

# Utjecaj natrijevog alginata na toplinska svojstva polilaktidne kiseline

---

Pavlović, Vedrana

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:483807>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-08**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**UTJECAJ NATRIJEVOG ALGINATA NA TOPLINSKA SVOJSTVA**  
**POLILAKTIDNE KISELINE**

**ZAVRŠNI RAD**

**VEDRANA PAVLOVIĆ**

**Matični broj: 1451**

**Split, rujan 2023.**

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

**UTJECAJ NATRIJEVOG ALGINATA NA TOPLINSKA SVOJSTVA**  
**POLILAKTIDNE KISELINE**

**ZAVRŠNI RAD**

**VEDRANA PAVLOVIĆ**

**Matični broj: 1451**

**Split, rujan 2023.**

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

**THE INFLUENCE OF SODIUM ALGINATE ON THE THERMAL  
PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID**

**BACHELOR THESIS**

**VEDRANA PAVLOVIĆ**

**Parent number: 1451**

**Split, September 2023.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

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

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

### UTJECAJ NATRIJEVOG ALGINATA NA TOPLINSKA SVOJSTVA POLILAKTIDNE KISELINE

Vedrana Pavlović, 1451

**Sažetak:** Modifikacija polilaktidne kiseline (PLA) provedena je dodatkom natrijevog alginata (NaAlg) s ciljem određivanja njegovog utjecaja na toplinska svojstva i kristalnost PLA. Uspješno su pronađeni optimalni uvjeti za predmiješanje početnih polimera kao i uvjeti ekstrudiranja na dvopužnom ekstruderu s kontrarotirajućim vijcima. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je primijenjena u svrhu istraživanja utjecaja NaAlg na toplinska svojstva i kristalnost PLA. Utvrđena je mješljivost mješavine PLA/NaAlg u istraživanom području sastava, te djelovanje NaAlg kao nukleacijskog agensa PLA. Prema istraživanju optimalan udio NaAlg je 2 mas.%.

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

**Rad sadrži:** 30 stranica, 15 slika, 5 tablica, 1 prilog, 14 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

- |   |             |
|---|-------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Miće Jakić            | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Damir Barbir          | član        |
| 3. izv. prof. dr. sc. Sanja Perinović Jozić | mentor      |

#### Datum obrane:

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

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

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

### THE INFLUENCE OF SODIUM ALGINATE ON THE THERMAL PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID Vedrana Pavlović, 1451

**Abstract:** The modification of polylactide acid (PLA) was carried out by the addition of sodium alginate (NaAlg) with the aim of determining its influence on the thermal properties and crystallinity of PLA. Optimal conditions for premixing the initial polymers as well as extrusion conditions on a twin-screw extruder with counter-rotating screws were successfully found. Differential scanning calorimetry (DSC) was applied to investigate the effect of NaAlg on the thermal properties and crystallinity of PLA. The miscibility of the PLA/NaAlg blend in the investigated composition range, and the action of NaAlg as a nucleating agent of PLA, were determined. According to the research, the optimal proportion of NaAlg is 2 wt %.

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

**Thesis contains:** 30 pages, 15 figures, 5 tables, 1 supplement, 14 references

**Original in:** Croatian

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

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. Miće Jakić, PhD, Assoc. Prof.            | chair person |
| 2. Damir Barbir, PhD, Assoc. Prof.          | member       |
| 3. Sanja Perinović Jozić, PhD, Assoc. Prof. | supervisor   |

**Defence date:**

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

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

*Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Sanji Perinović Jozić na predloženoj temi, strpljenju, izdvojenom vremenu te svim savjetima pri izradi ovog završnog rada. Zahvaljujem se i mojim roditeljima, sestrama i bratu, kao i svim prijateljima i kolegama na podršci koju su mi pružali tijekom školovanja. Veliko hvala svima!!!*



## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

1. Pronaći optimalnu metodu ekstrudiranja istraživanih mješavina na dvopužnom ekstruderu.
2. Pripraviti mješavine polilaktidne kiseline i natrijevog alignata različitih sastava ekstrudiranjem.
3. Izvršiti analizu toplinskih svojstava mješavina metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije.
4. Usporediti i objasniti dobivene rezultate s ciljem utvrđivanja interakcija između polilaktidne kiseline i natrijevog alignata u odnosu na različiti sastav mješavina.

## SAŽETAK

Modifikacija polilaktidne kiseline (PLA) provedena je dodatkom natrijevog alginata (NaAlg) s ciljem određivanja njegovog utjecaja na toplinska svojstva i kristalnost PLA. Uspješno su pronađeni optimalni uvjeti za predmiješanje početnih polimera kao i uvjeti ekstrudiranja na dvopužnom ekstruderu s kontrarotirajućim vijcima. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je primijenjena u svrhu istraživanja utjecaja NaAlg na toplinska svojstva i kristalnost PLA. Utvrđena je mješljivost mješavine PLA/NaAlg u istraživanom području sastava, te djelovanje NaAlg kao nukleacijskog agensa PLA. Prema istraživanju optimalan udio NaAlg je 2 mas.%.

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

## **ABSTRACT**

The modification of polylactide acid (PLA) was carried out by the addition of sodium alginate (NaAlg) with the aim of determining its influence on the thermal properties and crystallinity of PLA. Optimal conditions for premixing the initial polymers as well as extrusion conditions on a twin-screw extruder with counter-rotating screws were successfully found. Differential scanning calorimetry (DSC) was applied to investigate the effect of NaAlg on the thermal properties and crystallinity of PLA. The miscibility of the PLA/NaAlg blend in the investigated composition range, and the action of NaAlg as a nucleating agent of PLA, were determined. According to the research, the optimal proportion of NaAlg is 2 wt %.

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

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1.OPĆI DIO</b> .....	2
1.1 Polimeri.....	2
1.1.1 Podjela polimera.....	3
1.1.2 Nadmolekulna struktura polimera .....	5
1.1.3 Fizička ili deformacijska stanja polimera.....	6
1.2 Biorazgradljivi polimeri.....	6
1.3 Polilaktidna kiselina.....	7
1.4 Natrijev alginat.....	8
1.5 Polimerne mješavine .....	9
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	11
2.1 Materijali.....	11
2.2 Predmiješanje polimera.....	12
2.3 Postupak ekstruzije .....	13
2.4 Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	14
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	17
<b>4. ZAKLJUČAK</b> .....	28
<b>5. POPIS KRATICA I SIMBOLA</b> .....	29
<b>6.LITERATURA</b> .....	30

## UVOD

Biorazgradljivi polimeri su polimeri čiji se proces razgradnje može događati u moru ili tlu te životinjskom ili ljudskom organizmu putem enzimske ili neenzimske hidrolize. Brzina razgradnje uvjetovana je faktorima okoliša i samim značajkama polimernog materijala (strukturuom i svojstvima, morfologijom, kristalnosti). Razgradnja pomoću mikroorganizama odvija se postupno, a sami proces razgradnje kod više od polovine biorazgradljivih polimera odvije se u vremenskom razdoblju od dva do šest mjeseci. Ovi materijali nalaze sve veću primjenu u današnjem svijetu: farmaciji, medicini, poljoprivredi te kao ambalažni materijal.<sup>5</sup> Upravo je jedan od takvih polimera i polilaktidna kiselina (PLA) koja se sintetizira iz obnovljivih izvora. On je drugi najčešće proizvedeni biorazgradljivi polimer nakon termoplastičnog škroba, a po svojim karakteristikama sličan je polipropilenu (PP), polistirenu (PS) i polietilenu (PE). Prednost proizvoda izrađenih od PLA jest u njihovoj biorazgradljivosti što ih čini ekološki prihvatljivijima od ostalih plastičnih proizvoda dobivenih iz širokoprimjenjivih polimera. Svojstvo biorazgradljivosti PLA uistinu mu daje prednost samo ako se proizvodi od PLA nakon uporabe izlože specifičnim uvjetima koji su potrebni za kompostiranje. Ima relativno veliku čvrstoću i krutost, ali malu žilavost i propusnost plinova.<sup>6</sup> Osnovni cilj ovog istraživanja je ispitivanje toplinskih svojstava mješavina na bazi PLA i natrijevog alginata (NaAlg) pripremljenih pomoću dvopužnog ekstrudera, pri čemu je naglasak stavljen na pronalaženje metode kojom će se uspješno izmiješati granule PLA i prah NaAlg. Miješanjem PLA s biorazgradljivim NaAlg koji se dobiva iz obnovljivih izvora zadržava se 100% biorazgradljivost materijala te ne narušava osnovna prednost PLA.

# 1.OPĆI DIO

## 1.1 Polimeri

Polimeri se mogu definirati kao tvari velike molekularne mase koje se koriste u širokom rasponu primjene u različitim sferama života. Korijen riječi polimer pronalazi se u grčkom jeziku (*poli-* što znači puno, te *meros-* što se prevodi kao dio). Općenito pod riječi polimer podrazumijevaju se sve sintetske i modificirane prirodne makromolekule.<sup>1</sup> Njih se ne može pronaći u plinovitom stanju, ali se mogu pronaći u obliku kapljevina ili čvrstih tvari. Svojstva polimera ovise o duljini polimernog lanca, čija molekularna masa može imati jako velike vrijednosti. U osnovi polimeri su molekule koje su sintetizirane iz malih, jednostavnih molekula koje se nazivaju monomeri. Mer je naziv za ponavljajuće jedinice u makromolekuli (engl. *constitutional repeating unit*; CPU), a unutar makromolekula su povezani kovalentnim vezama koje tvore glavni lanac (engl. *backbone*).<sup>2</sup> Ponavljajuće jedinice najčešće korištenih polimera prikazane su u tablici 1. Monomeri za proces sinteze polimera dobivaju se iz sirovina poput nafte i naftnih derivata ili iz obnovljivih izvora poput celuloze i škroba. Polimeri nastaju reakcijama polimerizacije, gdje međusobno reagiraju monomeri uz prisutne inicijatore i katalizatore. U predstojećim godinama potražnja polimernih materijala će sigurno rasti zbog razvoja novih tehnologija modernog društva koje se upotrebljavaju u svakodnevnom životu pa sve do složenih posebnih namjena. Upravo zbog toga će doći i do napretka procesa proizvodnje i poboljšanja životnog ciklusa samih polimernih materijala, kao i do razvoja novih polimernih materijala ili razvoja postojećih poboljšanih struktura i morfologija.

**Tablica 1.** Ponavljajuće jedinice najčešće korištenih polimera<sup>2</sup>

Polimer	Strukturalni izgled ponavljajuće jedinice
<b>polietilen (PE)</b>	$\text{---}[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n\text{---}$
<b>polipropilen (PP)</b>	$\text{---}[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}]_n\text{---}$
<b>poli(vinil-klorid) (PVC)</b>	$\text{---}[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}]_n\text{---}$
<b>polistiren (PS)</b>	$\text{---}[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}]_n\text{---}$
<b>poli(etilen-tereftalat) (PET)</b>	$\text{---}[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}]_n\text{---}$

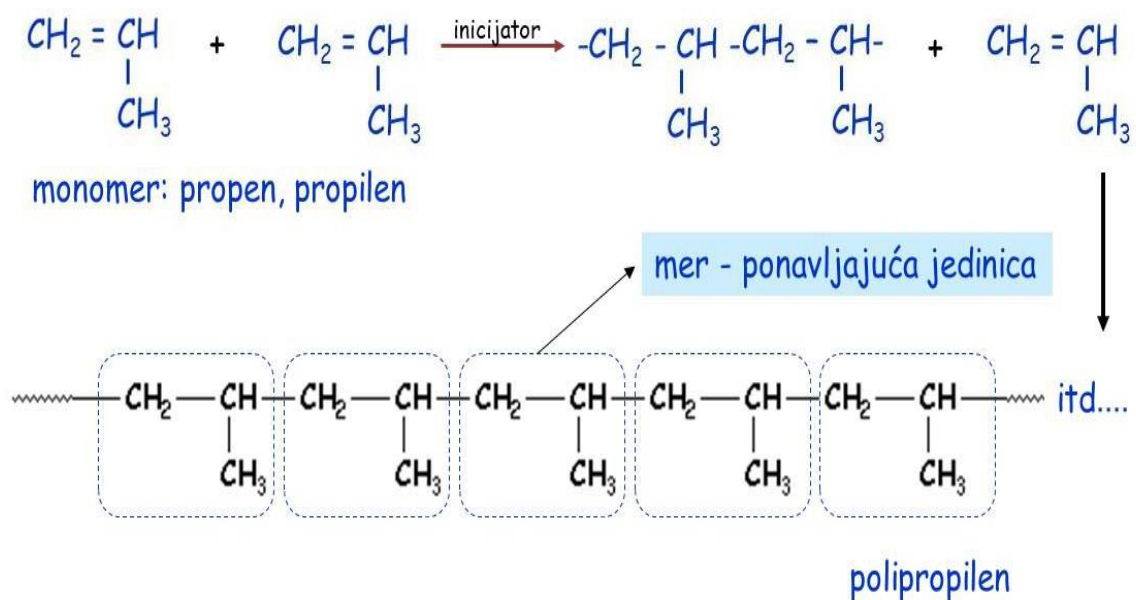
### 1.1.1 Podjela polimera

Polimeri se mogu podijeliti u više kategorija:

- prema podrijetlu
- mehanizmu reakcije polimerizacije
- tipu ponavljajućih jedinica od kojih je polimer građen
- samom obliku makromolekula
- prema ponašanju pri povišenoj temperaturi, primjeni i svojstvima<sup>14</sup>

S obzirom na podrijetlo polimeri se dijele na prirodne (npr. škrob, celuloza pamuk, svila), modificirane prirodne polimere (npr. viskozni rejon, liocel, modal) te sintetske polimere (npr. polietilen, poli(vinil-klorid), vinil-acetat). Sintetski polimeri, u odnosu na prirodne,

su dobri toplinski vodiči i izolatori, te se lako otapaju u kiselinama i lužinama, lako se oblikuju, imaju nizak koeficijent trenja te su otporni na trošenje, međutim nedostatak njihove uporabe je njihovo odlaganje u okoliš nakon uporabe zbog nemogućnosti biološke razgradnje. Prema mehanizmu reakcije polimerizacije se dijele na lančane i postupne (stupnjevite). Za provedbu sinteze polimera mehanizmom lančane polimerizacije mora biti zadovoljen uvjet nezasićenosti monomera, a reakcija je inicirana slobodnim radikalima ili ionima. Mehanizam lančane reakcije polimerizacije odvija se u tri koraka: inicijacija, propagacija ili rast lanca i završni korak terminacija ili završetak rasta lanca, slika 1. Postupna polimerizacija je vrsta reakcijskog mehanizma gdje se rast polimernog lanca odvija postupno, sa samim napredovanjem odvijanja reakcija polimerizacije. Kako bi reakcijom dvaju monomera nastao polimer postupnom polimerizacijom, oni u svojoj strukturi moraju imati dvije ili više različitih funkcionalnih skupina.



**Slika 1.** Mehanizam lančane radikalne reakcije polimerizacije propilena u polipropilen<sup>2</sup>

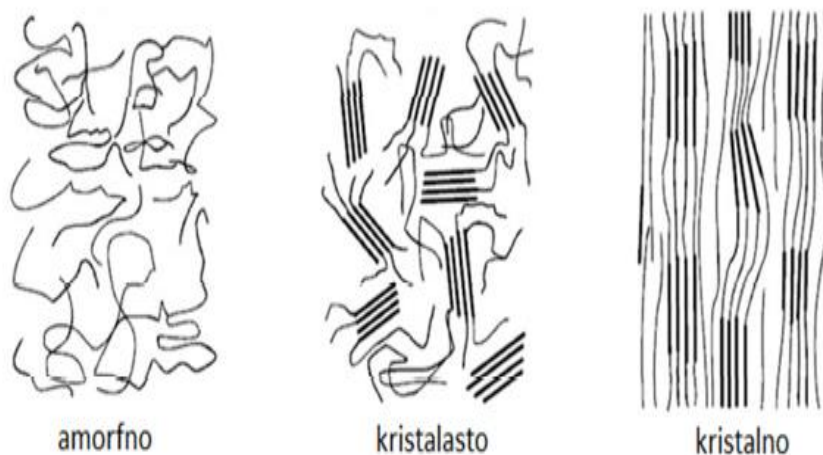
Prema tipu ponavljajućih jedinica od kojih je polimer izgrađen, polimeri se dijele na homopolimere i kopolimere. Homopolimeri su sastavljeni od istovrsnih ponavljajućih jedinica, za razliku od kopolimera koji su sastavljeni od različitih ponavljajućih jedinica. S obzirom na oblik makromolekula polimeri se dijele na linearne, granate, umrežene i trodimenzionalne polimere. Polimeri se prema ponašanju pri povišenoj temperaturi,



primjeni i svojstvima dijele na: plastiku, tj. duromere i plastomere, elastoplastomere i gumu.<sup>1</sup>

### 1.1.2 Nadmolekulna struktura polimera

Polimeri kao kondenzirani sustavi makromolekula, različite konformacije polimera tvore različite nadmolekulne strukture, koje su prikazane na slici 2, a izravna su posljedica načina na koji se makromolekule slažu u prostoru. Često se umjesto naziva nadmolekulna struktura koristi izraz morfologija polimera. Potpuno nesređena struktura statističkog klupka naziva se amorfna struktura polimera, dok se strukturu polimera u kojem između polimernih lanaca postoje sekundarne kemijske veze (vodikova, Van der Waalsove, dipol-dipol) te nefleksibilni aromatski prstenovi naziva kristalnom strukturom, trodimenzijska sređenost. Međutim, niti kod jednog polimera ne mogu se pronaći u potpunosti sređena struktura, pa su polimeri najčešće ili amorfni ili kristalasti. Pod pojmom kristalastog polimera podrazumijeva se struktura u kojoj se u amorfnoj fazi nalazi određeni udio kristalne uređene faze. Ovaj omjer između zastupljenosti kristalnih i amorfni faza može se prikazati stupnjem kristalnosti, čiji raspon može iznositi od vrijednosti 5% pa čak do 90%. Na stupanj kristalnosti utječu struktura i tip samog polimera, molekularna masa polimera i uvjeti pri kojima se odvija proces polimerizacije. Većim udjelom kristalne faze polimeru se poboljšavaju tvrdoća, gustoća i čvrstoća.



**Slika 2.** Nadmolekulna struktura polimera<sup>3</sup>

### 1.1.3 Fizička ili deformacijska stanja polimera

Polimeri mogu postojati kao kapljevine i čvrste tvari. U čvrstom stanju mogu biti kristalni, kristalasti i amorfni, a u kapljevitom stanju su viskozne najčešće amorfne kapljevine (postoje i sređene strukture kao što su kapljeviti polimerni kristali). Opisuje ih se s nekoliko fizičkih ili deformacijskih stanja od koji je jedno kristalno, a tri amorfna (staklasto, gumasto ili viskoelastično te kapljasto ili viskofluidno). Ona se javljaju kao posljedice gibanja segmenata ili cijelih makromolekula, a sve se to događa dok se nalaze pod djelovanjem topline. Prijelaze između navedenih stanja karakterizira temperatura faznog prijelaza:

- staklište ili temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) - prijelaz iz staklastog u gumasto ili viskoelastično stanje
- talište ( $T_m$ ) - temperatura pri kojoj dolazi do taljenja kristalne faze, tj. prijelaz iz kristalnog u kapljasto ili viskofluidno stanje
- tećište ( $T_i$ ) - prijelaz iz gumastog ili viskoelastičnog u viskofluidno stanje. Tećište zapravo nije pravi fazni prijelaz, on je kinetički parametar, a ne termodinamički.<sup>3</sup>

## 1.2 Biorazgradljivi polimeri

Biorazgradljivim polimerima nazivaju se polimeri čija je razgradnja potaknuta djelovanjem mikroorganizama npr. bakterijama i gljivicama. Razgradnja se odvija do razgradnje polimera na  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  u aerobnim, te  $\text{CO}$  i  $\text{CH}_4$  u anaerobnim uvjetima kroz određeni vremenski period. Proces biorazgradnje može uključivati i izravan utjecaj enzima, te može biti uključeno i djelovanje sekundarnih faktora iz okoliša na sami polimerni materijal npr. vlaga, toplina, pH. Brzina biorazgradnje se mijenja i zbog značajka samog polimera (svojstva, kristaličnost, morfologija itd.)

Biorazgradljivi polimeri dijele se na:

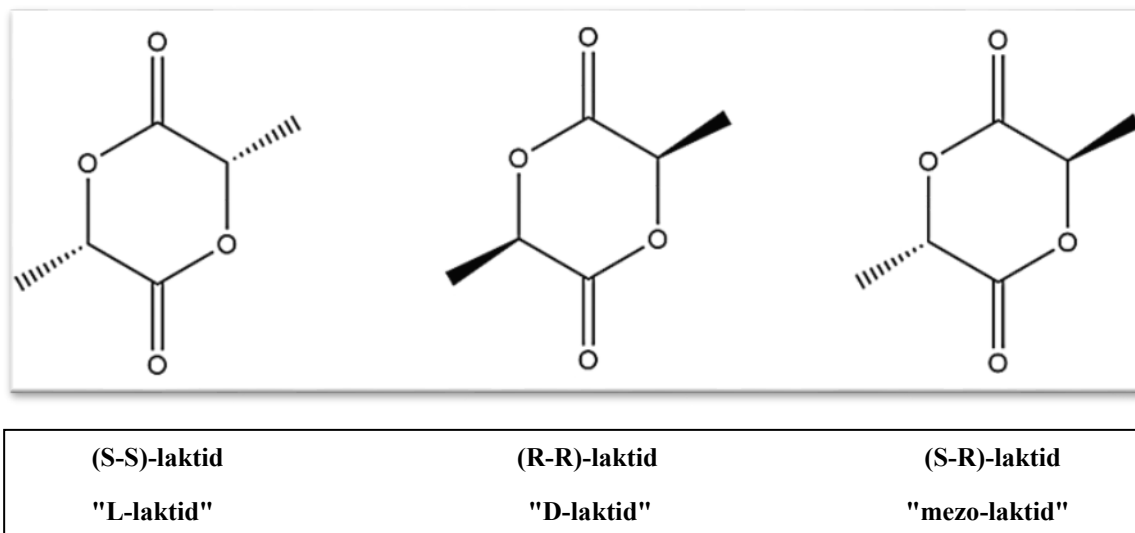
1. prirodni biorazgradljivi polimeri (biopolimeri)
2. biopolimeri izdvojeni izravno iz biomase
3. polimeri sintetizirani od strane mikroorganizama ili genetski modificiranih bakterija

#### 4. sintetski biorazgradljivi polimeri<sup>2</sup>

Prednost biorazgradljivih polimera u odnosu na sintetske polimere je da oni ne zahtijevaju odvojeno prikupljanje, sortiranje i recikliranje, ali ove prednosti vrijede jedino ako se biorazgradljivi polimeri nakon upotrebe direktno odlažu u uvjete kojim će se omogućiti njihova biološka razgradnja, kompostiranje. Upravo kombinacija biorazgradljivosti i uporabe obnovljivih izvora za sintezu biorazgradljivih polimera čini sklad između životnog ciklusa plastike i općenito ciklusa tvari u prirodi, tj. polimeri se proizvode iz obnovljivog prirodnog izvora, a nakon kompostiranja vraćaju se u okoliš kao kompost za rast novog obnovljivog izvora.<sup>4</sup>

### 1.3 Polilaktidna kiselina

Poli(laktidna kiselina) ili polilaktid (PLA) predstavlja biorazgradljivi termoplastični linearni poliester s osnovnom formulom  $(-C_3H_4O_2-)_n$ . Sintetizira se iz mliječne kiseline koja se dobije procesom fermentacije glukoze iz različitih izvora ugljikohidrata poput: šećerne trske, škroba i tapioke. Međutim, češće se pri dobivanju PLA koristi pretvorba laktida, cikličkog dimera mliječne kiseline, u PLA polimerizacijom otvaranja prstena. Zbog dva asimetrična ugljikova atoma u molekuli, laktid postoji u tri različita oblika, slika 3. Oba načina polimerizacije se oslanjaju na velike koncentracije mliječne kiseline visoke kvalitete koja će dati visoki prinos u proizvodnji ovoga polimera.<sup>5</sup> Nailazi na različitu primjenu u svakodnevnom životu. Koristi se u širokoj paleti potrošačkih proizvoda: od jednokratnog posuđa, pribora za jelo, različitih ambalaža, kućišta za kućanske uređaje i elektroniku, ambalaže za kompost, koristi se čak i u tekstilnoj industriji kao vlakno za izradu odjeće za jednokratnu primjenu te u medicinskoj industriji u svrhu izrade različitih implantata.



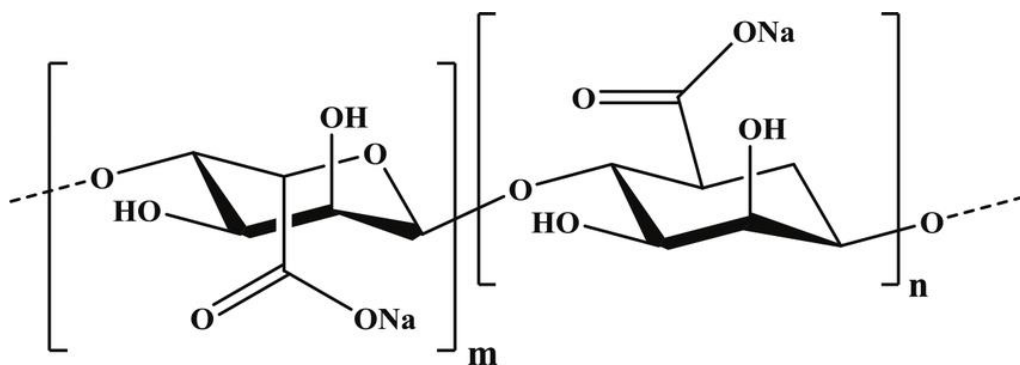
**Slika 3.** Tri dijastereomerne strukture laktida<sup>6</sup>

Komercijalna polilaktidna kiselina je najčešće mješavina PLLA i PDLA ili kopolimera PDLLA, dobiven polimerizacijom L-laktidne kiseline i DL-laktidne kiseline.<sup>6</sup> PLA može biti amorfan ili kristalast te je slabo topljiv u odnosu na druge polimere. Ima veliku vlačnu čvrstoću i malu žilavost, može se prerađivati različitim metodama prerade, a kada je izrađen u obliku filma ima lošu propusnost zraka, kisika i ugljikovog dioksida, filamenti za 3D ispis pokazuju nisku stopu skupljanja i visoku preciznost 3D printa. Svojstva PLA mogu se poboljšati širokim rasponom aditiva kao što su ugljična vlakna, drvena vlakna, metalne čestice, boje, čestice grafena, dodaci kopolimera i modifikatori viskoznosti taline.

#### 1.4 Natrijev alginat

Alginati su soli alginske kiseline, najčešće dobivene ekstrahiranjem iz stjenki algi. Alginska kiselina, koja se pronalazi u građi stanične membrane velikih smeđih morskih algi je linearni kopolimer D-manuronske kiseline, koja je vezana  $\beta$ -1,4-vezama tzv. M-segmenti i L-guluronske kiseline vezane  $\alpha$ -1,4-vezama tzv. G segmenti,<sup>7</sup> a njena strukturna formula je prikazana na slici 4. Natrijev alginat je vrsta natrijeve soli alginske kiseline najčešće u obliku suhog, zrnastog ili vlaknastog praha, bez mirisa, a boja mu može varirati između različitih nijansa žute do smeđe boje. Netopljiv je u alkoholu, kloroformu, eteru te u kiselim vodenim otopinama čiji je pH ispod 3. Sol u vodi stvara viskoznu, koloidnu otopinu te ima izvrsna svojstva za stvaranje filma. Pokazuje veliki

stupanj bubrenja u kiselom mediju, viskoznost mu ovisi o temperaturi i molekularnoj masi te prisutnosti polivalentnog metalnog kationa.<sup>8</sup> Kako bi se dobio natrijev alginat, prvo je potrebno ekstrahirati smeđe alge, nakon čega slijedi obrada u alginsku kiselinu koja zatim reagira s natrijevim hidroksidom. Sve metode dobivanja temelje se na procesu maceriranja. Postupak maceracije se ubraja u najstarije postupke dobivanja ekstrakta tehnikom ekstrakcije čvrsto-tekuće. Postupak maceracije uključuje stavljanje usitnjene biljke, tj. njezinih cjelovitih dijelova ili praha, u zatvoreni spremnik s pogodnim otapalom. Smjesa se zatim ostavi da miruje na sobnoj temperaturi, uz često miješanje, te se zatim pristupa postupku filtracije i prešanja taloga. Proces maceriranja iz smeđih algi u prosjeku traje dvadeset i četiri sata, macerira se s 10% natrijevim karbonatom, zatim slijedi filtracija i tretiranje sa sumpornom ili klorovodičnom kiselinom do alginske kiseline. Nakon procesa filtracije i ispiranja prodaje se kao alginska kiselina ili se pretvara u natrijev alginat. Natrijev alginat se koristi kao sredstvo za bistrenje u industriji proizvodnje piva, stabilizator pjene, sredstvo za oblikovanje u industriji proizvodnje papira i tekstilnoj industriji, sredstvo za zgušnjavanje u prehrambenoj industriji, za pripremu zubnih otisaka, smjesama za kotlove i cementne smjese, u bojama koje se proizvode na bazi vode itd.



Slika 4. Strukturna formula natrijevog alginata<sup>9</sup>

## 1.5 Polimerne mješavine

Polimerne mješavine definiraju se kao mješavine dvaju ili više polimera ili kopolimera sa svrhom dobivanja novog materijala, koji će se po fizikalnim svojstvima razlikovati od polimera od kojih je sastavljen. Nakon naglog razvoja polimernih mješavina 1940-ih i

1950-ih godina prošloga stoljeća kreće i razvoj novih tehnika modifikacije samih mješavina. Upravo je Thomas Hancock izumio proces modifikacije polimera, koji se temeljio na jednostavnom mehaničkom miješanju dvaju polimera. U svome je eksperimentu dobio mješavinu prirodnog kaučuka s gutaperkom, čime je definirao novu klasu polimera nazvanih polimerne mješavine.<sup>10</sup>

Polimerne mješavine dijele se na:

- mješljive polimerne mješavine
- nemješljive polimerne mješavine
- kompatibilne polimerne mješavine
- polimerne smjese (legure)<sup>11</sup>

Mješljive polimerne mješavine su homogene na molekularnoj razini, tj. imaju negativnu energiju miješanja i pozitivnu vrijednost druge derivacije koncentracije. Kao primjer mješljivih polimernih mješavina mogu se navesti polistiren/poli(fenilen-oksidi) te poli(metil-metakrilat)/poli(viniliden-fluorid). Nemješljive polimerne mješavine su fazno odijeljene mješavine, dok su kompatibilne polimerne mješavine nemješljive na molekularnoj razini, ali zadovoljavaju tražena primjenska svojstva. Polimerne smjese (legure) su nemješljive, kompatibilizirane mješavine koje čine posebnu skupinu.<sup>10</sup> Postoji više načina pripreme samih mješavina: mehaničko miješanje, otapanje polimera u zajedničkom otapalu, polimerizacija te reaktivno miješanje. Prije pripreme samih mješavina treba zadovoljiti određene kriterije: jasno definirati koja fizikalna i kemijska svojstva određene mješavine žele se dobiti, odrediti prednosti i nedostatke koje mješavina daje, ispitati ekonomsku prihvatljivost i održivost same mješavine, odrediti metode kojima bi se mješavina obrađivala. S razvojem same industrije polimernih materijala javlja se i potreba za razvojem polimernih mješavina koje će poboljšati svojstva samih materijala, prilagoditi svojstva željama kupaca i industrijskom potražnjom, a sve to uz brigu za okoliš i mogućnost industrijskog recikliranja. Važnost polimernih mješavina je u tome što se omogućuje primjena prirodnih polimera u industrijskoj primjeni te poboljšanje fizikalnih, kemijskih i mehaničkih svojstava biorazgradljivih materijala.

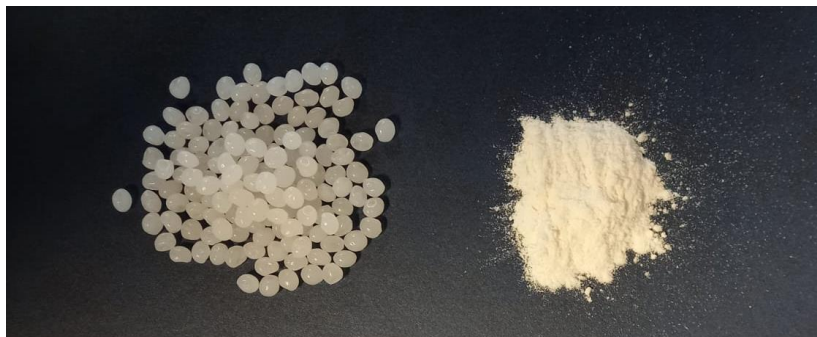
## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1 Materijali

Pri pripremi uzoraka polimernih mješavina koristile su se sljedeće kemikalije:

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

Polimeri su prije uporabe sušeni pri  $100\ ^\circ\text{C}$  u vremenskom periodu od tri sata zbog uklanjanja apsorbirane vlage tijekom skladištenja, a izgled polimernih materijala prikazan je na slici 5.



**Slika 5.** Granule PLA i prah NaAlg upotrijebljeni u eksperimentu

## 2.2 Predmiješanje polimera

Sastav i oznake mješavina PLA/NaAlg su prikazane u tablici 2. Postupak pripreme polimernih mješavina izvršen je na način da su granule PLA prije procesa ekstruzije podvrgnute procesu predmiješanja. Granule PLA su djelomično rastaljene u silikonskoj posudici pri temperaturi 200 °C na magnetnoj miješalici s grijačem u vremenskom periodu od pet minuta. Nakon što se dobila ljepljiva smjesa polurastaljenog PLA polagano se dodavao prah NaAlg uz intenzivno miješanje dodatnih pet minuta, kako bi se prah NaAlg što bolje zalijepio na PLA. Usitnjene predmješavine su zatim upotrijebljene za pripravu ekstrudiranih polimernih mješavina PLA/NaAlg. Navedeno predmiješanje je izvršeno s ciljem lakšega doziranja polimera u ekstruder i minimalnih gubitaka praha u dobavnom lijevku ekstrudera.

**Tablica 2.** Sastav i oznaka mješavina PLA/NaAlg

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



### 2.3 Postupak ekstruzije

Priprava mješavina PLA/NaAlg provedena je na laboratorijskom dvopužnom ekstruderu HAAKE MiniLab 3 (Thermo Scientific, SAD) s kontrarotirajućim pužnim vijcima i cirkulacijskim kanalom, slika 6.



**Slika 6.** Laboratorijski dvopužni ekstruder HAAKE MiniLab 3

Rad s ekstruderom odvijao se u tri koraka:

- određivanje potrebne temperature cilindra ekstrudera
- određivanjem brzine okretaja pužnih vijaka
- određivanjem vremena potrebnog za doziranje materijala preko dobavnog lijevka i pneumatske ručice za doziranje

Temperatura samog cilindra bitan je parametar jer zbog previsokih temperatura može doći do razgradnje materijala koji se ekstrudira. Ekstruder pruža mogućnost podešavanja brzine okretaja vijaka u skladu sa svojstvima materijala koji se prerađuje. Temperatura cilindra ekstrudera iznosila je 180 °C, a brzina okretaja vijaka 50 o min<sup>-1</sup>. Premiješavina PLA/NaAlg dodavala se više puta u manjim količinama uz ukupno vrijeme doziranja 5 min, a nakon doziranja cijele količine predmiješavine vršila se homogenizacija materijala u ekstruderu dodatnih 5 min. Kako se radi o ekstruderu s cirkulacijskim kanalom i mlaznicom koja se može otvarati po potrebi, moguće je postići dobru homogenost taljevine prije ispuštanja preko mlaznice izvan ekstrudera. Preliminarnim ispitivanjem pronađeni su optimalni uvjeti za istraživanu polimernu mješavinu. Jedan od parametara koji je pomogao u pronalaženju optimalnog vremena homogeniziranja u ekstruderu je i

konstantna vrijednost tlakova u cilindru. Konačni uzorci mješavine PLA/NaAlg imali su oblik filameta nejednolikog promjera. Nakon uspješne pripreve mješavina ekstruder je očišćen s polipropilenom, a filamenti su podvrgnuti toplinskoj analizi.

## 2.4 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Određivanje toplinskih svojstava mješavina PLA/NaAlg izvršeno je pomoću diferencijalnog pretražnog kalorimetra DSC 823<sup>e</sup> (Mettler Toledo, Švicarska) sa sustavom za hlađenje ispod sobne temperature. Kalibracija samog instrumenta je izvršena s indijem ( $T_m = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_m = 28,45 \text{ J g}^{-1}$ ). Prije početka mjerenja DSC je potrebno određeno vrijeme stabilizirati kako bi davao pouzdane rezultate. Vrijeme stabilizacije uređaja je od 0,5 do 1 sata. Mjerenja su izvršena u aluminijskim posudicama zatvorenog tipa čiji su poklopci na vrhu bili probušeni, a mjerenja su izvršena u atmosferi dušika ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ). Eksperiment je proveden na način da su uzorci prvo zagrijavani od 25 do 200  $^\circ\text{C}$  brzinom  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (prvo zagrijavanje). Pri 200  $^\circ\text{C}$  zadržani su 1 min nakon čega su ponovno ohlađeni na 0  $^\circ\text{C}$  brzinom  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (hlađenje) i zadržani pri toj temperature 1 min. Od 0  $^\circ\text{C}$  ponovno su zagrijani na 200  $^\circ\text{C}$  brzinom  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (drugo zagrijavanje). Uzorci su prethodno izvagani, a njihova masa je iznosila oko  $10 \pm 0,1 \text{ mg}$ .

DSC krivuljama prikazana je ovisnost toplinskog toka o temperaturi. Iz DSC krivulja prvog zagrijavanja mogu se odrediti sljedeće značajke:

- temperature,  $T / \text{ }^\circ\text{C}$ : 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:

- temperature kristalizacije iz taline,  $T_{mc} / \text{ }^\circ\text{C}$
- 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:

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

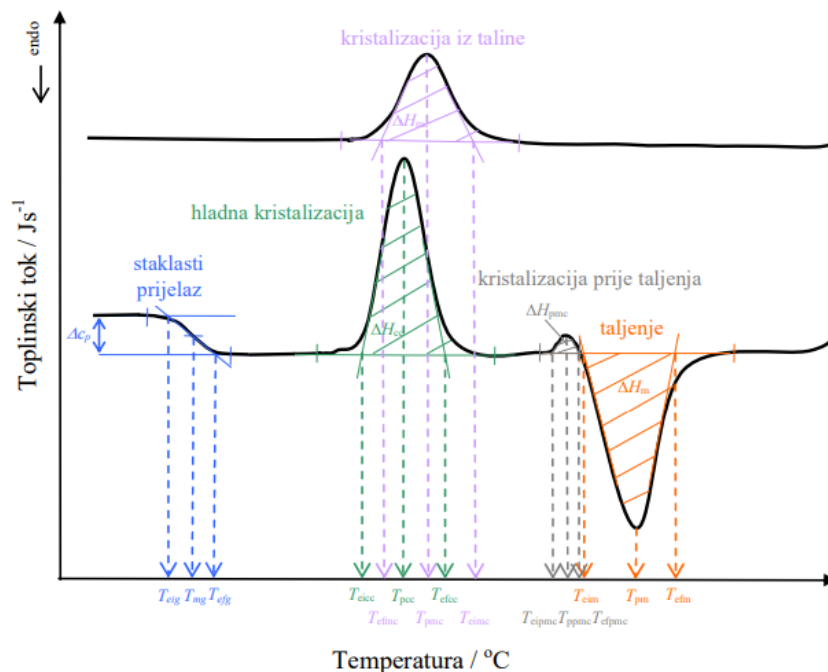
Sukladno hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3-2009 za određivanje toplinskih prijelaza pomoću DSC-a, a u slučaju kristalizacije i taljenja, određene su:

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

Kod staklastog prijelaza sukladno hrvatskoj normi HRN ISO 11357-2-2009 za određivanje toplinskih prijelaza pomoću DSC-a, a u slučaju kristalizacije i taljenja, određene su:

- ekstrapolirana početna temperature prijelaza,  $T_{eig} / ^\circ\text{C}$
- temperature pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti,  $T_{mg} / ^\circ\text{C}$
- ekstrapolirana konačna temperature prijelaza,  $T_{efg} / ^\circ\text{C}$

Način određivanja prijelaza prikazanje na slici 7.



Slika 7. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije<sup>12</sup>

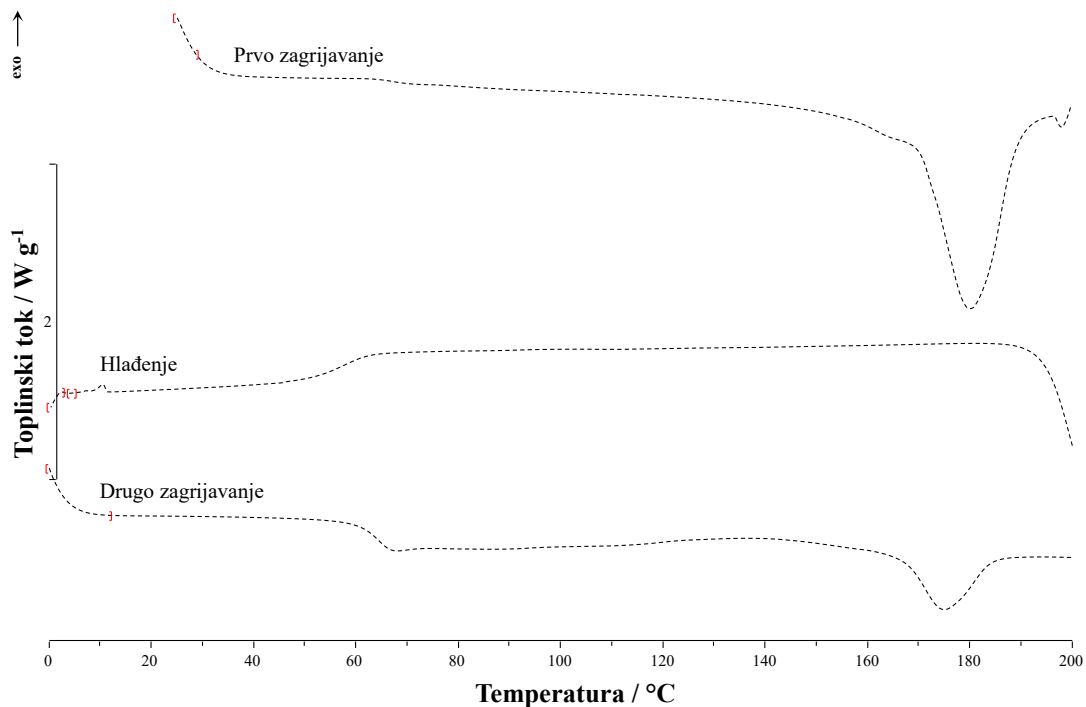
Pomoću vrijednosti topline taljenja ( $\Delta H_m$ ) PLA-a u mješavinama i topline taljenja potpuno kristalnog PLA-a ( $\Delta H^{\circ}$ ) moguće je izračunati stupanj kristalnosti ( $X_c$ ) primjenom jednadžbe 1:

$$X_c (\%) = \frac{|\Delta H_m| - \sum \Delta H_c}{\Delta H^{\circ}_m \times w} \times 100 \quad (1)$$

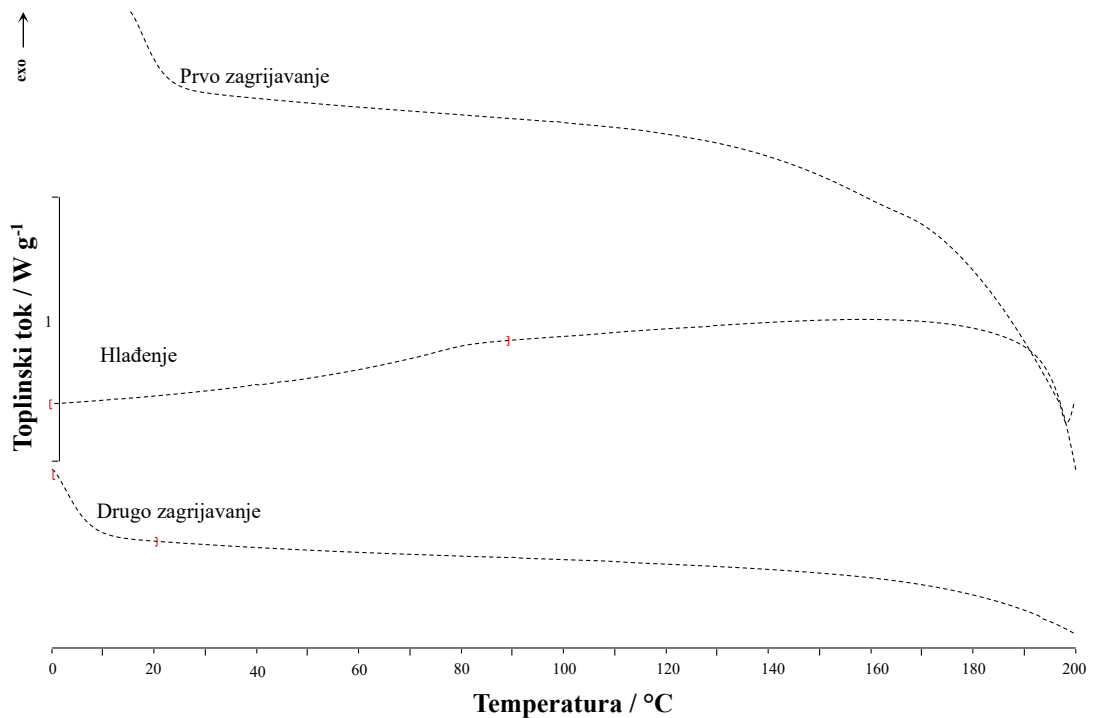
gdje je  $\Delta H^{\circ}_m$  topline taljenja 100 % kristalnog PLA i iznosi  $93,1 \text{ J g}^{-1}$ <sup>11</sup>, a  $w$  predstavlja maseni udio PLA-a u mješavinama.

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

DSC analizom ispitivan je utjecaj prirodnog polimera NaAlg na toplinska svojstva i kristalnost biorazgradljivog polimera PLA u mješavinama pripremljenim procesom ekstruzije. Na slikama 8-15 prikazane su normalizirane krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja te drugog zagrijavanja granula PLA, praha NaAlg te ekstrudiranih mješavina PLA/NaAlg. Analizom DSC krivulja dobivene su toplinske značajke ispitaka prikazane u tablicama 3-5. Krivulje prvog zagrijavanja između ostalog pokazuju utjecaj termomehaničke prošlosti ekstrudiranih mješavina i utjecaj NaAlg na toplinska svojstva i kristalnost PLA, dok krivulje drugog zagrijavanja pokazuju samo utjecaj dodatka, u ovome slučaju NaAlg na toplinska svojstva i kristalnost PLA.

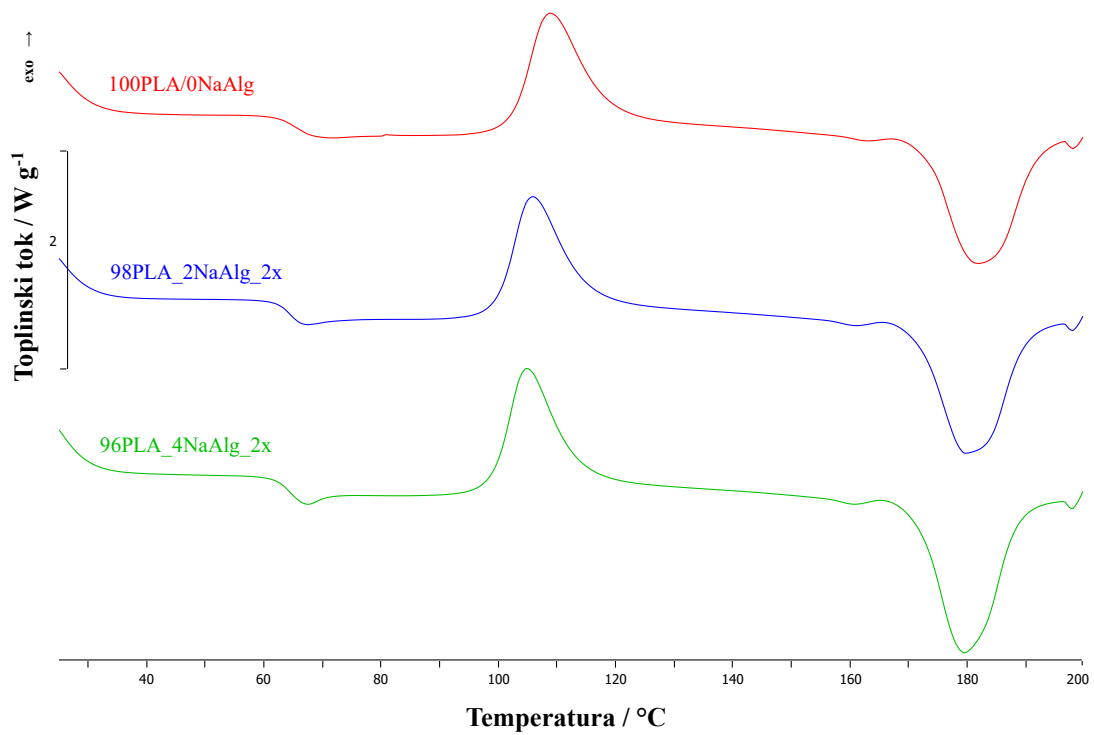


Slika 8. DSC krivulja prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja granula PLA

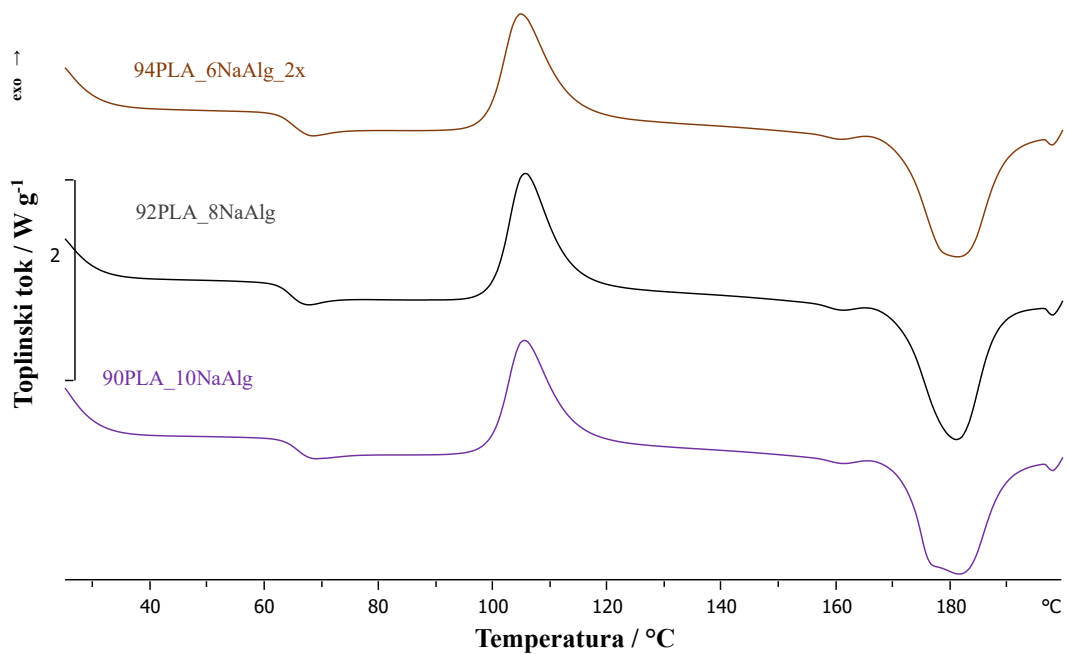


**Slika 9.** DSC krivulje prvog zagrijavanja, hlađenja i drugog zagrijavanja praha NaAlg

Analiza granula PLA i praha NaAlg pomoću DSC-a provedena je kako bi se mogao donijeti zaključak o mogućem utjecaju postupka pripreve na toplinska svojstva početnih materijala. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da se značajke granula PLA i ekstrudiranog PLA (uzorak 100PLA/0NaAlg) bitno ne razlikuju nakon drugog zagrijavanja, slike 8 i 14 te tablica 5. Za navedeno je upotrijebljena temperatura staklastog prijelaza pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti ( $T_{mg}$ ) te temperatura u vršku endoterme taljenja ( $T_{pm2}$ ), obje su uzete iz drugog zagrijavanja. Iznos vrijednosti  $T_{mg}$  kod granula PLA iznosi 63 °C, a kod ekstrudiranog PLA (100PLA/0NaAlg) je 64 °C. Vrijednost  $T_{pm2}$  granula PLA iznosi 175 °C, a kod ekstrudiranog PLA (100PLA/0NaAlg) 177 °C. U mjernom području provedene DSC metode prah NaAlg ne pokazuje fazne prijelaze, što je vidljivo na slici 9, a kako se prah NaAlg ne može ni ekstrudirati nije moguća provedba navedene usporedbe.



**Slika 10.** DSC krivulje prvog zagrijavanja mješavina 100PLA/0NaAlg, 98PLA/2NaAlg te 96PLA/4NaAlg



**Slika 11.** DSC krivulje prvog zagrijavanja mješavina 94PLA/6NaAlg, 92PLA/8NaAlg te 90PLA/10NaAlg

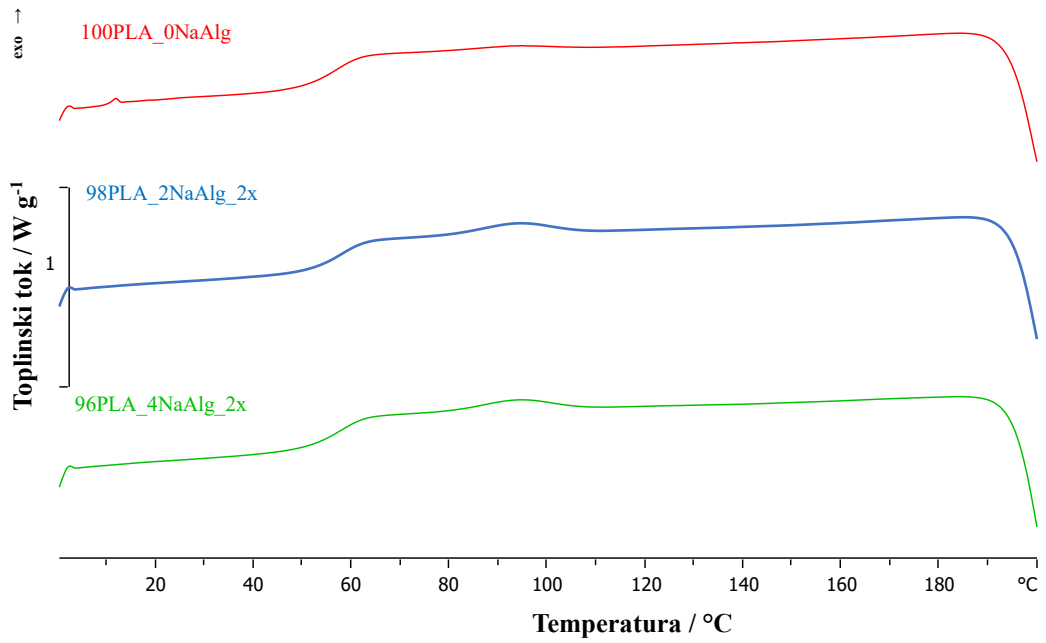
**Tablica 3.** Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja početnih komponenata i ekstrudiranih mješavina PLA/NaAlg

Uzorak	Prvo zagrijavanje												
	$T_{eicc1}$ / °C	$T_{pcc1}$ / °C	$T_{efcc1}$ / °C	$\Delta H_{cc1}$ / J g <sup>-1</sup>	$T_{eipm1}$ / °C	$T_{ppm1}$ / °C	$T_{efpm1}$ / °C	$\Delta H_{pm1}$ / J g <sup>-1</sup>	$T_{eim1}$ / °C	$T_{pm1}$ / °C	$T_{efm1}$ / °C	$-\Delta H_{m1}$ / J g <sup>-1</sup>	$X_{c1}$ / %
granula PLA	-	-	-	-	-	-	-	-	169	*163 179	189	53,34	57
prah NaAlg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100PLA/0NaAlg	102	109	119	39,8	163	167	170	0,4	173	181	192	42,4	2
98PLA/2NaAlg	100	106	116	35,6	162	165	168	0,4	171	179	190	43,3	8
96PLA/4NaAlg	99	105	114	36,5	161	165	168	0,6	171	178	188	46,1	10
94PLA/6NaAlg	99	105	114	36,9	161	165	168	0,6	171	180	189	43,8	7
92PLA/8NaAlg	100	106	114	36,2	161	165	168	0,4	170	180	188	42,7	7
90PLA/10NaAlg	100	106	115	34,5	162	166	168	0,5	171	181	189	42,7	9

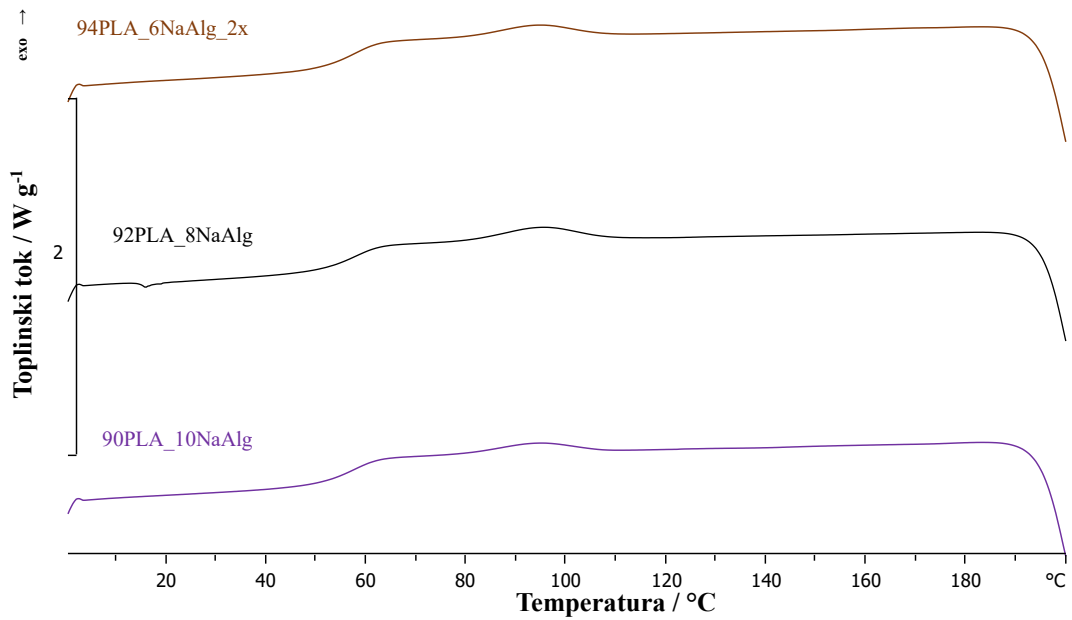
\* - „rame“ na glavnom piku taljenja



Dodatkom NaAlg od 2 mas.% ekstrapolirana početna temperatura hladne kristalizacije ( $T_{eicc1}$ ) PLA koja iznosi 102 °C se smanji za 2 °C, međutim s povećanjem udjela NaAlg do 10 mas.% njezina vrijednost ostaje nepromijenjena (od 99 do 100 °C), tablica 3. Temperatura u vršku egzoterme hladne kristalizacije ( $T_{pcc1}$ ) i ekstrapolirana konačna temperatura hladne kristalizacije ( $T_{efcc1}$ ) PLA se mijenjaju na isti način kao i  $T_{eicc1}$ , tj. dodatkom 2 mas.% NaAlg dolazi do snižavanja  $T_{pcc1}$  i  $T_{efcc1}$  za 3 °C dok povećanje udjela NaAlg do 10 mas.% nije rezultiralo daljnjom promjenom te se vrijednosti  $T_{pcc1}$  i  $T_{efcc1}$  nalaze u rasponu od 105 do 106 i od 114 do 116 °C, tablica 3. Entalpija hladne kristalizacije ( $\Delta H_{cc1}$ ) PLA iznosi 39,8 J g<sup>-1</sup> dok se dodatkom i povećanjem udjela NaAlg u mješavini njezina vrijednost nalazi u području od 35 do 37 J g<sup>-1</sup>. Može se zaključiti kako se hladna kristalizacija PLA pomjera prema nešto nižim temperaturama dodatkom NaAlg, ali promjena njegovog udjela u mješavini nema nikakvog utjecaja. Kod ekstrapolirane početne temperatura kristalizacije prije taljenja ( $T_{eipmc1}$ ), temperature u vršku egzoterme kristalizacije prije taljenja ( $T_{ppmc1}$ ) i ekstrapolirane konačne temperatura kristalizacije prije taljenja ( $T_{efpmc1}$ ) PLA vidljiv je trend opadanja vrijednosti temperatura za oko 2 °C s dodatkom i povećanjem udjela NaAlg, tablica 3. Vrijednosti  $T_{eipmc1}$  se nalaze u rasponu od 161 do 162 °C,  $T_{ppmc1}$  od 165 do 166 °C a  $T_{efpmc1}$  je ista kod svih mješavina i iznosi 168 °C. Uzorak čistog PLA (100PLA/0NaAlg) ima vrijednost  $\Delta H_{pmc1}$  0,41 J g<sup>-1</sup>, dok se vrijednosti uzoraka s NaAlg nalaze u rasponu od 0,4 do 0,6 J g<sup>-1</sup>. Taljenje PLA se također pomjera prema nižim temperaturama u mješavinama PLA/NaAlg u odnosu na čisti PLA. Ekstrapolirana početna temperatura taljenja ( $T_{eim1}$ ), temperatura u vršku endotermne taljenja ( $T_{pm1}$ ) i ekstrapolirana konačna temperatura taljenja ( $T_{efm1}$ ) PLA iznose 173, 181 i 192 °C, dok se dodatkom i povećanjem udjela NaAlg smanjuju za 2 do 4 °C. Entalpija taljenja ( $\Delta H_{m1}$ ) PLA se kod svih uzoraka nalazi u rasponu od 42 do 44 J g<sup>-1</sup>, uz iznimku uzorka 96PLA/4NaAlg kod kojeg  $\Delta H_{m1}$  iznosi 46 J g<sup>-1</sup>, tablica 3. Vrijednosti stupnja kristalizacije ( $X_c$ ) PLA u mješavinama se nalaze u rasponu od 7 do 10% što to jasno ukazuje na povećanje udjela kristalne faze, jer uzorak čistog PLA ima svega 2%. Navedeni fazni prijelazi se uslijed djelovanja NaAlg javljaju nešto ranije u odnosu na čisti PLA, ali obzirom da prvo zagrijavanje pokazuje i termomehaničku prošlost uzorka drugo zagrijavanje će dati bolji uvid u utjecaj NaAlg na toplinska svojstva i kristalnost PLA.



**Slika 12.** DSC krivulje hlađenja mješavina 100PLA/0NaAlg, 98PLA/2NaAlg te 96PLA/4NaAlg

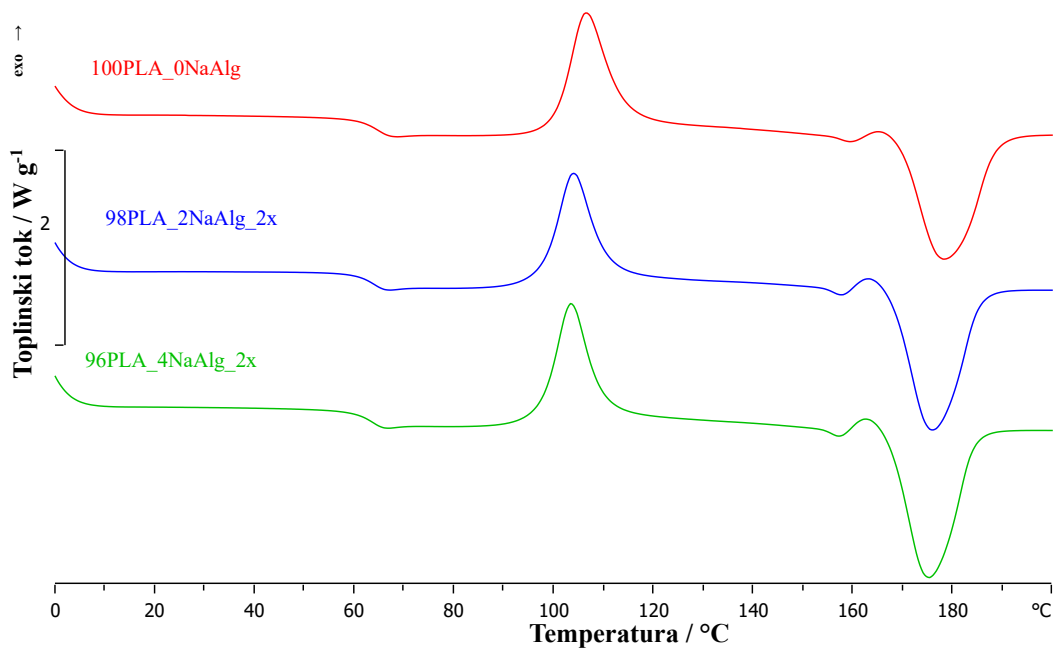


**Slika 13.** DSC krivulje hlađenja mješavina 94PLA/6NaAlg, 92PLA/8NaAlg te 90PLA/10NaAlg

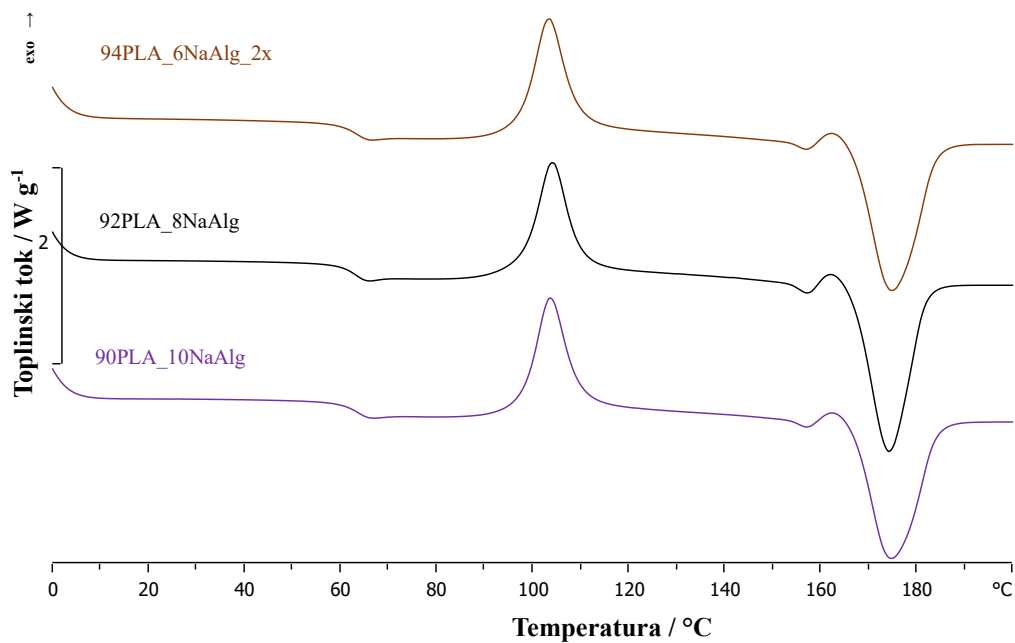
**Tablica 4.** Značajke DSC krivulja hlađenja početnih komponenata i ekstrudiranih mješavina PLA/NaAlg

Uzorak	Hlađenje			
	$T_{eimc}$ / °C	$T_{pmc}$ / °C	$T_{efmc}$ / °C	$\Delta H_{mc}$ / J g <sup>-1</sup>
granula PLA	110	98	88	0,2
prah NaAlg	-	-	-	-
100PLA/0NaAlg	105	93	79	0,7
98PLA/2NaAlg	107	94	80	2,5
96PLA/4NaAlg	107	95	81	2,3
94PLA/6NaAlg	107	95	81	2,8
92PLA/8NaAlg	109	96	81	3,4
90PLA/10NaAlg	107	95	81	2,3

Iz tablice 4 te slika 12 i 13 vidljivo je kako se kristalizacija iz taline javlja kod svih mješavina PLA/NaAlg. Ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije iz taline ( $T_{eimc}$ ) čistog PLA (100PLA/0NaAlg) iznosi 105 °C a dodatkom i povećanjem udjela NaAlg povećava se na 107 °C. Iznimka je uzorak 92PLA/8NaAlg s 109 °C. Temperatura kristalizacije iz taline u vršku egzoterme ( $T_{pmc}$ ) čistog PLA se također povećala od 93 °C za 1 do 3 °C kod mješavina. Također se i kod ekstrapolirane konačne temperature kristalizacije ( $T_{efmc}$ ) čistog PLA (79 °C) uočava slična promjena, tj. dolazi do blagog povećanja kod mješavina za oko 2 °C, tablica 4. Entalpija kristalizacije iz taline ( $\Delta H_{mc}$ ) za čisti PLA iznosi svega 0,7 J g<sup>-1</sup> dok se kod mješavina s NaAlg nalazi u području od 2,3 do 2,8 J g<sup>-1</sup>, uz iznimku kod uzorka 92PLA/8NaAlg kod kojeg iznosi 3,4 J g<sup>-1</sup>, tablica 4. Znatno povećanje  $\Delta H_{mc}$  može ukazivati na nukleacijsku sposobnost NaAlg, pri čemu se kristalizacija počinje odvijati ranije u prisutnosti NaAlg neovisno o njegovom udjelu u mješavini ali dolazi i do povećanja kistalnosti PLA.



**Slika 14.** DSC krivulje drugog zagrijavanja mješavina 100PLA/0NaAlg, 98PLA/2NaAlg te 96PLA/4NaAlg



**Slika 15.** DSC krivulje drugog zagrijavanja mješavina 94PLA/6NaAlg, 92PLA/8NaAlg te 90PLA/10NaAlg

**Tablica 5.** Značajke DSC krivulja drugog zagrijavanja početnih komponenata i ekstrudiranih mješavina PLA/NaAlg

Uzorak	Drugo zagrijavanje																
	$T_{eig}$ / °C	$T_{mg}$ / °C	$T_{efg}$ / °C	$\Delta c_p$ / J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$T_{eicc2}$ / °C	$T_{pec2}$ / °C	$T_{efcc2}$ / °C	$\Delta H_{cc2}$ / J g <sup>-1</sup>	$T_{eipmc2}$ / °C	$T_{ppmc2}$ / °C	$T_{efpmc2}$ / °C	$\Delta H_{pmc2}$ / J g <sup>-1</sup>	$T_{eim2}$ / °C	$T_{pm2}$ / °C	$T_{efm2}/$ °C	$-\Delta H_{m2}$ / J g <sup>-1</sup>	$X_{c2}$ / %
granula PLA	60	63	66	0,560	-	-	-	-	113	135	151	3,22	167	175	184	12,36	10
prah NaAlg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100PLA/0NaAlg	60	64	67	0,58	100	107	115	38,7	160	165	168	1,6	169	177	188	44,4	5
98PLA/2NaAlg	60	63	66	0,52	97	104	111	33,2	158	163	166	2,6	168	175	185	45,7	11
96PLA/4NaAlg	60	63	65	0,53	97	104	110	33,8	158	162	166	2,7	167	174	184	46,5	11
94PLA/6NaAlg	59	62	65	0,51	97	104	110	32,0	157	162	165	2,4	167	174	184	45,9	13
92PLA/8NaAlg	59	62	65	0,52	98	104	110	31,3	158	162	165	2,4	167	173	182	44,7	13
90PLA/10NaAlg	59	62	65	0,50	97	104	110	31,0	157	162	165	2,1	167	174	184	43,7	13

Iz DSC krivulja drugog zagrijavanja su prema normi HRN ISO 11357-2-2009 određene ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza ( $T_{eig}$ ), temperatura staklastog prijelaza pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti ( $T_{mg}$ ) i ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza ( $T_{efg}$ ). Vrijednosti  $T_{eig}$ ,  $T_{mg}$  i  $T_{efg}$  PLA se dodatkom i povećanjem udjela NaAlg u mješavinama smanjuju za oko 2 °C, tablica 5. Promjena je mala ali može ukazivati na uspostavu interakcija između PLA i NaAlg koje ovaj sustav čine mješljivim kod svih ispitivanih sastava, međutim potrebno je analizirati i ostale fazne prijelaze. Promjena specifičnog toplinskog kapaciteta ( $\Delta c_p$ ) čistog PLA iznosi 0,58 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Primjetno je kako dolazi do njegovog blagog smanjivanja s dodatkom i povećanjem NaAlg do 0,50 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, tablica 5. Mješavine PLA/NaAlg će se nešto brže zagrijavati od uzorka 100PLA/0NaAlg. Nakon uklanjanja termomehaničke prošlosti uzoraka jasno se uočava utjecaj NaAlg na kristalizaciju PLA. Vrijednosti  $T_{eicc2}$  i  $T_{pcc2}$  PLA se od 100 i 107 °C snize za oko 3 °C dodatkom i povećanjem udjela NaAlg u mješavinama, dok je kod  $T_{eicc2}$  ta promjena još izraženija te iznosi oko 5 °C, tablica 5. Vrijednost  $\Delta H_{cc2}$  PLA su nešto niže u odnosu na čisti PLA (38,7 J g<sup>-1</sup>) te se nalaze u rasponu od 31,0 do 33,8 J g<sup>-1</sup>. NaAlg potiče raniju hladnu kristalizaciju PLA, ali njegovo djelovanje je neovisno o njegovom udjelu u mješavini. Dodatkom i povećanjem udjela NaAlg u mješavinama vrijednost  $T_{eipmc2}$ ,  $T_{ppmc2}$  i  $T_{efpmc2}$  čistog PLA se snize od 160, 165 i 168 °C za 2 do 3 °C. Kristalizacija prije taljenja kod mješavina je nešto veća u odnosu na čisti PLA što se jasno uočava iz vrijednosti  $\Delta H_{pmc2}$  koja kod čistog PLA iznosi 1,6 J g<sup>-1</sup> dok se kod mješavina nalazi u rasponu od 2,1 do 2,7 J g<sup>-1</sup>. Jedan od faznih prijelaza koji služi za utvrđivanje mješljivosti polimera je talište, tj. temperatura taljenja koja se i nakon uklanjanja termomehaničke prošlosti ispitaka snizila pod utjecajem NaAlg. Vrijednosti  $T_{eim2}$ ,  $T_{pm2}$  i  $T_{efm2}$  čistog PLA su se snizile s dodatkom i povećanjem udjela NaAlg u mješavinama za 1 do 2 °C, 2 do 4 °C te 3 do 6 °C, tablica 5. Uzimajući u obzir i promjene ostalih faznih prijelaza kod mješavina PLA/NaAlg, između PLA i NaAlg je došlo do uspostavljanja interakcija koje su dovele do mješljivosti ovih polimera u ispitivanom području sastava. Nastavkom istraživanja u vidu primjene infracrvene spektroskopije moći će se pouzdanije potvrditi ili opovrgnuti navedene tvrdnje, jer jedna tehnika nikada nije dovoljna kod ovakvih istraživanja. Vrijednosti  $\Delta H_{m2}$  PLA kod svih ispitaka se nalaze u rasponu od 44,4 do 46,5 J g<sup>-1</sup>. Za jasno utvrđivanje utjecaja NaAlg na kristalnost PLA bolje je promotriti vrijednost  $X_{c2}$  koja kod čistog PLA (100PLA/0NaAlg) iznosi 5%, a s dodatkom i povećanjem udjela

NaAlg se nalazi u rasponu od 11 do 13%, tablica 5. NaAlg povećava udio kristalne faze PLA neovisno o njegovom udjelu u mješavini što ga čini nukleacijskim agensom PLA. Prema literaturnim podacima analiza toplinskih svojstava biorazgradljivih mješavina PLA i termoplastičnog škroba (TPS) utvrdila je kako povećanje udjela TPS u mješavinama smanjuje staklište PLA.<sup>13</sup> Navedeni rezultati ukazuju na veću mobilnost polimernih lanaca, tj. pokazuju na njihovu međusobnu mješljivost. Također, temperatura hladne kristalizacije se pomakla prema nižim vrijednostima s obzirom na uzorak čistog PLA, što je ukazalo na ubrzavanje procesa hladne kristalizacije dodatkom prirodnih polisaharida i nukleacijski učinak TPS na kristalizaciju PLA, uz primjetan skok stupnja kristalnosti.<sup>13</sup> Analizom dobivenih rezultata mali udio NaAlg ima isti utjecaj na toplinska svojstva i kristalnost PLA kao i veći istraživani udio. Prema DSC analizi dodatak NaAlg veći od 2 mas.% nije opravdan. Treba naglasiti kako su se predmješavine PLA/NaAlg s udjelom NaAlg iznad 4 mas.% otežano pripremale, te kako je NaAlg iznad 4 mas.% dosta utjecao na promjenu tečljivosti PLA u ekstruderu. Cilj istraživanja je bio istražiti utjecaj NaAlg na toplinska svojstva i kristalnost PLA kako bi se pripravio 100% biorazgradljiv materijal. Mogućnost primjene ovakvog materijala utvrdit će se nakon provedenih ispitivanja ostalih svojstava ovog materijala.

#### 4. ZAKLJUČAK

- ❖ Mješavine PLA/NaAlg različitih sastava su uspješno pripravljene na dvopužnom ekstruderu uz prethodnu primjenu postupka premiješanja početnih polimera.
- ❖ Povećanjem udjela NaAlg u mješavini bezbojni prozirni filamenti dobivaju sve tamniju žutu boju.
- ❖ DSC analiza je pokazala kako tijekom prerade nije došlo do razgradnje PLA.
- ❖ NaAlg djeluje kao nukleacijski agens PLA neovisno o udjelu NaAlg u mješavini PLA/NaAlg.
- ❖ Utvrđena je mješljivost između PLA i NaAlg u cijelom istraživanom području sastava mješavine.
- ❖ Optimalan udio NaAlg u mješavini, uzimajući u obzir utjecaj na toplinska svojstva i kristalnost PLA, je 2 mas.%.



## 5. POPIS KRATICA I SIMBOLA

$\Delta H_c$  - entalpija kristalizacije pri taljenju,  $J g^{-1}$

$\Delta H_{cc}$  - entalpija hladne kristalizacije,  $J g^{-1}$

$H_{pmc}$  - entalpija kristalizacije prije taljenja,  $J g^{-1}$

$H_m$  - entalpija taljenja,  $J g^{-1}$

$H_{mc}$  - entalpija kristalizacije iz taline,  $J g^{-1}$

$T_{pmc}$  - temperatura kristalizacije prije taljenja,  $^{\circ}C$

$T_m$  - temperatura taljenja,  $^{\circ}C$

$T_{mc}$  - temperature kristalizacije iz taline,  $^{\circ}C$

$T_g$  - temperature staklastog prijelaza,  $^{\circ}C$

$T_{ei}$  - ekstrapolirana početna temperature prijelaza,  $^{\circ}C$

$T_p$  - temperature u vršku endotermne ili egzoterme,  $^{\circ}C$

$T_{ef}$  - ekstrapolirana konačna temperature prijelaza,  $^{\circ}C$

$T_{eig}$  - ekstrapolirana početna temperature prijelaza,  $^{\circ}C$

$T_{mg}$  - temperature pri kojoj je promijena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti,  $^{\circ}C$

$T_{efg}$  - ekstrapolirana konačna temperature prijelaza,  $^{\circ}C$

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

$\Delta H_m^{\circ}$  - toplina taljenja 100% PLA

$X_c$  - stupanj kristalnosti

w- maseni udio PLA-a u kompozitima

## 6. LITERATURA

1. *Z. Janović*, Polimerizacija i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 1, 3-4, 8, 121
2. *B. Andričić*, Polimerni materijali, Recenzirana skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 5-7
3. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010, str. 52-54
4. URL: [https://icmpp.ro/sustainableplastics/files/Biodegradable\\_plastics\\_and\\_polymers.pdf](https://icmpp.ro/sustainableplastics/files/Biodegradable_plastics_and_polymers.pdf) (21. 6. 2023)
5. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid) (21. 6. 2023)
6. *R. Auras, L.T. Lim, S. E.M. Selke, H. Tsuji*, Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010, str. 11
7. *L. Ren*, Production of Alginate Beads, Carroll Industries LTD. , New Zealand, Auckland , 2008, str. 1-10.
8. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-Alginate> (21. 6. 2023)
9. URL: [https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-sodium-alginate\\_fig1\\_327110292](https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-sodium-alginate_fig1_327110292) (22.6. 2023.)
10. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer\\_blend](https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_blend) (14.9.2023)
11. *E. Govorčin Bajsić*, Polimerne mješavine, Skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2012
12. *S. Perinović Jozić*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012, str 40, 42
13. *V. Ocelić Bulatović, E. Govorčin Bajsić, D. Kučić Grgić A. Jozinović*, Toplinska svojstva biorazgradljivih mješavina PLA/TPS, Kem. Ind. 67 (13) (2018), P36-P37
14. *B. Andričić*, Prirodni polimerni materijali, Priručnik za predavanja, Sveučilište u Splitu, Split, 2008