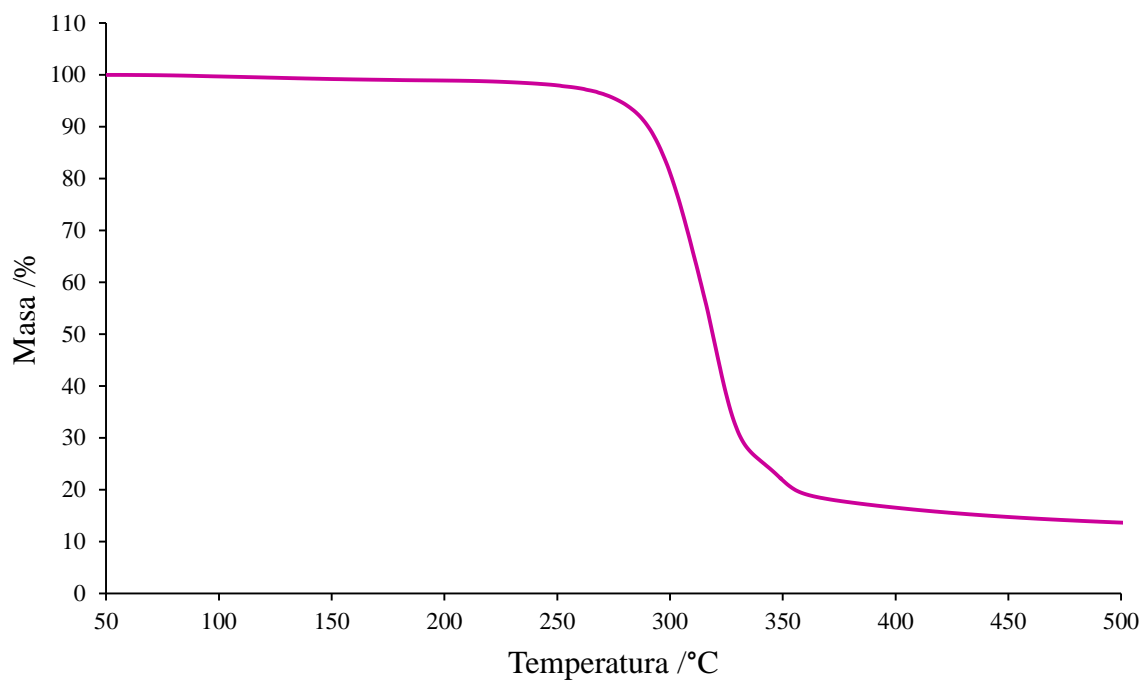
Slika 40. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje polimernog kompozita udjelom PLA/mMKM 90/10



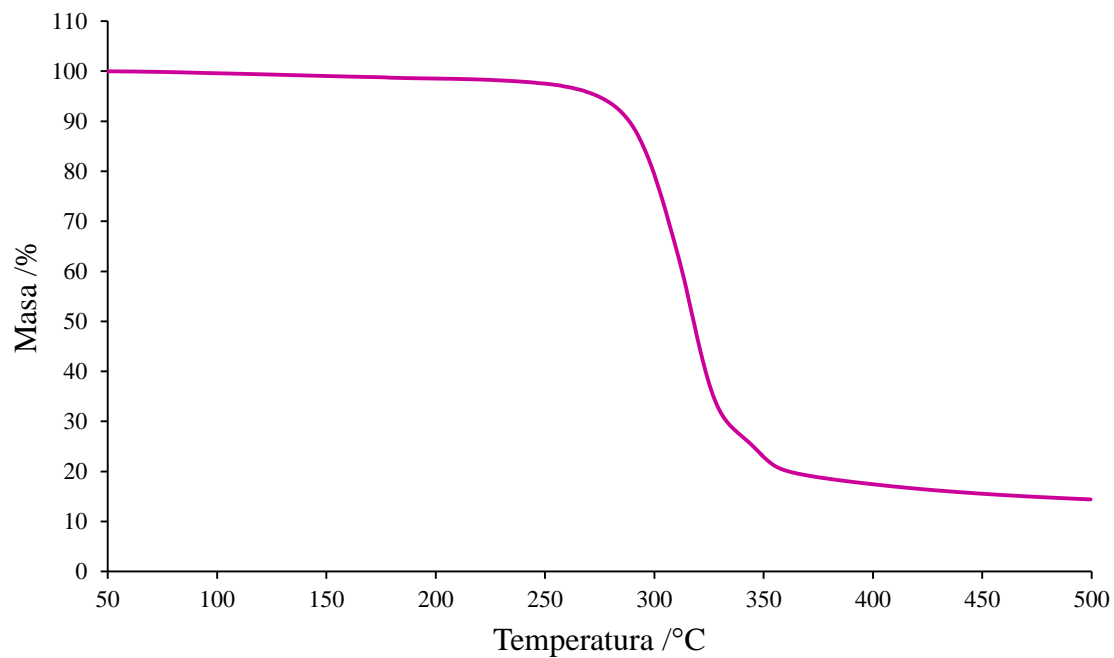
Slika 41. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje polimernog kompozita udjelom PLA/mMKM 80/20



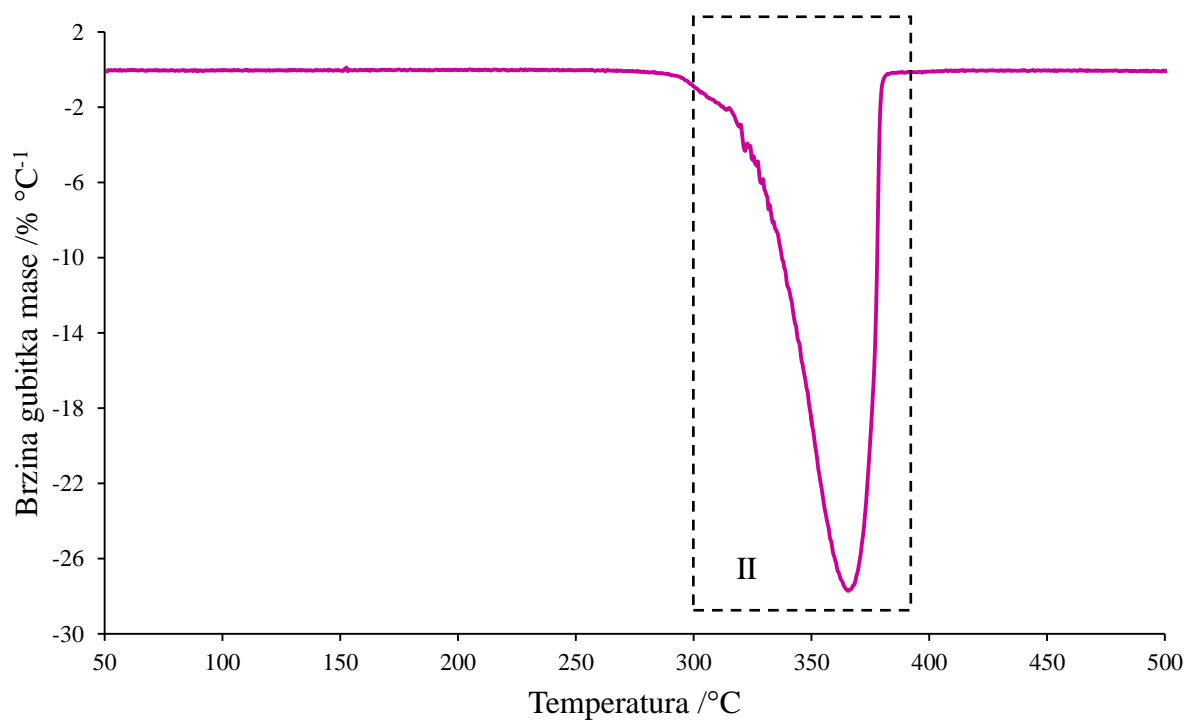
Slika 42 TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje polimernog kompozita udjelom PLA/mMKM 70/30



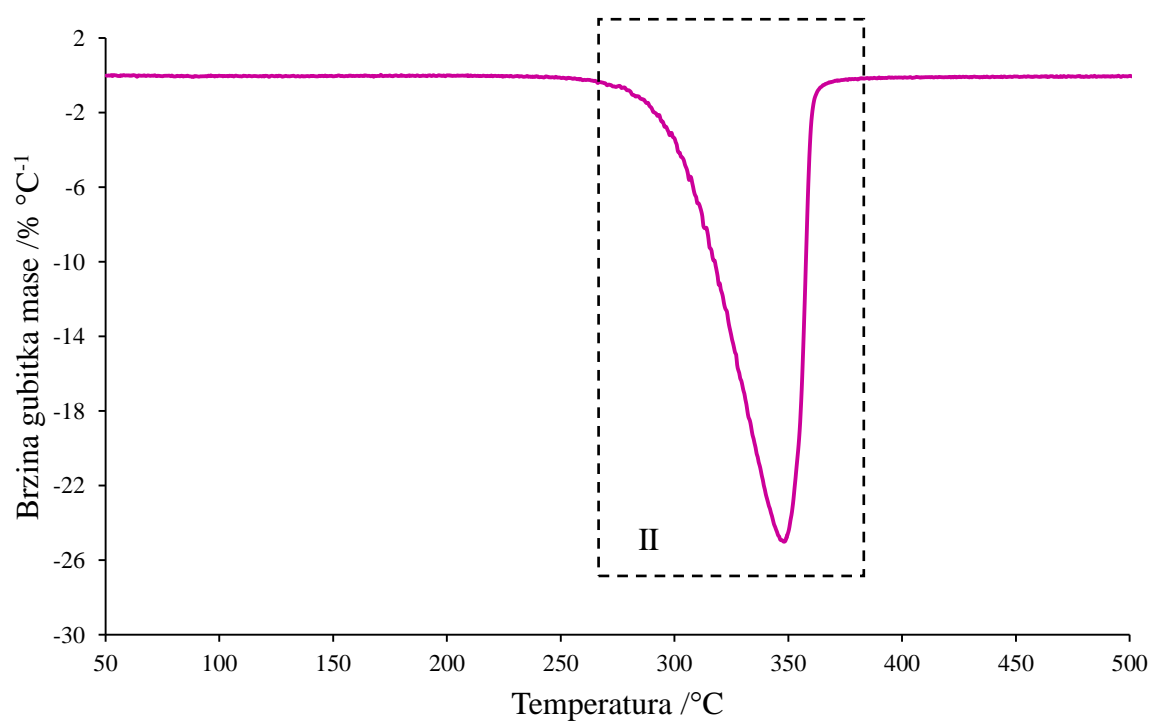
Slika 43. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje polimernog kompozita udjelom PLA/mMKM 60/40



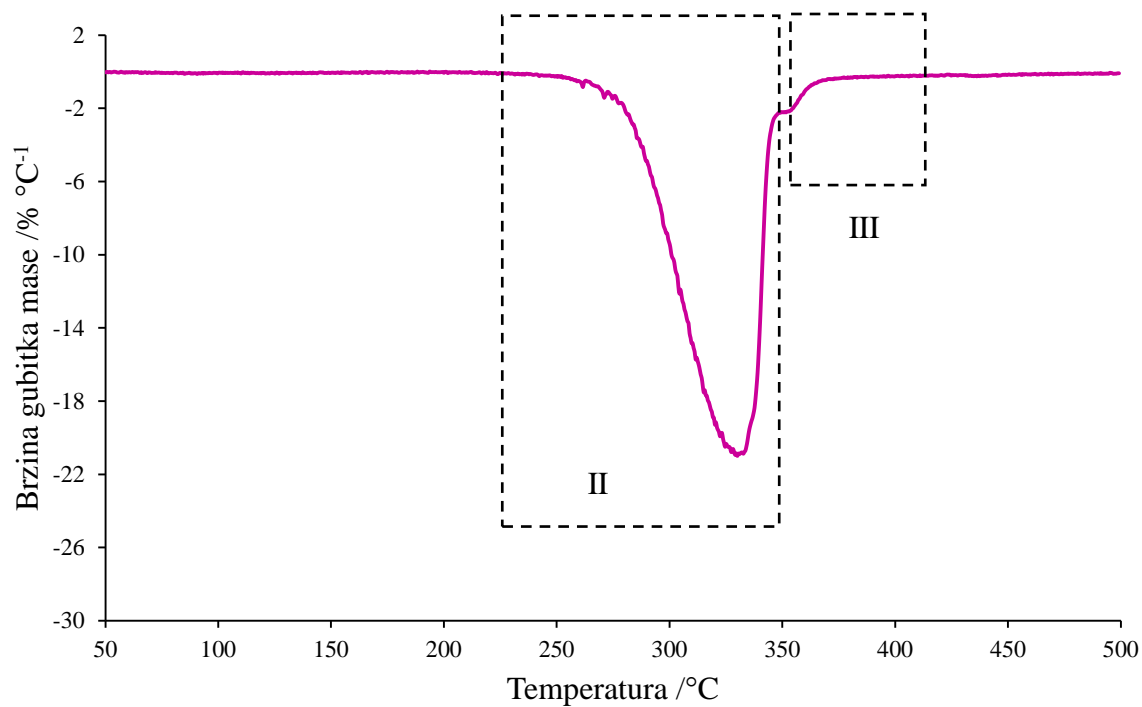
Slika 44. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje polimernog kompozita udjelom PLA/mMKM 50/50



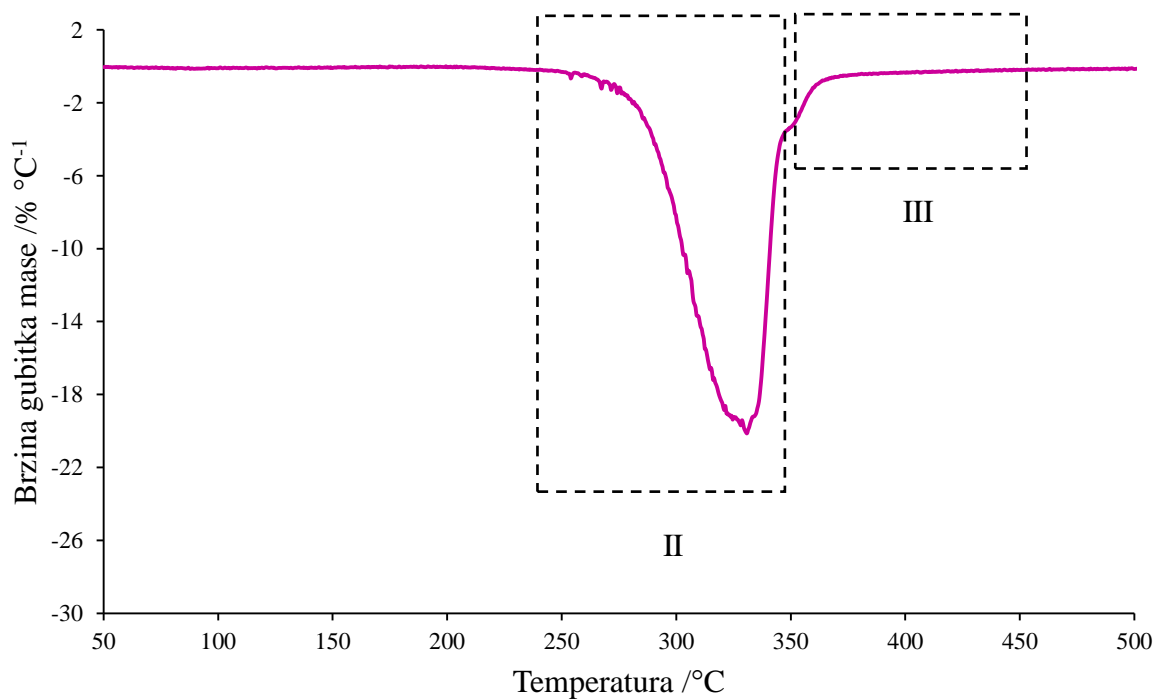
Slika 45. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje polimernog kompozita udjelom PLA/mMKM 100/0



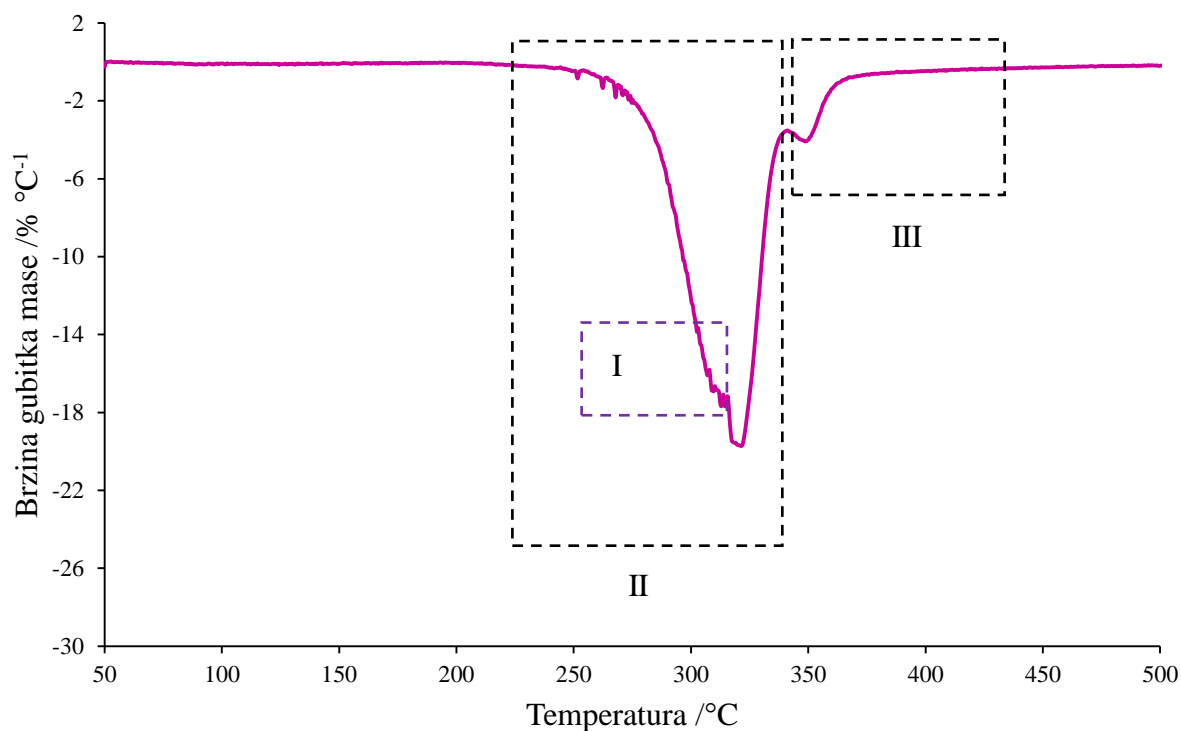
Slika 46. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje polimernog kompozita udjelom PLA/mMKM 90/10



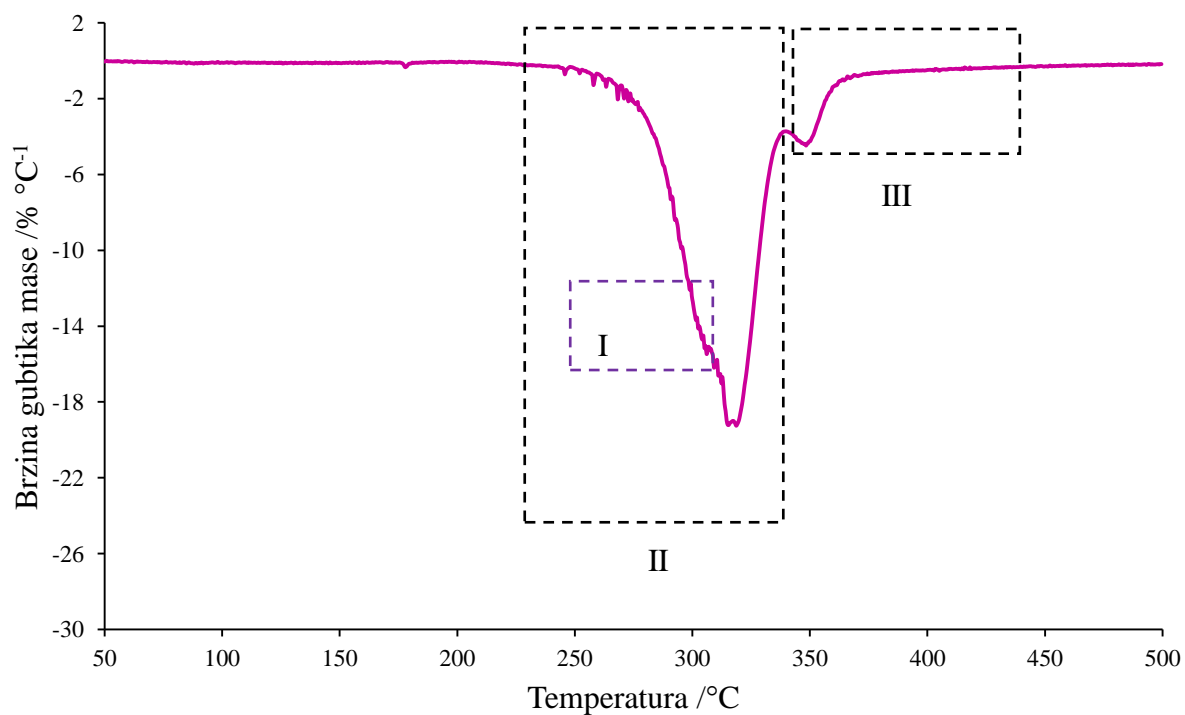
Slika 47. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje polimernog kompozita udjelom PLA/mMKM 80/20



Slika 48. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje polimernog kompozita udjelom PLA/mMKM 70/30



Slika 49 DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje polimernog kompozita udjelom PLA/mMKM 60/40



Slika 50. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje polimernog kompozita udjelom PLA/mMKM 50/50

Prvi najmanji stupanj razgradnje (oznaka 1 na slikama 33 i 34 te u tablici 6) MKM i mMKM odvija se do 150 °C dok se ostala dva stupnja razgradnje (oznaka 2 i 3 na slikama 33 i 34 te u tablici 6), puno veća ali preklapljena, odvijaju u širokom temperaturnom području od 150 do 450 °C, slike 33 i 34. Vrijednosti $T_{5\%}$, T_{onset} , m_{onset} , T_{max} , m_{max} , $(dm/dt)_{max}$, Δm i m_f za nemodificirane MKM su 198 °C, 48 °C, 99,8%, 68 °C, 98,0%, 0,9 % °C⁻¹, 3,9% i 26,2% a za mMKM su 194 °C, 49 °C, 99,8%, 68 °C, 98,0%, 0,9% °C⁻¹, 4,4% i 26,6%, tablica 6. Iz navedenih vrijednosti TG i DTG značajki te vrijednosti istih značajki ostala dva stupnja razgradnje (oznake 2 i 3 na slikama 33 i 34 te tablici 6) može se jasno zaključiti da se razgradnja MKM i mMKM ne razlikuje, tablica 6. Gubitak mase MKM i mMKM do 200°C pripisuje se isparavanju vode nakon čega slijedi razgradnja celuloze, hemiceluloze i lignina. Razgradnja lignina započinje oko 200 °C a hemiceluloze i celuloze oko 220 i 290 °C.²⁸ Ovi podatci su u skladu s dobivenim vrijednostima TG i DTG značajki MKM i mMKM, slike 30-34 te tablica 6. Lignin ima manju brzinu razgradnje pa je toplinski postojaniji od hemiceluloze i celuloze,²⁸ te je također u najvećoj mjeri odgovoran za stvaranje čađe iznad 400 °C.²⁹

Za razliku od MKM i mMKM sva tri uzorka čistog PLA (PLA granula, usitnjeni PLA i 100PLA/0mMKM) razgrađuju se brzo ($(dm/dt)_{max}$ je oko 27 % °C⁻¹) i gotovo potpuno ($m_f \leq 1\%$) u jednom stupnju razgradnje (oznaka II na slikama i u tablicama) kao što je već spomenuto, tablica 6 i 7. Vrijednosti $T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max} su oko 320, 340 i 367 °C, dok m_{onset} , m_{max} i Δm iznose oko 100, 27 i 99%. Na DTG krivuljama svih čistih PLA uzoraka se osim glavnog stupnja razgradnje vide i mali gubici mase na samom početku razgradnje, koji izgledaju kao pojava šuma na glavnom stupnju razgradnje u području od 300 do 350 °C. Ovo su primijetili i drugi autori te zaključili kako se uočena toplinska razgradnja u navedenom području može pripisati procesu depolimerizacije katalizirane ostatnim aluminijem iz procesa polimerizacije PLA.³⁰ Prema literaturi osnovni produkti razgradnje PLA su oligomeri, laktid, acetaldehid, ugljikov monoksid, ugljikov dioksid i keten.^{31,32}

Usporedbom toplinske razgradnje punila i PLA razvidna je lošija toplinska postojanost punila u odnosu na PLA pa se može očekivati i lošija toplinska postojanost kompozita PLA/mMKM u odnosu na čisti PLA.

Tablica 6. Značajke TG i DTG krivulja za sirovine za izradu kompozita

Uzorak	Temperaturno područje	T _{5%} / °C	T _{onset} / °C	m _{onset} / %	T _{max} / °C	m _{max} / %	(dm/dt) _{max} / % °C ⁻¹	Δm / %	m _f / %
MKM	1	198	48	99,8	68	98,0	0,9	3,9	26,2
	2		257	95,8	297	76,4	4,8	26,3	
	3		317	69,7	347	46,9	7,6	43,3	
mMKM	1	194	49	99,8	68	98,0	0,9	4,4	26,6
	2		258	95,3	299	76,3	4,9	26,3	
	3		318	69,0	349	46,4	7,5	40,0	
PLA granula	I	316							1,1
	II		337	100,0	367	26,5	25,5	98,9	
	III								
usitnjeni PLA	I	322							0,8
	II		340	99,6	367	27,2	27,2	99,2	
	III								

Tablica 7 .Značajke TG i DTG krivulja za polimerne kompozite PLA/mMKM

Uzorak	Temperaturno područje	T _{5%} / °C	T _{onset} / °C	m _{onset} / %	T _{max} / °C	m _{max} / %	(dm/dt) _{max} / % °C ⁻¹	Δm / %	m _f / %
100PLA/0mMKM	I	320							0,4
	II		340	99,9	366	29,5	27,7	99,6	
	III								
90PLA/10mMKM	I	298							4,1
	II		317	99,6	348	27,6	25,0	95,9	
	III								
80PLA/20mMKM	I	285							6,8
	II		299	99,7	330	34,7	21,0	87,8	
	III		349	12,2	354	10,8	2,1	5,4	
70PLA/30mMKM	I	284							10,1
	II		299	99,9	331	37,8	20,0	82,4	
	III		347	17,6	353	15,6	3,1	7,5	
60PLA/40mMKM	I	277			*313				13,6
	II		294	99,9	321	45,6	19,6	73,4	
	III		337	26,6	349	22,2	4,0	13,0	
50PLA/50mMKM	I	274			*307				14,4
	II		291	99,9	317	51,2	19,0	72,9	
	III		340	27,1	349	23,4	4,4	12,6	

Dodatkom 10 i 20 mas% mMKM polimeru dolazi do znatne promjene toplinske postojanosti kompozita u odnosu na čisti PLA (100PLA/0mMKM), pogoršava se pri čemu se vrijednost $T_{5\%}$ snizi za 22 i 35 °C, tablica 7. Međutim daljnjim povećanjem udjela mMKM ne dolazi do znatnijeg snižavanja vrijednosti $T_{5\%}$ u odnosu na djelovanje 20 mas% mMKM. Vrijednost $T_{5\%}$ se s daljnjim povećanjem udjela punila nalazi u području od 285 do 274 °C, tablica 7. Već je ranije spomenuta pojava dodatnih stupnjeva razgradnje uz glavni stupanj razgradnje PLA u kompozitima PLA/mMKM (oznaka II na slikama i u tablicama) koji otežavaju usporedbu vrijednosti T_{onset} , m_{onset} , T_{max} , m_{max} , $(dm/dt)_{\text{max}}$ i Δm jer se stupanj razgradnje oznake I javlja samo kod kompozita s 40 i 50 mas% mMKMi pri temperaturi od 310 °C, dok se stupanj razgradnje s oznakom III javlja kod kompozita s udjelom mMKM većim od 20 mas% pri temperaturi od 350 °C, slike 45-50 i tablica 7. Treba naglasiti kako se stupanj razgradnje oznake I (javlja se kao rame na stupnju razgradnje oznake II) nije mogao potpuno definirati svim toplinskim značajkama već mu se samo mogao odrediti T_{max} . Razvidno je pogoršavanje toplinske postojanosti kompozita te povećavanje broja stupnjeva razgradnje s povećanjem udjela mMKM. Razlog je lošija toplinska postojanost punila u odnosu na PLA, te složeni sastav punila koji doprinosi složenijoj razgradnji kompozita. Zanimljivo je naglasiti kako se dodatkom punila usporava razgradnja PLA u inertnoj atmosferi, vjerojatno zbog karboniziranja mMKM, tj. stvaranja čađe i njene uloge kao zaštitne barijere koja usporava razgradnju PLA, tablica 7. Što je sadržaj mMKM u kompozitu veći brzina razgradnje PLA je sve manja, međutim treba naglasiti kako se i ovdje uočava mala razlika u djelovanja udjela većih od 20 mas%. Vrijednost m_f se povećava s povećanjem udjela mMKM u kompozitu zbog povećavanja stvaranja čađe tijekom razgradnje sve većeg udjela mMKM u kompozitu. Uočava se mala razlika između kompozita s 40 i 50 mas% punila, koja ukazuje da je kompozit s 50 mas% mMKM loše pripravljen tijekom prerade na ekstruderu. Navedeno se slaže s uočenom otežanom preradom kompozita na ekstruderu s tako velikim udjelom punila.

6. ZAKLJUČAK

- ✓ Ispitivani polimerni kompoziti uspješno su pripremljeni pomoću ekstrudera s rotirajućim cilindrom.
- ✓ S povećanjem udjela mMKM mijenja se boja kompozita od bezbojne do tamno smeđe. Uočena je otežana prerada kompozita s udjelom punila većim od 30 mas%.
- ✓ DSC analiza je pokazala da uslijed postupka prerade nije došlo do razgradnje PLA.
- ✓ Toplinska svojstva i kristalnost PLA u kompozitima PLA/mMKM ukazuju na slabe interakcije između punila i kompozita.
- ✓ Punilo mMKM u slučaju PLA/mMKM kompozita nije funkcionalno već ima samo ulogu zamjene dijela skupljeg materijala s jeftinijim.
- ✓ Modifikacija površine MKM stearinskom kiselinom nije doprinijela značajnoj promjeni toplinskih svojstava PLA koje bi mogle ukazivati na uspostavu jakih interakcija između PLA i mMKM.
- ✓ Buduća istraživanja treba usmjeriti k promijeni modifikatora površine MKM ili izmijeniti postupak modifikacije površine punila.
- ✓ Neizotermna TG analiza ne ukazuje na razliku u toplinskoj postojanosti prije i nakon modifikacije površine punila stearinskom kiselinom.
- ✓ Toplinska postojanost čistih PLA uzoraka se ne razlikuje što ukazuje na dobar postupak pripreme usitnjenog PLA te preradu kompozita.
- ✓ mMKM se razgrađuje u tri stupnja razgradnje, uzorci čistog PLA u jednom stupnju razgradnje a kompoziti PLA/mMKM od jednog do tri stupnja razgradnje.
- ✓ Dodatkom mMKM polimeru dolazi do znatne promjene toplinske postojanosti kompozita u odnosu na čisti PLA, tj. pogoršava se toplinska postojanost kompozita.
- ✓ I kod DSC i TG analize uočava se utjecaj lošije prerade kompozita s udjelima većim od 30 mas%. Promjenom modifikatora ili postupka modificirane površine mljevenih koštica masline treba pripremiti kompozite boljih svojstva koja proizlaze iz interakcija između komponenata kompozita, pa bi se možda mogao upotrijebiti i veći udio punila.

7. LITERATURA

1. *K. J. Jem, B Tan*, The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid), *Adv Ind Eng Polym Res*, **3**, (2020), 60-70.
2. *B. Ghanbarzadeh, H. Almasi*, Biodegradable Polymers, In *Biodegradation, Life of Science*; (2013.)
3. *S. Perinović*, Modifikacija Svojstava Biorazgradivog Poli(L-Laktida), Doktorska Disertacija, Kemijsko-Tehnološki fakultet; Split, (2011).
4. *Z. Janović.*, Polimerizacije i Polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa; (1997.)
5. *L.H. Sperling*, Introduction to Physical Polymer Science, 4th edittion, L.H. Sperling, (2005.)
6. *A. Rogić*, Polimeri i Polimerne Tvorevine, Društvo za plastiku i gumu, (2008.)
7. *Odian George*, Principles of Polymerization, 4th edition, John Wiley & Sons Inc., (2004.)
8. *M. Erceg*, Polimerizacijski procesi, skripta za predavanja, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split
9. *B. Andričić*, Skripta Iz Kolegija Polimerni Materijali,, Kemijsko-tehnološki fakultet; Split, (2010.)
10. *L. Jiang, J. Zhang*, Biodegradable Polymers and Polymer Blends, *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, (2013), 109-128
11. *E. Zuza, E. Meaurio, J.R. Sarasua*, Biodegradable Polylactide- Based Composites, *Composites from Renewable and Sustainable Materials*, **9**, (2016), 552-571
12. *R. Chandra*, Biodegradable polymers. 23rd, Department of Polymer Technology and Applied Chemistry, Delhi College of Engineering, **45**, (1988.), 325-349
13. *M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry*, Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Compr Rev Food Sci Food Saf.*, **9**, (2010), 552-571

14. *R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, S.N. Upadhyay*, Synthesis of Poly(Lactic Acid), *J.Macromol Sci Part C Polym Rev*, **9**, (2005), 325-349,
15. *J.R. Dorgan, H. Lehermeier, M. Mang*, Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s, *J Polym Environ.*,1-9, (2000)
16. *M. Barczewski, O. Mysiukiewicz, D.Matykiewicz*, Development of polylactide composites with improved thermomechanical properties by simultaneous use of basalt powder and a nucleating agent, *Polym Compos.*,**41**, (2020), 2947-2952
17. *D. Garlotta*, A Literature Review of Poly(Lactid Acid). *J Polym Environ*, 36-84, (2001)
18. *K.H. Kim, J. Park, A. Deep*, Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites, *Renew Sustain Energy Rev*, **79**, (2017),1346-1352
19. *G.E. Luckachan, C.K.S. Pillai*, Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. *J Polym Environ.*, 3, (2011)
20. *T. Filetin*, Postupci Proizvodnje Kompozita, Nastavni materijal, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, (2013)
21. *H. Otmačoč Ćurković*, Predavanja Za Kolegij Konstrukcijski Materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (2013.)
22. *T. Ngo*, Introduction to Composite Materials, Composite and Nanocomposite Materials From Knowledge to Industrial Applications; (2020.)
23. *S. Lučić Blagojević*. Nanokompoziti, Predavanja Iz Uvod u Nanotehnologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (2013.)
24. *T. Sabu, J. Kuruvilla, S.K.Malhotra,G. Koichi*, Polymer Composites, 1st edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2012).
25. *G. Siracusa, A.D. La Rosa ,V. Siracusa, M. Trovato*, Eco-Compatible Use of Olive Husk as Filler in Thermoplastic Composites, *J Polym Environ*,(2001)
26. *G. Rodríguez,A. Lama,R. Rodríguez,A. Jiménez, R. Guillén, J. Fernández-Bolaños*, Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresour Technol*, **99**, (2008), 5261-5269.

27. *I. Beljo*, Priprema kompozita od polilaktidne kiseline i modficiranih mljevenih koštica masline, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2020.), 24-25
28. *O. Persenaire, M. Alexandre, P. Degée, P. Dubois*, Mechanisms and Kinetics of Thermal Degradation of Poly(ϵ -caprolactone). *Biomacromolecules*, **2**, (2001)
29. *K. Pielichowski*, Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited, (2005.)
30. *V. Tserki, P. Matzinos, S. Kokkou, C. Panayiotou*, Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler, Part I Surface chemical modification and characterization of waste flour, *Compos Part A Appl Sci Manuf.*, **36**, (2005)
31. *N. Graupner, A.S. Herrmann, J. Müssig*, Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites, An overview about mechanical characteristics and application areas, *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 6-7, **40**, (2009)
32. *K. Pielichowski*, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. Rapra Technology Limited; 2005.