

Strukturna i toplinska karakterizacija kompozita polilaktidna kiselina/kalcijev laktat

Barbarić, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:167:189199>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-29**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**STRUKTURNA I TOPLINSKA KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA
POLILAKTIDNA KISELINA/KALCIJEV LAKTAT**

DIPLOMSKI RAD

**MARKO BARBARIĆ
Matični broj: 340**

Split, srpanj 2024.

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

**STRUKTURNA I TOPLINSKA KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA
POLILAKTIDNA KISELINA/KALCIJEV LAKTAT**

DIPLOMSKI RAD

**MARKO BARBARIĆ
Matični broj: 340**

Split, srpanj 2024.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: MATERIALS**

**STRUCTURAL AND THERMAL CHARACTERIZATION OF
POLYLACTIC ACID/CALCIUM LACTATE COMPOSITES**

DIPLOMA THESIS

**MARKO BARBARIĆ
Parent number: 340**

Split, July 2024.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet
Diplomski studij kemijske tehnologije

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

STRUKTURNA I TOPLINSKA KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA POLILAKTIDNA KISELINA/KALCIJEV LAKTAT

Marko Barbarić, 340

Sažetak: Modifikacija polilaktidne kiseline (PLA) provedena je dodatkom kalcijevog laktata (CL) s ciljem određivanja njegovog utjecaja na strukturna i toplinska svojstva te kristalnost PLA. Uspješno su određeni optimalni uvjeti za predmješanje početnih materijala kao i uvjeti ekstrudiranja na dvopužnom ekstruderu s kontrarotirajućim vijcima. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) utvrđeno je nepostojanje interakcija između PLA i CL. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je primijenjena u svrhu istraživanja utjecaja CL na toplinska svojstva i kristalnost PLA. Utvrđeno je nukleacijsko djelovanje CL pri čemu su toplinske značajke PLA ostale nepromijenjene neovisno o sastavu. Primjenom neizotermne termogravimetricke (TG) istraživana je utjecaj CL na toplinsku postojanost PLA pri čemu je utvrđeno znatno narušavanje toplinske postojanosti PLA i s najmanjim udjelom CL (2 mas.%). S primijenjenim metodama analize nije utvrđen optimalan udio CL koji bi omogućio raspodjelu kalcijevih iona po masi bez narušavanja strukture i toplinskih svojstava PLA.

Gljučne riječi: polilaktidna kiselina, kalcijev laktat, ekstruzija, struktura, toplinska svojstva

Rad sadrži: 59 stranica, 42 slika, 9 tablica, 44 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. izv. prof. dr. sc. Miće Jakić	predsjednik
2. dr. sc. Irena Krešić, viši asistent	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 diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Graduate study of chemical technology

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Supervisor: Sanja Perinović Jozić, PhD, Assoc. Prof.

STRUCTURAL AND THERMAL CHARACTERIZATION OF POLYLACTIC ACID/CALCIUM LACTATE COMPOSITES

Marko Barbarić, 340

Abstract: The modification of polylactic acid (PLA) was carried out by adding calcium lactate (CL) with the aim of determining its influence on the structural and thermal properties, as well as crystallinity of PLA. Optimal conditions for premixing the initial materials as well as the extrusion conditions on a twin-screw extruder with counter-rotating screws were successfully identified. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) revealed no interactions between PLA and CL. Differential scanning calorimetry (DSC) was applied to investigate the influence of CL on the thermal properties and crystallinity of PLA. The nucleating effect of CL was observed, while the thermal properties of PLA remained unchanged regardless of the composition. Non-isothermal thermogravimetry (TG) was used to study the influence of CL on the thermal stability of PLA. Significant degradation of the thermal stability of PLA was determined, even with the smallest addition of CL (2 wt.%). By applying analysis methods, the optimal CL content was not established. By applying analysis methods, the optimal CL content that would allow the distribution of calcium ions by mass without disrupting the structural and thermal properties of PLA, was not established.

Keywords: polylactic acid, calcium lactate, extrusion, structure, thermal properties

Thesis contains: 59 pages, 42 figures, 9 tables, 44 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defence of diploma thesis:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Miće Jakić, PhD, Assoc. Prof. | chair person |
| 2. Irena Krešić, PhD, Senior Assist. | 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.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sanje Perinović Jozić, u razdoblju od listopada 2023. do srpnja 2024. godine.

Velika zahvala mentorici izv. prof. dr. sc. Sanji Perinović Jozić na savjetima, strpljenju, poticanju na samostalan rad i buđenju znanstvene znatiželje.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na razumijevanju i podršci koju su uvijek imali za mene.

Posebna zahvala prijateljima i kolegama koji su uljepšali ovo razdoblje studiranja, i koji su ovaj period učinili lakšim, zabavnijim i sretnijim.

Također, za sve osobe koje sam upoznao u ovom razdoblju studiranja i koje ću tek upoznati, hvala!

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pronaći optimalnu metodu predmješanja polilaktidne kiseline (PLA) i kalcijevog laktata (CL).
2. Pripraviti kompozite PLA/CL različitog sastava pomoću dvopužnog ekstrudera.
3. Ispitati utjecaj CL na strukturu PLA infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR).
4. Izvršiti analizu toplinskih svojstava i kristalnost kompozita primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrije (TG).
5. Usporediti i objasniti dobivene rezultate s ciljem utvrđivanja utjecaja CL na strukturu i svojstva PLA i utvrditi optimalni sastav kompozita u kojem bi CL omogućio raspodjelu kalcijevih iona po masi bez narušavanja strukture i toplinskih svojstava PLA.

SAŽETAK

Modifikacija polilaktidne kiseline (PLA) provedena je dodatkom kalcijevog laktata (CL) s ciljem određivanja njegovog utjecaja na strukturna i toplinska svojstva te kristalnost PLA. Uspješno su određeni optimalni uvjeti za predmješanje početnih materijala kao i uvjeti ekstrudiranja na dvopužnom ekstruderu s kontrarotirajućim vijcima. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) utvrđeno je nepostojanje interakcija između PLA i CL. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je primijenjena u svrhu istraživanja utjecaja CL na toplinska svojstva i kristalnost PLA. Utvrđeno je nukleacijsko djelovanje CL pri čemu su toplinske značajke PLA ostale nepromijenjene neovisno o sastavu. Primjenom neizotermne termogravimetrije (TG) istraživana je utjecaj CL na toplinsku postojanost PLA pri čemu je utvrđeno znatno narušavanje toplinske postojanosti PLA i s najmanjim udjelom CL (2 mas.%). S primijenjenim metodama analize nije utvrđen optimalan udio CL koji bi omogućio raspodjelu kalcijevih iona po masi bez narušavanja strukture i toplinskih svojstava PLA.

Ključne riječi: polilaktidna kiselina, kalcijev laktat, ekstruzija, struktura, toplinska svojstva

ABSTRACT

The modification of polylactic acid (PLA) was carried out by adding calcium lactate (CL) with the aim of determining its influence on the structural and thermal properties, as well as crystallinity of PLA. Optimal conditions for premixing the initial materials as well as the extrusion conditions on a twin-screw extruder with counter-rotating screws were successfully identified. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) revealed no interactions between PLA and CL. Differential scanning calorimetry (DSC) was applied to investigate the influence of CL on the thermal properties and crystallinity of PLA. The nucleating effect of CL was observed, while the thermal properties of PLA remained unchanged regardless of the composition. Non-isothermal thermogravimetry (TG) was used to study the influence of CL on the thermal stability of PLA. Significant degradation of the thermal stability of PLA was determined, even with the smallest addition of CL (2 wt.%). By applying analysis methods, the optimal CL content that would allow the distribution of calcium ions by mass without disrupting the structural and thermal properties of PLA, was not established.

Keywords: polylactic acid, calcium lactate, extrusion, structure, thermal properties

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Polimeri	2
1.2. Sintetski biorazgradljivi polimeri	3
1.2.1. Biorazgradljivi polimeri	3
1.3. Polimerni kompoziti	8
1.3.1 Punila/ojačavala	11
1.4. Prerada polimera ekstruzijom	14
2. EKSPERIMENTALNI DIO	17
2.1. Materijali	17
2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	21
2.5. Neizotermna termogravimetrija	24
3. REZULTATI I RASPRAVA	27
3.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	27
3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija	34
3.3 Neizotermna termogravimetrija	43
4. ZAKLJUČAK	53
5. POPIS SIMBOLA	54
6. LITERATURA	56

UVOD

Zadnjih nekoliko desetljeća dolazi do razvoja tkivnog inženjerstva, koji uz napredak inženjerstva i tehnologije omogućava razvijanje područja regenerativne medicine, uvodeći nove sintetski dobivene biomaterijale poput polilaktidne kiseline (PLA), poli(etilen-glikola) (PEG), polihidroksialkanoat (PHA) itd. U današnje vrijeme dolazi do sve veće potrebe za novim tehnologijama od kojih je jedna i 3D ispis pomoću 3D filamenata, uz sve veći trend izrade nekomercijalnih 3D filamenata koji bi se koristili za izradu različitih proizvoda u biomedicinske svrhe. Jedan od primjera takvih izradaka su nadomjesci kostiju ili drugi implantati pri čemu je jako važno pripremiti odgovarajući materijal ili modificirati postojeći. Ovaj rad se bavi razvojem novog materijala za primjenu u biomedicinske svrhe za nadomjestak kostiju, baziran na polilaktidnoj matrici s kalcijevim laktatom (CL), kao punilom i izvorom kalcija koji bi se razgradnjom polimerne matrice oslobađao i dobavljaao na mjesto regeneracije kostiju. Polilaktidna kiselina se pokazala kao odlična polimerna matrica za izradu raznih polimernih mješavina i kompozita u biomedicinske svrhe, dok se kalcijev laktat osim primjene u medicinske svrhe kao izvor kalcija često koristi u prehrambenoj industriji kao dodatak raznim prehrambenim proizvodima. U ovom radu ispitivana su strukturna i toplinska svojstva polimernog kompozita PLA/CL pomoću infracrvene spektroskopije (FTIR), diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrije (TGA) s ciljem određivanja utjecaja CL na strukturna i toplinska svojstva PLA. Cilj je odrediti kakav je toplinski utjecaj punila na polimernu matricu kako bi se cijeli proces proizvodnje filamenata i 3D ispisa koji su bazirani na toplinskim svojstvima, mogao dalje razvijati.

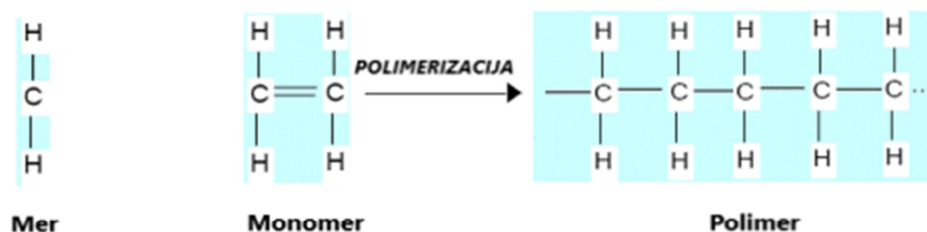
1. OPĆI DIO

1.1. Polimeri

Polimeri su tvari, bile prirodne ili sintetičke, koje se sastoje se od više osnovnih ponavljajućih jedinica (*mera*) povezanih kovalentnim vezama (slika 1).¹ Polimeri su kondenzirani sustavi makomolekula jer su strukturne jedinice polimera uvijek u međusobnoj interakciji.

Polimeri se mogu nalaziti samo u čvrstom i kapljevitom stanju, ali nikada u plinovitom stanju.

Temeljna i polazna sirovina za dobivanje polimera je monomer, koji procesom polimerizacije daje polimerizat. Da bi se proces polimerizacije uspješno odvio, svaka molekula monomera mora sadržavati barem jednu dvostruku vezu ili dvije funkcijske skupine.²



Slika 1. Prikaz mera, monomera i polimera na primjeru polietilena³

Polimeri se mogu podijeliti prema različitim kriterijima neki od njih su:

1. Podjela prema porijeklu:

a. *Prirodni polimeri (biopolimeri)*

Prirodni polimerni materijali dobiveni procesom biopolimerizacije (proteini, kolagen, škrob, svila, celuloza...).

b. *Modificirani prirodni polimeri*

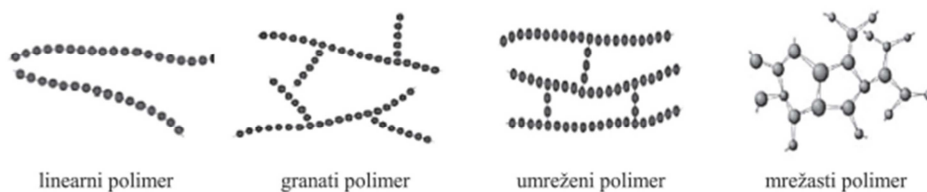
Nastaju kemijskim modificiranjem prirodnih polimera (regenerirana celuloza, liocelna vlakna, modal,...).

c. *Umjetni polimeri (sintetski)*

Polimerni materijali dobiveni procesom polimerizacije iz prirodnih ili sintetičkih materijala (PLA, PP, PS, PMMA, PE ...).

2. Podjela prema vrsti ponavljajućih jedinica:

- a. *Homopolimeri*
 - b. *Kopolimeri*
3. Podjela prema termomehaničkom ponašanju :
- a. *Plastomeri (termoplasti)*
 - b. *Duromeri (duroplast)*
 - c. *Elastomeri*
 - d. *Elastoplastomeri (termoplastični elastomeri)*
4. Podjela prema reakcijskom mehanizmu polimerizacije:
- a. *Adicijski/lančani*
 - b. *Kondenzacijski/stupnjeviti*
5. Podjela prema obliku makromolekule (slika 2):
- a. *Ravnolančani*
 - b. *Razgranati*
 - c. *Umreženi*^{4,5}



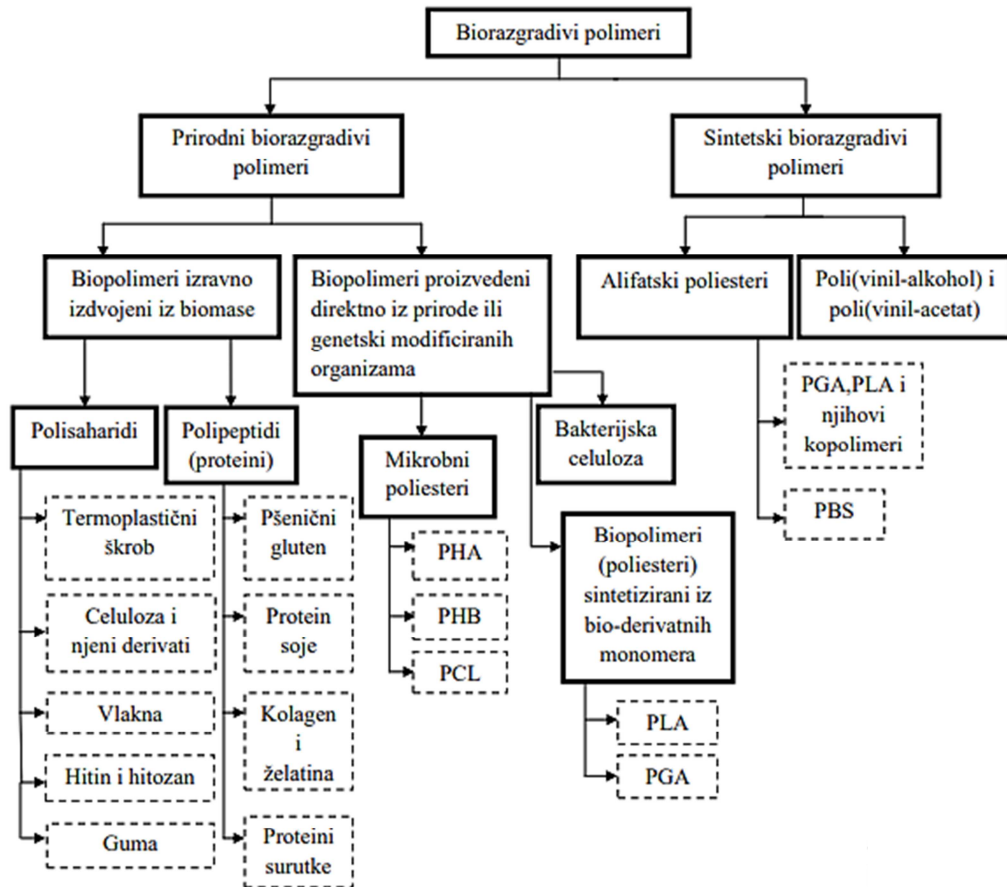
Slika 2. Podjela polimera prema obliku makromolekule⁶

1.2. Sintetski biorazgradljivi polimeri

1.2.1. Biorazgradljivi polimeri

Biorazgradljivi polimeri su polimeri koji se pod djelovanjem enzimske aktivnosti mikroorganizama razgrađuju na manje štetne komponente, kao što su voda, ugljikov dioksid, metan, anorganske spojeve i biomasu. Biorazgradnja je proces pri kojem dolazi do promjene u kemijskog strukturi materijala, a na sam proces biorazgradnje utječe priroda samog polimera, pH, minerali i soli, uvjeti u okolišu, kisik, temperatura itd.

Biorazgradljivi polimeri se mogu podijeliti prema kemijskom sastavu, porijeklu i načinu dobivanja, metodama prerade, primjenom itd. Prema porijeklu dijele se na prirodne polimere koji se dobivaju iz prirodnih izvora i sintetske polimere (slika 3).



Slika 3. Podjela biorazgradljivih polimera prema porijeklu

Sintetski polimeri u pravilu nisu biorazgradljivi jer su C-C veze mnogo otpornije na enzimsko djelovanje mikroorganizama. No, postoje iznimke polimera s C-O i C-N vezama koje su podložne hidrolizi u tlu i vodi, odnosno do procesa biorazgradnje će doći samo kod polimera koji podliježe hidrolizi prije biorazgradnje.⁸

Biorazgradnja se može odvijati uz prisustvo kisika i bez prisustva kisika.

Aerobna razgradnja se odvija uz prisustvo kisika pri čemu nastaje ugljikov dioksid, dok se anaerobna razgradnja događa bez prisustva kisika uz nastajanje metana.⁹

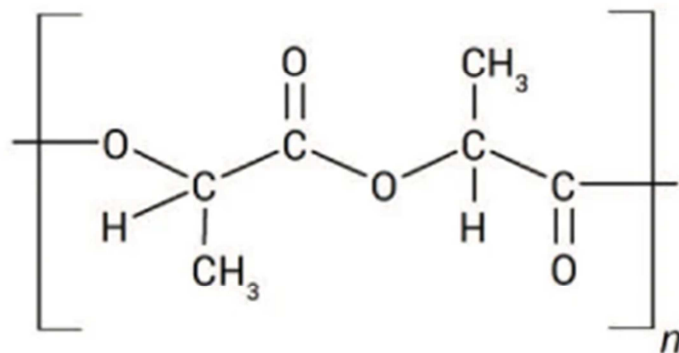
Na slici 4 prikazan je primjer životnog ciklusa polilaktidne kiseline (PLA) kao najzastupljenijeg svjetskog biorazgradljivog polimera u komercijalnoj primjeni.



Slika 4. Životni ciklus polilaktida¹⁰

1.2.1.1 PLA

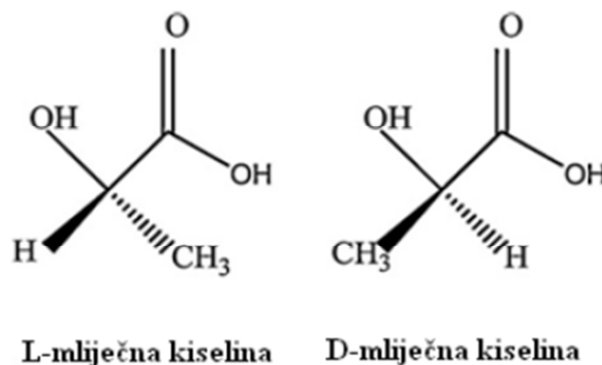
Polilaktidna kiselina (PLA) je biorazgradljivi poliester iz skupine polimera sintetiziranih iz prirodnih izvora, slika 5. PLA je termoplastični poliester kojim se danas sve više zamjenjuju širokoprimjenjivi polimeri dobivenih iz fosilnih goriva, upravo zbog dvostrukih veza i biorazgradnje. Proziran je, bezbojan i može se prerađivati u filmove i vlakna.



Slika 5. Strukturni prikaz molekule PLA^{11,12}

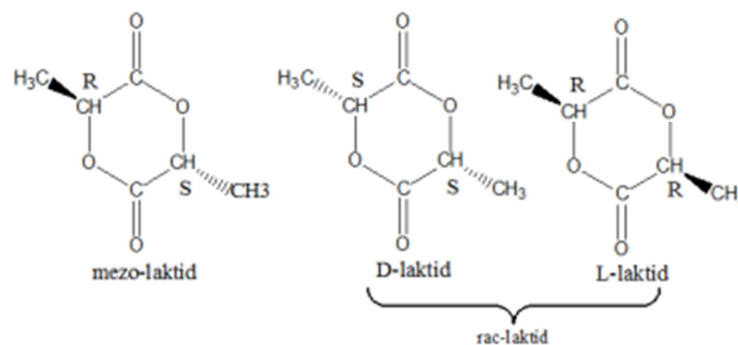
PLA se može sintetizirati polikondenzacijom iz laktidne (mliječne kiseline) ili polimerizacijom uz otvaranje prstena laktida. Polilaktid i polilaktidne kiseline su isti kemijski produkt, koji se međusobno razlikuju po postupku dobivanja.

Laktidna, mliječna kiselina ili 2-hidroksipropionska kiselina je organska kiselina, iz skupine hidroksikarboksilnih kiselina, slika 6. Dobiva se iz biljaka djelovanjem mikroorganizama, iz životinjskih proizvoda djelovanjem anaerobnih bakterija te iz intermedijera koji potječu iz obnovljivih izvora (acetaldehid, etanol).



Slika 6. Optički aktivni monomeri mliječne kiseline¹³

Polilaktid se proizvodi polimerizacijom uz otvaranje prstena cikličkog dimera laktidnih kiselina, slika 7. Laktid je ciklički dimer laktidne kiseline koji se javlja u tri stereokemijska oblika: poli(L – laktid), poli(D – laktid), poli(DL – laktid). Stereokemijska struktura je podložna modifikaciji polimerizacijom kontrolirane smjese L- ili D- izomera, čime se dobivaju amorfni i kristalasti polimeri visokih molekularnih masa.



Slika 7. Optički stereoizomeri laktida¹⁴

PLA makromolekula ima oblik polimernog heliksa s ortorompskim jediničnim ćelijama čija svojstva ovise o izomerima laktidne kiseline, procesnoj temperaturi i molekularnoj masi.¹¹

PLA je kiralni polimer u kojem molekule koje sadrže asimetričan ugljikov atom imaju spiralnu orijentaciju. PLA je kemijski inertan, krut polimer sa svojstvima sličnim polistirenu. Temperatura staklastog prijelaza (staklište) PLA je 60 °C, a temperatura taljenja je u rasponu od 130 do 180 °C. PLA pokazuje hladnu kristalizaciju pri temperaturi nešto iznad temperature staklastog prijelaza.

Amorfni PLA topljiv je u većini organskih otapala kao što su tetrahidrofuran (THF), benzenu, acetonitrilu i dioksanu. Kristalni PLA je topljiv u otapalima na bazi kloro i benzenu na povišenim temperaturama.^{15,16}

Prednosti PLA nad drugim polimerima:

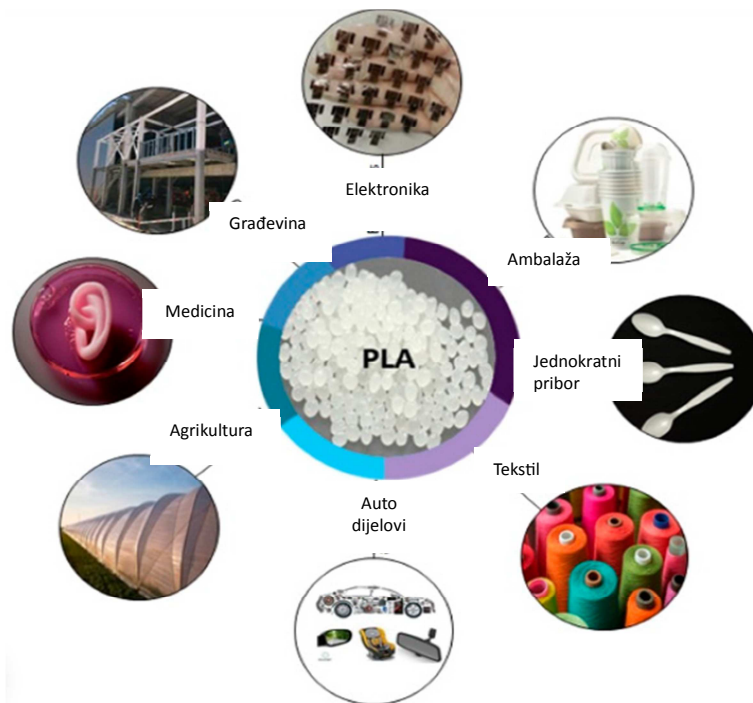
- proizvodnja monomera fermentacijom iz obnovljivih izvora
- poboljšanje poljoprivredne ekonomije
- reciklabilnost
- redukcija otpada na odlagalištima
- sposobnost proizvodnje hibridne ambalaže
- sposobnost prilagođavanja svojstava modifikacijom¹⁷

Esterske skupine u PLA omogućavaju hidrolitičku razgradnju polimernih lanaca. Reakcija cijepanja lanaca prilikom hidrolize odvija se pretežito u amorfnim područjima, što dovodi do povećanja kristalnosti polimera. Nakon cijepanja lanaca, krajnje karboksilne skupine djeluju katalitički na daljnju hidrolizu PLA.¹⁸ Biorazgradnja PLA ovisi o stereokemijskoj strukturi, tako je PLLA kristalast polimer koji se razgrađuje oko 2 godine, dok je PDLLA je amorfan i razgradi se unutar 16 mjeseci.

Zbog svoje niske toksičnosti i biokompatibilnosti, PLA nalazi primjenu u medicini za tkivno inženjerstvo, sustave za dostavu lijekova, implantate itd. (slika 8). Prednost biokompatibilnih materijala je što se nakon zarastanja tkiva, ne moraju naknadno uklanjati. PLA je netoksičan, ima visoku učinkovitost i moguće ga je sterilizirati.

Najveću primjenu PLA pronalazi u ortopediji kao bioapsorbirajući fiksacijski implantat, koji se koristi kao implantat za razvoj tkiva i fiksator za frakture.

Poboljšanje mehaničkih svojstva PLA za navedenu svrhu omogućava se kombinacijom s PEG, ugljičnim vlaknima, hidroksiapatitskom keramikom i keramikom aluminij-kalcij-fosforova oksida. Također, osim u ortopedske svrhe, koristi se i kao ambalaža koja se može reciklirati i ponovno upotrijebiti, a svojstva recikliranog PLA su slična novo sintetiziranom.^{19,20}



Slika 8. Primjena PLA²¹

1.3. Polimerni kompoziti

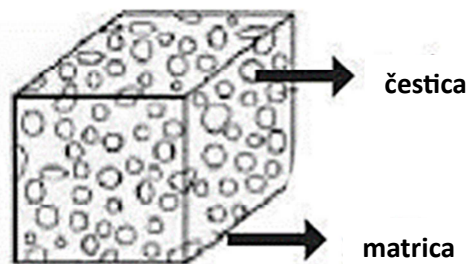
Općenito kompozitni materijali su materijali koji se sastoje od dvije ili više fizički različitih i mehanički odvojivih faza, odnosno materijali koji su dobiveni spajanjem dvaju ili više različitih materijala (punila/ojačavala) i kompatibilne matrice (vezivo) u cilju postizanja boljih svojstava materijala, prvenstveno mehaničkih. To su heterogeni sustavi kontrolirane disperzije jedne faze u drugoj. Komponente moraju biti prisutne po cijelom presjeku, kako bi materijal u dovoljno velikim područjima bio homogen. Prema vrsti matrice mogu se podijeliti na polimerne, metalne i keramičke kompozite.²²

Polimerni kompoziti se dijele na:

- kompoziti s česticama
- vlaknima ojačani kompoziti

- strukturi kompoziti (slojeviti kompoziti i sendvič konstrukcije)

Polimerni kompoziti se mogu ojačati česticama (punilo/ojačavalo) različitih svojstava koje se ne smiju otapati i kemijski reagirati s matricom (slika 9). Na svojstva ovakvih kompozita znatno utječu raspored i veličina čestica, a s obzirom na veličinu čestica dijele se na kompozite s malim česticama ($< 0,1 \mu\text{m}$) i kompozite s velikim česticama ($> 1 \mu\text{m}$). Kod kompozita s malim česticama, čvrstoća se postiže tako što male čestice (dispergirana faza) ometaju gibanja dislokacije matrice. Svojstva tako ojačanih kompozita ovise o veličinu, obliku, količini i raspodjeli dispergiranih čestica. Kod kompozita s velikim česticama mehanička svojstva su posljedica djelovanjem samih čestica, ne sprječavaju gibanja dislokacija matrice nego se prilikom opterećenja jednako deformiraju i matrica i čestica, ali se u matrici i česticama javljaju različita naprezanja.



Slika 9. Kompoziti ojačani česticama²⁵

Vlankima ojačani kompoziti pokazuju najveću promjenu mehaničkih svojstava u odnosu na samu matricu jer se opterećenje prenosi putem matrice i distribuira među vlaknima (slika 10). Na svojstva vlaknastih kompozita znatno utječe raspored i raspodjela vlakana duž matrice. Mehanička čvrstoća kompozita je maksimalna u smjeru vlakana, dok je u smjeru okomito na vlakna minimalna. Kod ovakve vrste kompozita dolazi do poboljšanja čvrstoće, krutosti, duktilnosti i žilavosti materijala. Najčešća vlakna kod pripreve ovakvih vrsta kompozita su: aramidna, staklena, ugljična, metalna, poliesterska i prirodna.

1.3.1 Punila/ojačavala

Punila/ojačavala, osim utjecaja na mehanička svojstva polimerne matrice mogu povećavati njezinu gustoću, smanjiti stupanj bubrenja, povećati viskoznost odnosno modificirati svojstva tečenja, smanjiti koeficijent toplinske ekspanzije, poboljšati toplinsku postojanost, modificirati električnu i toplinsku vodljivost, pridonijeti boljim površinskim svojstvima polimernog materijala itd.

Punila/ojačavala osim ojačavanja mogu djelovati i kao:

- ❖ pigmenti
- ❖ usporivači gorenja
- ❖ antistatici
- ❖ nukleacijski agensi
- ❖ maziva
- ❖ antioksidansi
- ❖ UV i toplinski stabilizatori.

Postoje organska i anorganska punila/ojačavala, a najraširenija su mineralna punila/ojačavala. Njihovim dodatkom općenito se može poboljšati tvrdoća kompozita i dimenzijska stabilnost, otpornost na trošenje te kemijska i toplinska stabilnost. Svojstva samih punila/ojačavala i interakcija s polimernom matricom utjecat će na svojstva polimernih kompozita.²²

Na slici 12 prikazano je anorgansko punilo koje se najčešće koristi, kalcijev karbonat (CaCO_3), ujedno i najjeftinije, a pridonosi smanjenju zapaljivosti matrice, omogućava lakše bojanje matrice, ali mu se površina najčešće mora modificirati radi bolje adhezije s polimernom matricom. Osim CaCO_3 , koristi se i kvarcni pijesak ili brašno zbog poboljšanja toplinske i kemijske postojanosti, vodljivosti i prozirnosti polimernih kompozita. Slojeviti silikati, kao što je kaolin, koristi se zbog poboljšanja kemijske postojanosti, poboljšanja čvrstoće, smanjene adsorpcije vlage i dr. Talk (magnezijev slojeviti silikat) poboljšava električna svojstva, toplinsku i kemijsku postojanost te otpornost na vlagu. Tinjci i montmoriloniti imaju dobra električna, mehanička i toplinska svojstva, poboljšavaju tvrdoću i dimenzijsku stabilnost. Najčešća korištena punila na bazi ugljika su čađa, grafit i ugljikove nanocjevčice. Čađa se koristi kao ojačavalo u elastomernim i plastomernim materijalima, pigment, UV stabilizator, poboljšava toplinsku i električnu vodljivost. Grafit poboljšava preradljivost, toplinsku i

električnu vodljivost i kontrolira dimenzijsku stabilnost polimera, dok ugljikove nanocjevčice imaju velik utjecaj na vodljivost polimerne matrice.²²



Slika 12. Prikaz kalcijevog karbonata³¹

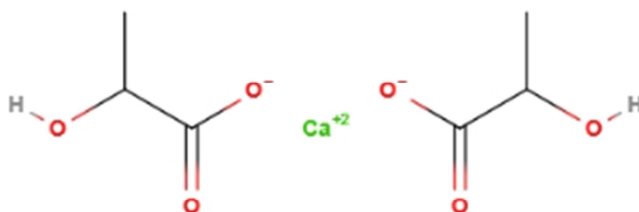
Organska punila iz obnovljivih izvora mogu zamijeniti anorganska punila, ako nisu potrebna iznimna mehanička svojstva polimernog kompozita. Najpoznatija organska punila iz obnovljivih izvora su drveno brašno, škrob i razni mljeveni lignocelulozni otpad.²²

Odlikuje ih niska gustoća, biorazgradljivost, niska cijena, visoka žilavost, te mogu poboljšati termomehanička i mehanička svojstva materijala. Mogu povećati čvrstoću slično kao i anorganska. Povećanjem udjela punila mogu se poboljšati mehanička svojstva polimernog kompozita, ali se također smanjuje preradljivost samoga materijala.²⁹

Umješavanje punila u polimernu matricu poskupljuje proizvod, jer je potrebna dodatna energija za miješanje dviju faza, kao i za dodatno zagrijavanje taljevine radi smanjenja viskoznosti. Smetnja je i abrazivno djelovanje punila na strojeve za proizvodnju i preradu materijala. Kod izbora punila/ojačavala u obzir se mogu uzeti različiti kriteriji. Jedan od glavnih su ekonomski, pa nerijetko jeftino punilo služi kao zamjena skupljem polimeru. U današnje vrijeme ekološki razlozi su veoma važni, te se uvode novi materijali zbog prednosti koje se odnose na očuvanje okoliša i zdravlja ljudi. Zakonski propisi postaju sve stroži u propisivanju normi koje novi materijal i proizvodi moraju zadovoljiti da bi se dozvolila njihova uporaba i proizvodnja. Ipak, najčešći razlog modifikacije materijala punilom/ojačavalom je modifikacija njegovih svojstava, tako da je postizanje tih svojstava moguće samo uporabom određenog punila/ojačavala.³⁰

1.3.1.1 Kalcijev laktat

Kalcijev laktat je sol kalcija i laktidne kiseline (slika 13). Kalcijev laktat dolazi u obliku racemične smjese: L(+) i D(-)-laktata. L(+) oblik kalcijevog laktata je topljiviji od D(-)-laktata. Kalcijev laktat se dobiva iz laktoze koju sintetiziraju bakterije kao što su: *Lactococcus spp.*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus casei*, *Lactobacillus curvatus* i *Pediococcus spp.*



Kalcijev laktat

Slika 13. Strukturni prikaz kalcijevog laktata³⁴

Kalcijev laktat (kalcij 2-hidroksipropanoat, $(C_3H_5O_2)_2Ca \cdot nH_2O$ ($n = 0-5$);), (CAS No 814-80-2; EINECS 212-406-7)) je bijeli kristalni prah ili granule, molarne mase 218,22 g/mol (anhidrid). Kemijski se proizvodi neutralizacijom laktidne kiseline kalcijevim hidroksidom. Gustoća kalcijevog laktata je 1,08 g/mL pri 20 °C.^{32,33}

Kalcijev laktat je najstabilniji u hidratiziranom obliku, kalcijev laktat pentahidrat, dok se zagrijavanjem pri visokim temperaturama i suhoj atmosferi prelazi u amorfni anhidrid. Teorijske pretpostavke postojanje raznih hidratiziranih oblika kalcijevog laktata nisu bile dokazane sve dok J.-B. de Maere d'Aertrycke u svom radu³⁵ nije dokazao postojanje i mono-, di- i tri- hidrata. Proučavao je toplinska i strukturna svojstva kalcijevog laktata istovremeno prateći kinetiku. Potvrđeno je stvaranje i raspad hidrata pod utjecajem visokih temperatura i određenom relativnom vlažnosti atmosfere.³⁵

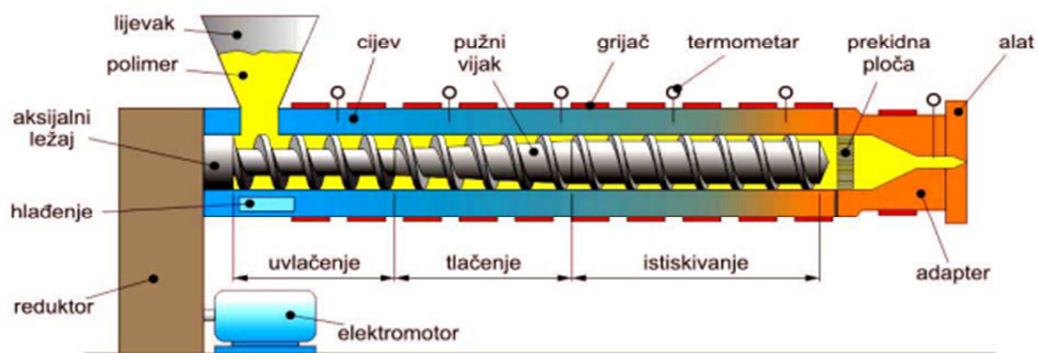
Najčešće se koristi u prehrambenoj industriji kao dodatak kalcija u raznoj hrani kao što su keksi, kruh, umaci, mlijeko u prahu, pićima i voćnim sokovima. Kalcijev laktat u prehrambenoj industriji se smatra sigurnim aditivom.³³ Često se koristi u proizvodnji raznih agrikulturalnih proizvoda, ali i u medicini za regeneraciju tkiva. Kalcijev laktat se upotrebljava u prehrani kao dodatak pod oznakom E327, visoke topljivosti u vodi i niske toksičnosti. Veoma je važan

nutrijent u svakodnevnoj prehrani svih živih bića, jer sudjeluje u stvaranju i osnaživanju kostiju i zubi, te važan je u održavanju potencijala membranske plazme u organizmu, pomaže u održavanju srčanih funkcija, radu mišića, koagulaciji krvi, prijenosu neurotransmitera, aktivacija određenih enzima itd. Zbog navedenih svojstva, često se koristi u medicini.³⁶

1.4. Prerada polimera ekstruzijom

Ekstrudiranje je kontinuiran mehanički i termički postupak u kojem se materijal giba i prolazi između rotirajućih pužnica i stacionarnog kućišta prema izlasku kroz sapnicu specifičnog oblika.³⁷

Ekstrudiranjem se prerađuju plastomeri i termoplasti, a dobiveni proizvodi mogu biti cijevi, profili, filmovi, folije, pločice, vlakna itd. Umješavanje u ekstruder je kontinuiran proces, kod kojeg se materijal tali. Pužni vijak je najvažniji dio ekstrudera, a smješten je unutar cilindra, opskrbljen grijačima i kanalima za hlađenje što omogućava uspostavu željene temperature (slika 14). Na ulaznom dijelu ekstrudera smješte je dobavni lijevak, koji služi za doziranje materijala. Ekstruder koristi silu vijaka i silu smicanja generirane rotacijom vijaka.³⁸ Prilikom ekstrudiranja polimera treba uzeti u obzir vrstu polimera, veličinu granula, omjer kompresije, ponašanje pri taljenju, mogućnost razgradnje itd.



Slika 14. Prikaz ekstrudera i njegovih najvažnijih dijelova³⁰

Zadaća pužnog vijka je:

- ❖ transport granula/praha kroz cilindar s odgovarajućim zonama grijanja
- ❖ umješavanje i homogenizacija rastaljene mase
- ❖ usmjeravanje taljevine prema mlaznici i istiskivanje kroz mlaznicu uz pritisak

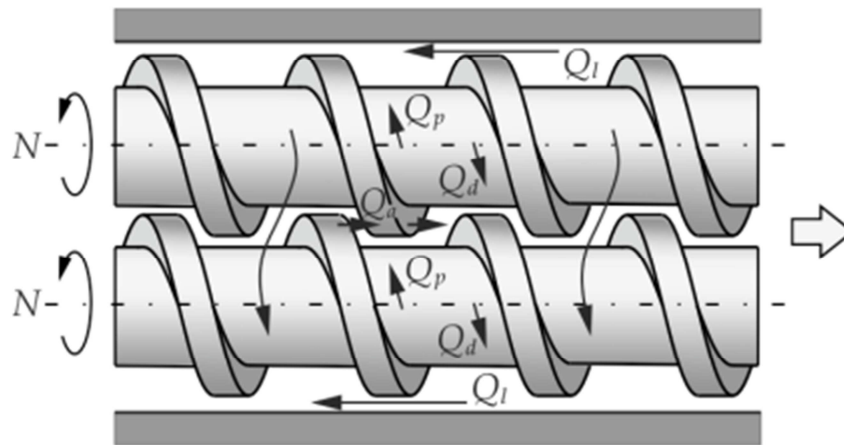
Izvedbe pužnog vijka mogu biti različite, od jednopužnog, dvopužnog do višepužnog. Dvopužni ekstruder je ekstruder s dva paralelna pužna vijka u cilindru koja se mogu rotirati u istom ili suprotnom smjeru. Najčešće se koriste za preradu praha koji se teže transportira. Miješanje i homogenizacija su puno bolji nego kod jednopužnog. Nakon izlaska iz mlaznice, ekstrudat pokazuje trenutni porast gustoće kao posljedica elastičnog istežanja. Uslijed elastičnog ponašanja taljevine može doći i do nastajanja napuknuća jer pri velikoj brzini rotacije pužnog vijka elastična deformacija taljevine može postati toliko velika da nastaju neobično oblikovani izradci ili hrapave površine.

Kod ekstrudera razlikujemo tri zone:

1. zona punjenja (uvlačna zona)
2. zona stlačivanja
3. istisna zona

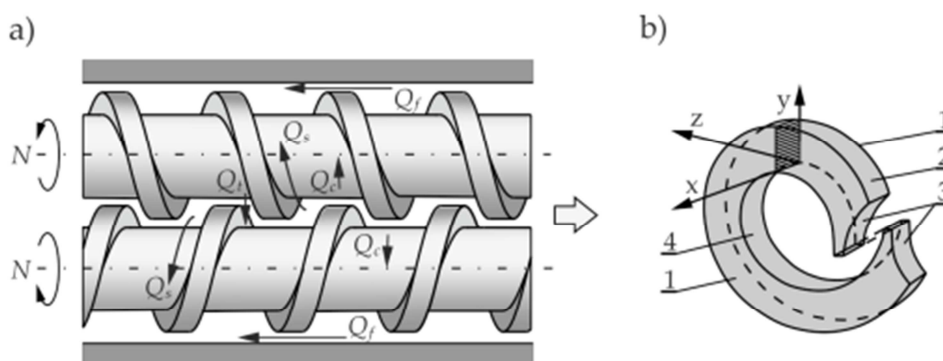
Pužnice u uvlačnoj zoni uvlače polimer i dalje ga transportiraju do zone stlačivanja u kojoj vijak tlači uvučeni polimer i pretvara ga u taljevinu. U istisnoj zoni pužni vijak istiskuje dobro homogeniziranu taljevinu.³⁰

Na slici 15 prikazane su pužnice koje se rotiraju u istom smjeru, a koriste se za namješavanje polimernih materijala, miješanje, ojačavanje punilima, ili za reaktivnu ekstruziju. Rastaljeni polimer teče s jedne pužnice na drugu u obliku „osmice“ i „obrnute osmice“. Unutar prostora između pužnica je suprotno rotirajući smjer, koji stvara dodatna naprezanja na materijalu. Ovakva izvedba najčešće je izvedena sa dobavnim lijevkom koji stvara nekontinuirani tlak na pojedinim mjestima, što omogućava dodatak aditiva u procesu ojačavanja polimera punilima.



Slika 15. Prikaz pužnica koje se rotiraju u istom smjeru³⁹

Na slici 16 prikazane su pužnice koje se rotiraju u suprotnom smjeru, a koriste se za ekstrudiranje profila od toplinsko osjetljivih polimernih materijala. Za razliku od pužnica koje se rotiraju u istom smjeru, omogućavaju bolje punjenje ekstrudera materijalom i omogućavaju bolje izmješavanje prahova te smanjeno vrijeme zadržavanja i cirkulacije taljevine u ekstruderu. Unutar prostora između pužnica je istosmjerni tok gibanja pa materijal ne doživljava unutarnja naprezanja. Tok materijala u ovakvom ekstruderu je „pozitivni“ pomični mehanizam te ovisan je o stupnju i konfiguraciji pužnica. Javlja se u blizini dodirnih mjesta gdje se navoji pužnica isprepliću. Tu se ne javlja otpor pa je rasipanje energije minimalno.³⁹



Slika 16. Prikaz pužnica koje se rotiraju u suprotnom smjeru (a) i prikaz pužnice sa stražnje strane (1), vršne strane (2), prednje strane (3) i unutrašnjosti (4)³⁹

2. EKSPERIMENTALNI DIO

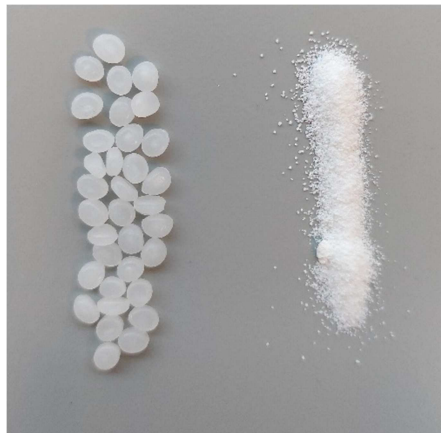
2.1. Materijali

Za pripremu uzoraka polimernih mješavina upotrijebljeni su:

Polimeri:

- polilaktidna kiselina (PLA), INGENEO 3100 HP (sušen 4 h na 100 °C)
- kalcijev laktat pentahidrat ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CLP), molarne mase $M = 308,30 \text{ g/mol}$, BioChemica (sušen 5 h na 125 °C, kalcijev laktat (CL))

Na slici 17 prikazani su upotrijebljeni materijali za eksperimentalni rad.



Slika 17. S lijeva na desno, granule PLA i CL

2.2. Priprema kompozita PLA/CL

Prije same ekstruzije, pripravljene su predmješavine (engl. *master batch*) PLA i CL. Razlog predmješanja je u uočenim poteškoćama tijekom direktnog ekstrudiranja granula PLA i praha CL. Dio praha CL tijekom dobave pomoću klipa odleti na dio pužnica kod samog ulaza u cilindar ("mrtva" zona), ne pomiješa se s talinom PLA stvarajući gubitke i neželjeni sastav kompozita. Predmješavine, pripravljene u zadanim sastavima, prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Sastav predmješavina PLA/CL

Predmješavina	Sastav / mas. %	
	PLA	CL
čisti PLA	100	0
čisti CL	0	100
100PLA/0CL	100	0
98PLA/2CL	98	2
96PLA/4CL	96	4
94PLA/6CL	94	6
92PLA/8CL	92	8
90PLA/10CL	90	10

Postupak pripreme predmješavina temelji se na zagrijavanju granula PLA i praha CL u silikonskom kalupu na magnetskoj miješalici s grijanjem (IKA RCT basic™ Njemačka) i pištoljem na vrući zrak (STEINEL HL STICK, Njemačka). Temperatura magnetske miješalice iznosila je 200 °C, dok je temperatura pištolja na vrući zrak bila između 150 i 200 °C (udaljenost 3-5 cm od granula i praha), slika 18. Zagrijavanje se odvijalo do pojave površinski rastaljenih granula PLA, nakon čega se umješavao prah CL u obrocima, te se provodilo sljepljivanje praha na granule postupkom gnječenja. Vremenski prikaz predmješanja dan je u tablici 2.



Slika 18. Proces pripreme predmješavine

Tablica 2. Vremenski prikaz predmješanja

Grijanje pištoljem na vrući zrak	1,5 min
Dodavanje i umješavanje CL u rastaljeni PLA	2 min
Ponovno grijanje	1 min

Dobivene predmješavine prikazane su na slici 19. Predmješavine su prije ekstrudiranja usitnjene na manje komade kako bi se mogla vršiti dobava materijala u ekstruder pomoću dobavnog lijevka s pneumatskom rukom.



Slika 19. Prikaz uzoraka nakon pripreve predmješavina

2.2.1. Ekstrudiranje

Priprava polimernog kompozita PLA/CL provedena je na laboratorijskom dvopužnom ekstruderu HAAKE MiniLab 3 (Thermo Scientific, SAD) koji je prikazan na slici 20. Prilikom rada s ekstruderom potrebno je odrediti:

- temperaturu cilindra
- brzinu okretaja pužnih vijaka
- vrijeme doziranja materijala

Proučavanjem literature i provođenjem preliminarnе ekstruzije, određeni su potrebni parametri pri čemu se iznimno pazilo na pronalaženje optimalne temperature cilindra ekstrudera kako ne bi došlo do razgradnje materijala koji se prerađuje. Temperatura cilindra ekstrudera iznosila je 180 °C dok je brzina

okretaja dvopužnih vijaka bila 80 o min^{-1} . Predmješavina PLA/CL dodavala se u nekoliko obroka preko dobavnog lijevka i pneumatske ruke s ukupnim vremenom doziranja 6 min. Vrijeme homogenizacije u ekstruderu nakon doziranja cijele predmješavine iznosilo je 5 min.



Slika 20. Prikaz ekstrudera HAAKE MiniLab 3
(Thermo Scientific, SAD)

Indikator homogenosti taline i potrebnog vremena homogenizacije je konstantan tlak u cilindru. Talina se nakon homogenizacije ispušta kroz mlaznicu te se hladi i skrućuje. Dobiveni su uzorci ekstrudiranog kompozita PLA/CL različitog sastava, slika 21. Uslijed izbjegavanja gubitaka praha CL tijekom doziranja u ekstruder, sastav predmješavina predstavlja ujedno i sastav ekstrudiranih kompozita.



Slika 21. Prikaz uzoraka nakon ekstruzije

2.3. Infracrvena spektroskopija

Određivanje međumolekulnih interakcija između PLA i CL (veza struktura-svojstvo) provedeno je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) na FTIR spektrometru Spectrum Two (PerkinElmer, SAD), slika 22, u području valnih brojeva $\bar{\nu}=4000-450\text{ cm}^{-1}$, pri rezoluciji od 4 cm^{-1} i 10 snimaka pri 25 °C . FTIR spektri ispitaka snimljeni su tehnikom univerzalne prigušene totalne refleksije (engl. *Universal Attenuated Total Reflectance*, UATR) na dijamantnom refleksijskom elementu pomoću Perkin Elmerovog Spectrum IR računalnog programa.



Slika 22. Prikaz spektrometra Spectrum Two (Perkin Elmer SAD)

2.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za analizu toplinskih svojstava prahova PLA i CL te kompozita PLA/CL upotrijebljen je diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823^e (Mettler Toledo, Švicarska), slika 23, opremljen sustavom za hlađenje ispod sobne temperature. Instrument je kalibriran indijem ($T_m = 156,6\text{ °C}$, $\Delta H_m = 28,45\text{ J g}^{-1}$). Prije početka rada sustav je stabiliziran od 0,5 do 1 sat. Mjerenja su provedena u zatvorenim aluminijskim posudicama probušenih poklopaca u atmosferi dušika ($30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$). Ispitci su prvo zagrijavani od $25\text{ do }200\text{ °C}$ brzinom 20 °C min^{-1} (prvo zagrijavanje), zatim zadržani pri toj temperaturi 1 min te ohlađeni od $200\text{ do }0$

°C brzinom 20 °C min^{-1} (hlađenje). Pri 0 °C zadržani su 1 min nakon čega su ponovno zagrijani na 200 °C brzinom 20 °C min^{-1} (drugo zagrijavanje). Svi ispiti bili su mase od oko $10 \pm 0,1\text{ mg}$.



Slika 23. Prikaz diferencijalnog pretražnog kalorimetra DSC 823^e

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

- temperatura, $T / \text{°C}$: 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, $T_{mc} / \text{°C}$
- 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, $T_g / \text{°C}$

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

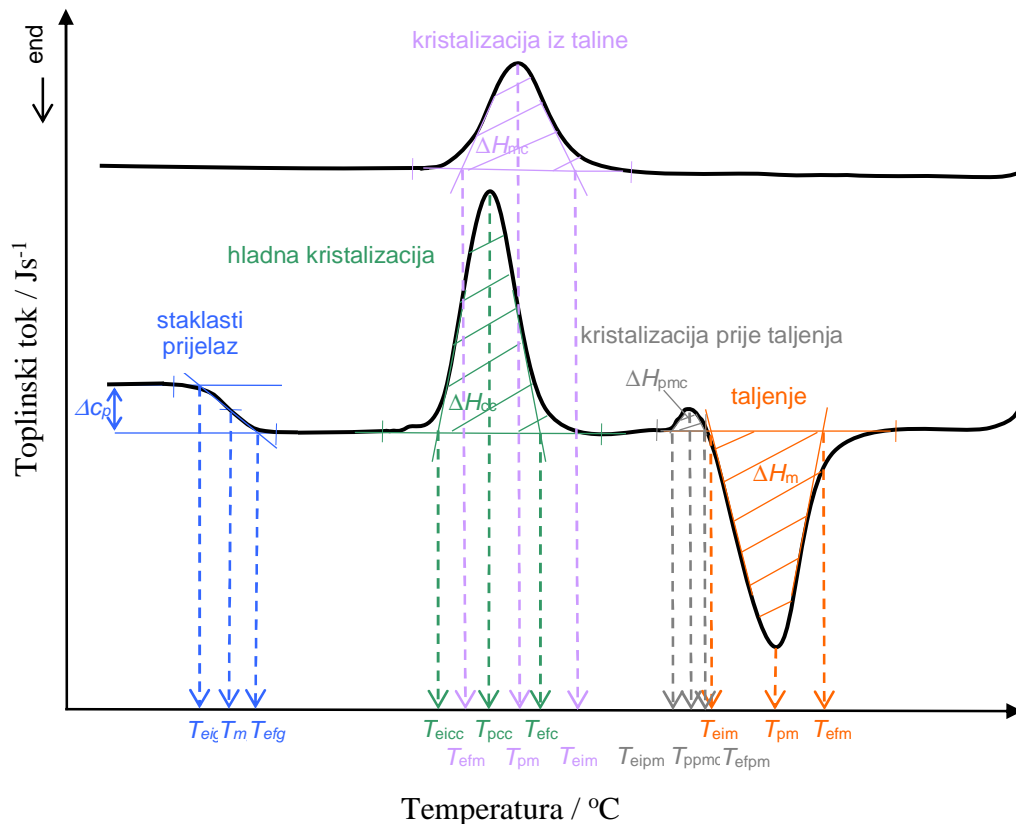
Sukladno hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3:2009 za određivanje toplinskih prijelaza pomoću DSC-a, a u slučaju kristalizacije i taljenja, određene su:

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

Kod staklastog prijelaza sukladno hrvatskoj normi HRN ISO 11357-2:2009, određene su:

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

Način određivanja prijelaza prikazan je na slici 24.



Slika 24. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije²⁹

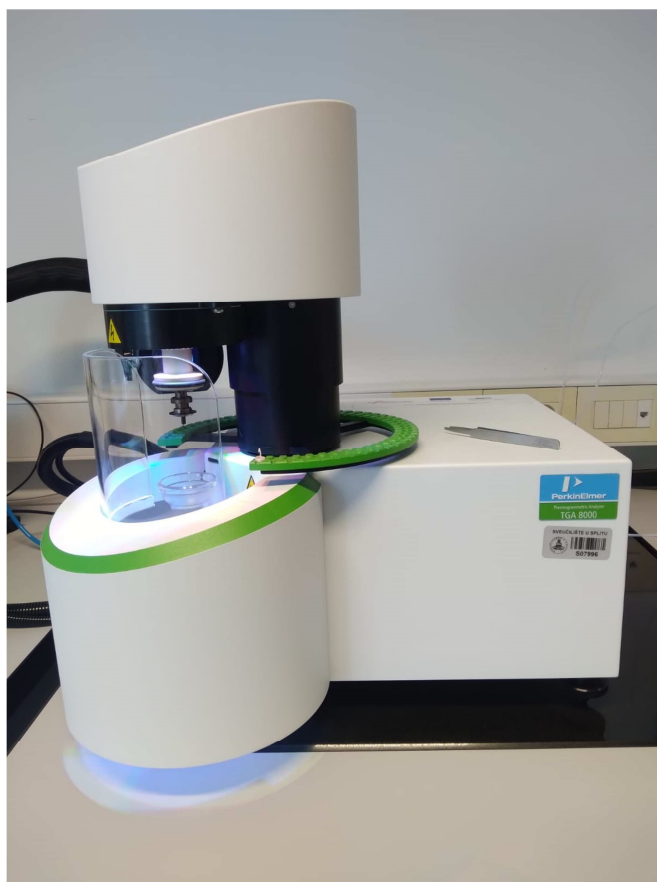
Pomoću vrijednosti topline taljenja (ΔH_m) PLA u kompozitima i topline taljenja potpuno kristalnog PLA ($\Delta H_{100\%}$) moguće je izračunati stupanj kristalnosti (X_c) primjenom jednadžbe 1:

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

gdje je $\Delta H_{100\%}$ iznosi 93 J g^{-1} , a w predstavlja maseni udio PLA-a u kompozitima.⁴⁰

2.5. Neizotermna termogravimetrija

Toplinska razgradnja prahova PLA i CL te kompozita PLA/CL istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom (TG) analizom, termogravimetrom Pyris 8000 TGA (PerkinElmer, SAD), slika 25. Masa ispitaka bila je $5 \pm 0,1 \text{ mg}$. TG analiza provedena je u temperaturnom području od 30 do 600 °C u struji dušika (protok je $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1} . Prije neizoternog mjerenja ispitci su 1 min izotermno stabilizirani pri 30 °C.



Slika 25. Prikaz termogravimetra Pyris 8000 TGA
(PerkinElmer, SAD)

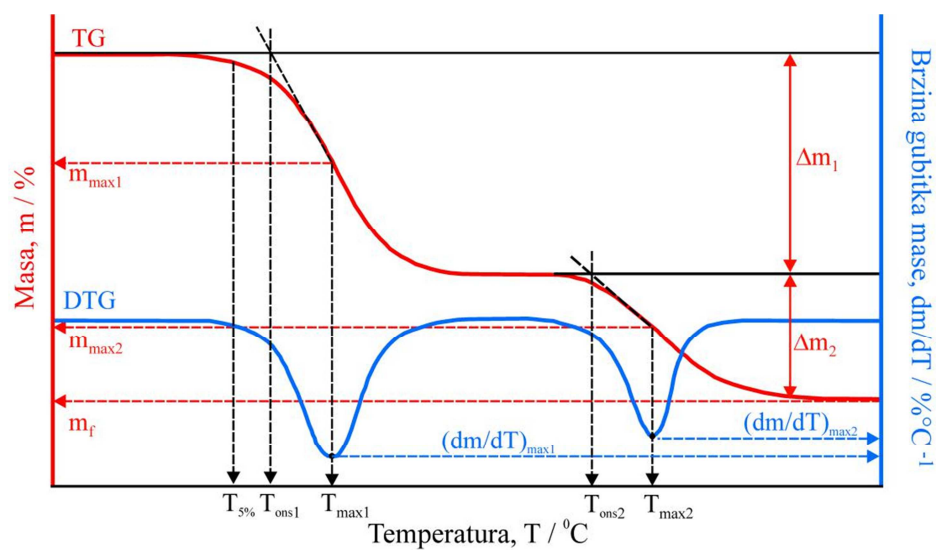
Rezultati neizotermne termogravimetrijske analize su termogravimetrijska (TG) krivulja i derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG krivulja (slika 26) označena crvenom bojom predstavlja promjenu mase ispitaka u ovisnosti o temperaturi, a DTG krivulja (slika 26) označena plavom bojom predstavlja brzinu promjene mase ispitaka s temperaturom. Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji u obliku jednog ili više pikova.

Iz TG i DTG krivulja određene su sljedeće značajke:

- temperatura početka razgradnje (onset), T_{onset} / °C, određuje se kao sjecište bazne linije (ravni dio krivulje) i tangente povučene na silazni dio DTG krivulje u točki infleksije
- masa ispitka pri temperaturi početka razgradnje, m_{onset} / g ili %
- temperatura pri kojoj ispitak izgubi 5% početne mase, $T_{5\%}$ / °C

- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, T_{\max} / °C, a odgovara minimumu DTG krivulje
- masa ispitka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje, m_{\max} / g ili %
- maksimalna brzina razgradnje, $(dm/dT)_{\max}$ / % °C⁻¹
- gubitak mase u nekom razgradnom stupnju, Δm / g ili %
- ostatna masa ispitka, m_f / g ili %.

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

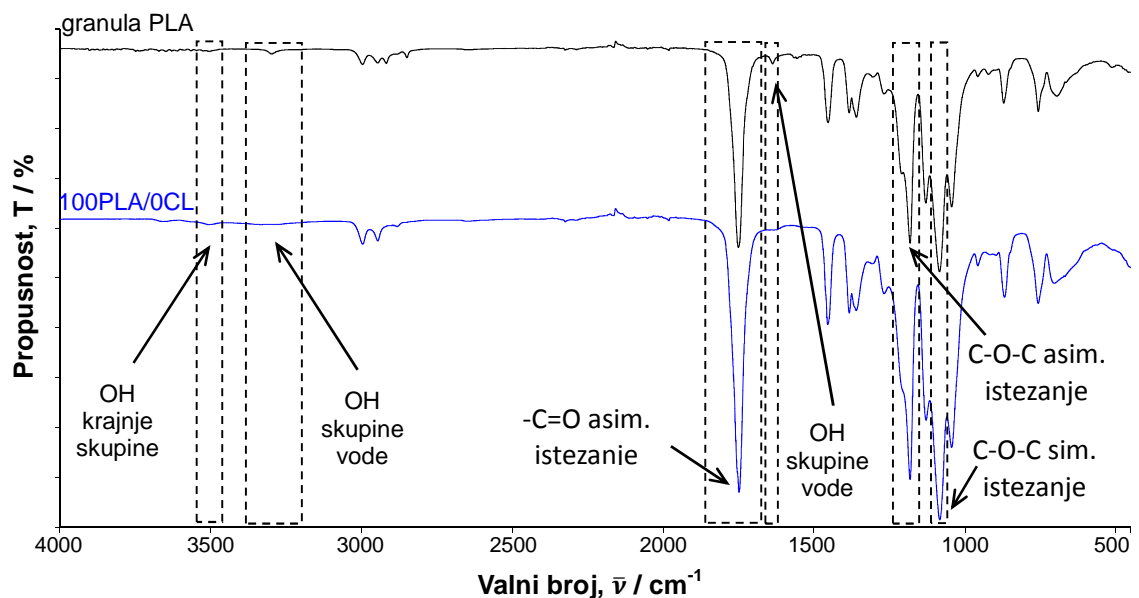


Slika 26. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja²⁹

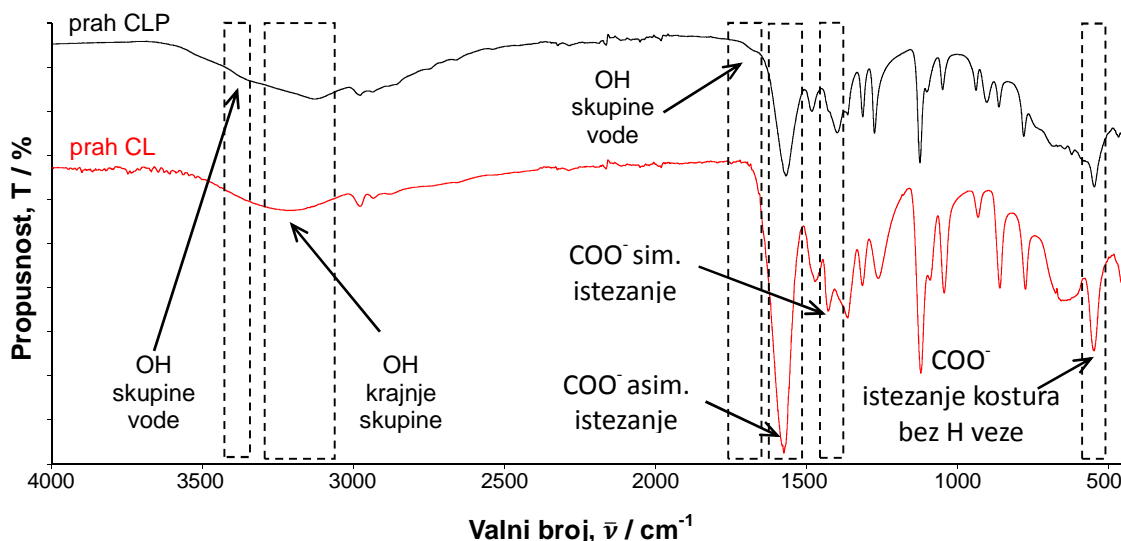
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Analiza FTIR spektara istraživanih uzoraka provedena je kako bi se odredio utjecaj dodatka kalcijevog laktata (CL) na strukturu polilaktidne kiseline (PLA). Obzirom na vezu između struktura spomenutih spojeva očekuje se integracija CL u PLA bez značajnog utjecaja na vibracijske vrpce PLA. Cilj ugradnje CL u PLA je omogućiti jednoliku distribuciju CL u PLA pri čemu se želi osigurati dobava Ca iona na mjestu ugradnje nadomjeska kosti i time omogućiti brže zarastanje iste. FTIR spektri čistih komponenata te njihovih kompozita prikazani su na slikama 27-31. Spektri granule PLA i praha kalcijevog laktata pentahidrata (CLP) prikazani su zbog uočavanja mogućeg neželjenog djelovanja prerade na početne materijale, slike 27 i 28. Obzirom da poli(L-laktid) spada u skupinu poliestera na njegovom spektru (slika 27, tablice 3 i 4) se uočavaju karakteristične vibracijske vrpce estera²⁹ koje će biti razmatrane i nakon ugradnje CL u PLA uz interpretaciju važnijih vibracija CL strukture.



Slika 27. FTIR spektri granule PLA i uzorka 100PLA/0CL



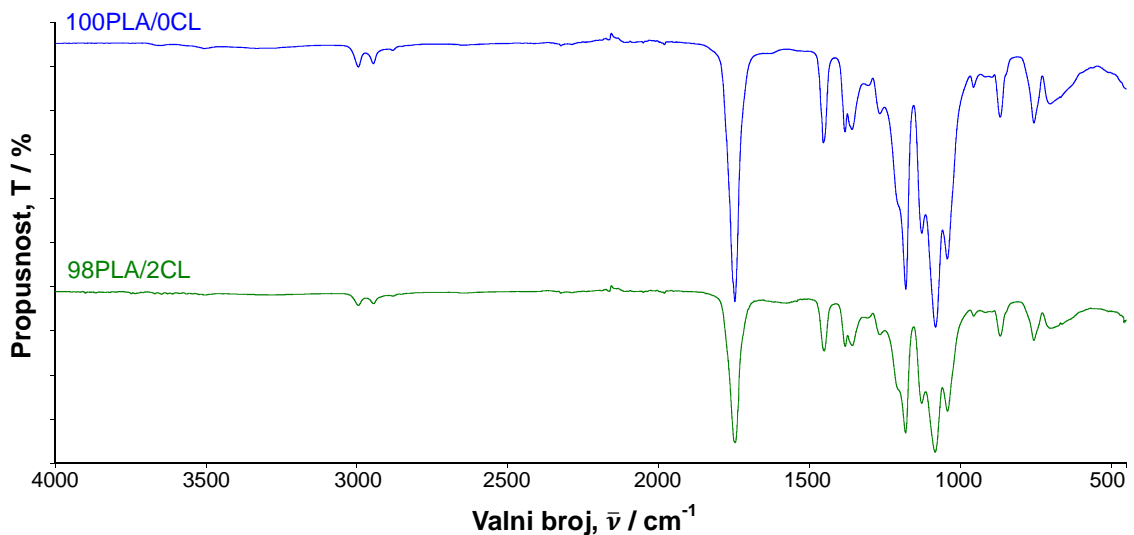
Slika 28. FTIR spektri kalcijevog laktata pentahidrata i kalcijevog laktata

Slaba vrpca istežanja krajnjih OH skupina granule PLA javlja se pri 3505 cm^{-1} dok se istežanje slobodnih OH skupina prisutne vode javlja pri 3298 cm^{-1} uz kontrolnu vrpcau pri 1637 cm^{-1} . Mali intenzitet vrpce navedenih vibracija ukazuje na jako malu količinu vlage u granulama PLA. Posuda u kojoj su čuvane granule PLA se stalno otvarala za pripremu uzorka što je bilo dovoljno da se granule malo ovlaže i nakon sušenja. Vibracijske vrpce pri 2997 , 2946 i 2884 cm^{-1} pripadaju istežanju CH_3 (asim.), CH_3 (sim.) i CH (ravninska vibracija). Pri 1750 cm^{-1} javlja se jaka vrpca savijanja -C=O veze dok je CH_3 skupina odgovorna za pojavljivanje asimetrične vibracije savijanja pri 1453 cm^{-1} . Vrpca asimetričnog istežanja C-O-C skupine javlja se pri 1181 cm^{-1} . Vrpce asimetrične njihajne vibracije CH_3 skupine, simetrične vibracije istežanja C-O-C skupine i ravninske vibracije istežanja C-CH_3 skupine javljaju se pri 1128 , 1083 i 1043 cm^{-1} . Usporedbom spektara granule PLA i ekstrudiranog PLA (100PLA/0CL) ne uočava se značajna razlika osim manjeg intenziteta kontrolne vrpce istežanje slobodnih OH skupina, tablice 3 i 4. Navedeno ukazuje na prikladne uvjete ekstrudiranja koji nisu narušili strukturu PLA.

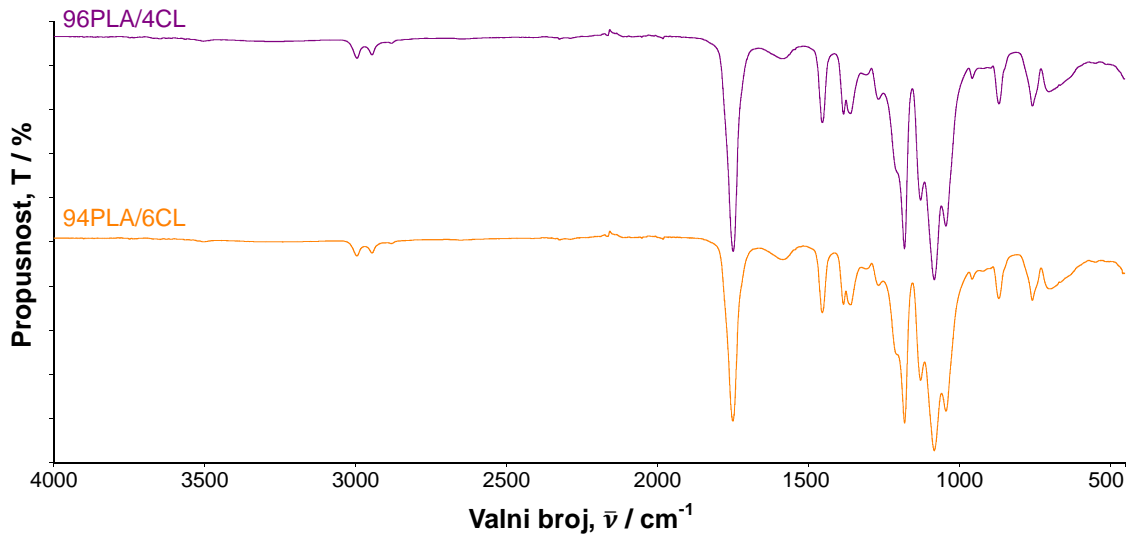
Spektri kalcijevog laktata pentahidrata (CLP) i kalcijevog laktata (CL) ukazuju na uspješno uklanjanje vode iz CLP, slika 28 te tablice 3 i 4. Kod CLP vrpca istežanja krajnjih OH skupina javlja se pri 3130 cm^{-1} dok se istežanje slobodnih OH skupina javlja pri 3348 cm^{-1} uz kontrolnu vrpcau pri 1676 cm^{-1} . Uzorak CL također pokazuje vrpcau istežanja krajnjih OH skupina pri 3211 cm^{-1} ali nema

istežanja slobodnih OH skupina, tablica 3. Očekuje se da će tijekom vremena CL uslijed otvaranja posude u kojoj se nalazi, prijeći u stabilniji oblik CLP, tj. vlaga u zraku će uzrokovati njegov povratak u CLP. Karboksilatna skupina⁴¹ (COO^-) ima veliki dipolni moment i pokazuje dvije intenzivne vibracijske vrpce istežanja, asimetrično i simetrično, pri 1567 i 1398 cm^{-1} kod CPL te pri 1574 i 1427 cm^{-1} kod CL. Osim navedenih vibracija uzeta je u razmatranje i vibracija COO^- istežanja kostura bez H veze koja se kod CLP javlja pri 544 cm^{-1} , a kod CL pri 546 cm^{-1} . Razvidno je kako prisustvo vode u strukturi CLP utječe na pozicije ostalih vibracijskih vrpca, ali osim uklanjanja vode iz strukture CLP ne uočava se negativan utjecaj povišene temperature na strukturu CLP, tj. CL, slika 28.

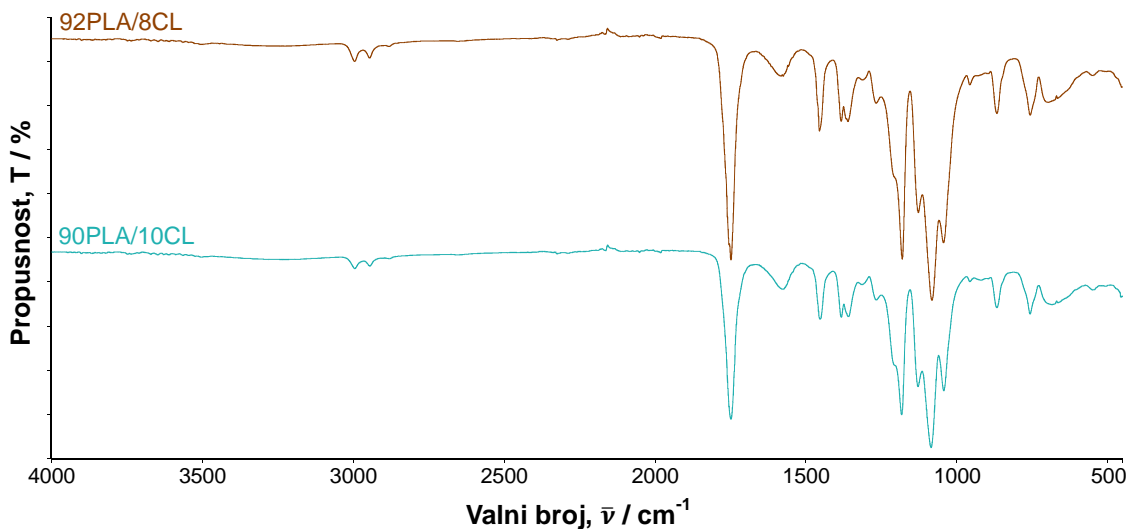
Na slikama 29-31 prikazani su FTIR spektri ekstrudiranih uzoraka, tj. kompozita PLA/CL.



Slika 29. FTIR spektri kompozita 100PLA/0CL i 98PLA/2CL



Slika 30. FTIR spektri kompozita 96PLA/4CL i 94PLA/6CL



Slika 31. FTIR spektri kompozita 92PLA/8CL i 90PLA/10CL

Dodatkom CL u PLA, kao i povećanjem njegovog sadržaja, karakteristične vibracijske vrpce PLA se ne pomiču prema nižim ili višim valnim brojevima, tj. promjene su neznatne, tablice 3 i 4. Intenziteti vibracijskih vrpce kao i njihovi oblici te širine vrpce ostaju skoro nepromijenjene osim što su se još pojavile karakteristične vrpce CL, slike 29-31. Između PLA i CL nije došlo do međudjelovanja, što je očekivano zbog njihove strukture. Naime, CL u svojoj molekuli sadrži dvije ponavljajuće jedinice PLA, slika 17. Namjera je da dodatak što manje remeti strukturu PLA te se zbog sličnosti u strukturi lakše dispergira u

polimernoj matrici i time izbjegne njegovo aglomeriranje, a osigura bolju raspodjela Ca iona kroz masu materijala i brže zarastanje kosti. Povećanjem sadržaja CL u kompozitu PLA/CL ne uočava se prisutna vlaga ali uslijed prisutnosti CL vibracije njegovih krajnjih OH skupina dominiraju pri čemu mogu prikriti malu prisutnost slobodnih OH skupina. Pomak valnog broja krajnjih OH skupina od 3286 do 3223 cm^{-1} s povećanjem sadržaja CL u kompozitu od 2 do 10 mas.% ne znači međudjelovanje s PLA već samo izraženiju vibracijsku vrpcu koja s većim udjelom CL poprima vrijednost čistog CL. Valni brojevi ostalih vibracija koje su uzete u razmatranje su gotovo nepromijenjeni što se jasno vidi iz tablica 3 i 4.

Tablica 3. Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpca početnih komponenata te kompozita PLA/CL u valnom području od 3400 do 1450 cm^{-1}

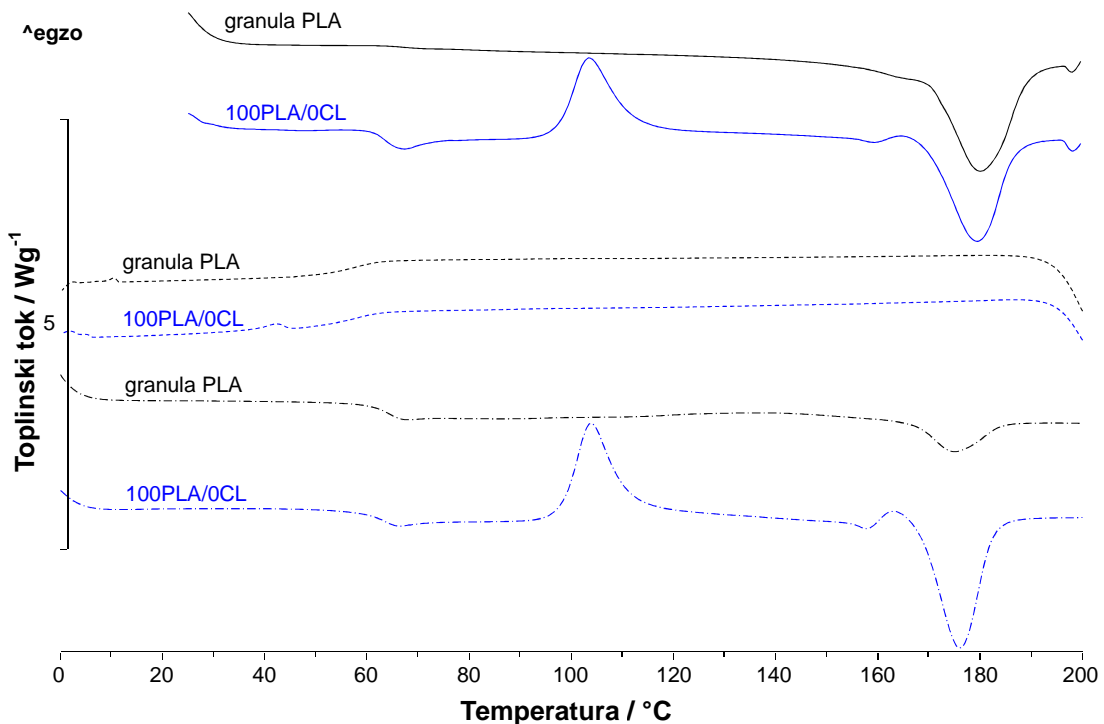
Uzorak	-OH istežanje		-CH ₃ asimetrično istežanje	-CH ₃ simetrično istežanje	-C-H ravninsko istežanje	-C=O (-COO) asimetrično istežanje	-COO ⁻ asimetrično istežanje	-CH ₃ asimetrično savijanje
	PLA/CL	H ₂ O						
granula PLA	3505	3298 (1637)	2997	2946	2884	1750	-	1453
100PLA/0CL	3508	3315 (1633)	2996	2946	2882	1748	-	1454
98PLA/2CL	3501/3286	?	2996	2946	2883	1748	1582	1455
96PLA/4CL	3506/3274	?	2996	2946	2881	1748	1584	1453
94PLA/6CL	3506/3227	?	2996	2946	2881	1749	1583	1453
92PLA/8CL	3506/3227	?	2996	2947	2882	1748	1582	1455
90PLA/10CL	3504/3223	?	2995	2946	2881	1748	1576	1452
prah CL	3211	-	2979	2936	2881	-	1574	1470
prah CLP	3130	3348 (1676)	2979	2937	2888	-	1567	1481

Tablica 4. Valni brojevi minimuma vibracijskih vrpca početnih komponenata te polimernih kompozita PLA/CL u valnom području od 1450 do 500 cm⁻¹

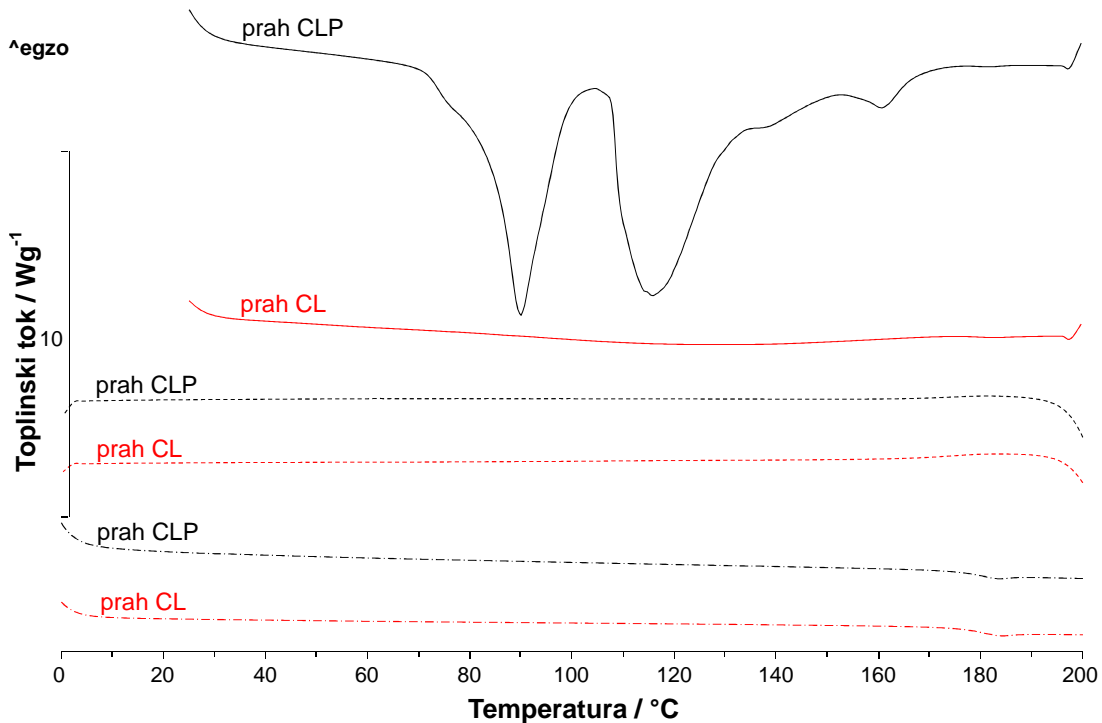
Uzorak	-COO ⁻ simetrično istezanje	-C-O-C- asimetrično istezanje	-CH ₃ asimetrično njihanje	-C-O-C simetrično istezanje	-C-CH ₃ ravninsko istezanje	-COO ⁻ istezanje kostura bez H veze
granula PLA	-	1181	1128	1083	1043	-
100PLA/0CL	-	1181	1128	1082	1043	-
98PLA/2CL	-	1181	1126	1082	1043	545
96PLA/4CL	-	1180	1127	1082	1043	547
94PLA/6CL	-	1180	1127	1082	1043	548
92PLA/8CL	-	1180	1127	1082	1043	550
90PLA/10CL	-	1182	1128	1085	1042	549
prah CL	1427	-	1120	-	1042	546
prah CLP	1398	-	1123	-	1042	544

3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom želi se utvrditi utjecaj CL na toplinska svojstva i kristalnost PLA u polimernim kompozitima. Normalizirane krivulje granula PLA, praha CLP i CL te polimernih kompozita PLA/CL prikazane su na slikama 32-36. DSC krivulje prikazuju prvo zagrijavanje, hlađenje i drugo zagrijavanje, a karakteristične temperature i topline prijelaza prikazane su u tablicama 5-7. Krivulje prvog zagrijavanja prikazuju utjecaj termomehaničke prošlosti uzoraka, a kod polimernih kompozita PLA/CL ujedno i utjecaj CL na toplinska svojstva i kristalnost PLA. Krivulje drugog zagrijavanja pokazuju isključivo utjecaj CL na toplinska svojstva i kristalnost PLA.



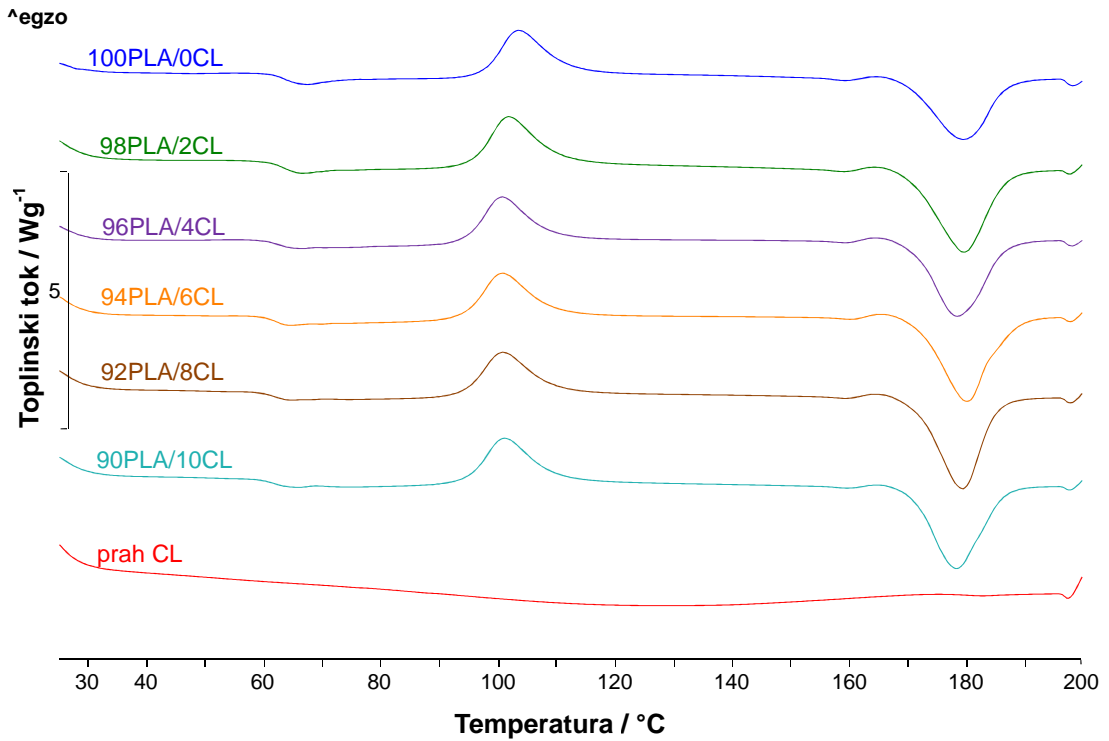
Slika 32. DSC krivulje prvog zagrijavanja (—), hlađenja (- -) i drugog zagrijavanja (-·-·) granule PLA i uzorka 100PLA/0CL



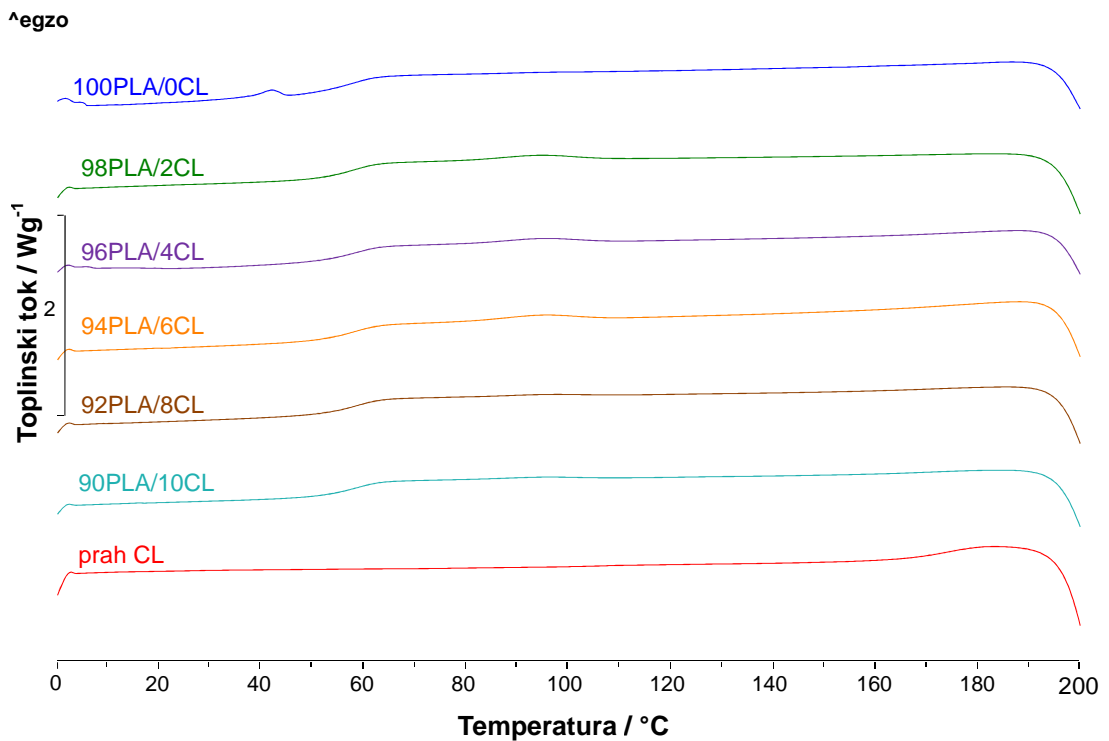
Slika 33. DSC krivulje prvog zagrijavanja (—), hlađenja (- -) i drugog zagrijavanja (-·-·-) praša CLP i CL

Analiza granula PLA i praša CLP prikazana je zbog uočavanja mogućeg neželjenog djelovanja prerade na početne materijale i osiguravanja pouzdanijeg utvrđivanja utjecaja CL na PLA, slike 32 i 33. Staklište i talište PLA navedenih uzoraka se gotovo ne razlikuje, to jest vrijednosti temperaturnih značajki navedenih faznih prijelaza su gotovo identične (temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti, $T_{mg} \approx 63 \text{ } ^\circ\text{C}$ i temperatura taljenja u vršku endoterme taljenja, $T_{pm2} = 175 \text{ } ^\circ\text{C}$), tablica 5-7. Jedina razlika se javlja u pojavljivanju ili nepojavljivanju kristalizacije, ali to ne ukazuje na negativni utjecaj postupka prerade. Na slici 33 DSC krivulje CL jasno ukazuju na uspješno uklanjanje vode iz CLP tijekom sušenja u sušioniku jer se u prvom zagrijavanju kod CLP javlja više endoterma koji predstavljaju uklanjanje 5 molekula vode iz njegove strukture (dehidratacija) i prijelaz u bezvodni CL. Navedeno se slaže s istraživanjem J.-B. De Maere D'aertrycke i sur.⁴² baziranom na proučavanju faza čvrstog stanja i termodinamike kalcijevog L-laktata. Nakon uklanjanja vode CLP i CL pokazuju iste krivulje hlađenja i drugog zagrijavanja uz pojavljivanje staklišta pri $T_{mg} = 179 \text{ } ^\circ\text{C}$, slika 33 i tablica 7. Prah CL nije moguće preraditi

ekstrudiranjem pri danim uvjetima pa nije moguća provedba usporedbe prije i nakon ekstrudiranja kao u slučaju PLA.



Slika 34. DSC krivulje prvog zagrijavanja kompozita PLA/CL i praha CL



Slika 35. DSC krivulje hlađenja kompozita PLA/CL i praha CL

Tablica 5. Značajke DSC krivulja prvog zagrijavanja početnih komponenata i kompozita PLA/CL

Uzorak	Prvo zagrijavanje												
	T_{eicc1} / °C	T_{pcc1} / °C	T_{efcc1} / °C	ΔH_{cc1} / J g ⁻¹	T_{eipmc1} / °C	T_{ppmc1} / °C	T_{efpmc1} / °C	ΔH_{pmc1} / J g ⁻¹	T_{eim1} / °C	T_{pm1} / °C	T_{efm1} / °C	$-\Delta H_{m1}$ / J g ⁻¹	X_{c1} / %
granula PLA	-	-	-	-	-	-	-	-	169	163* 179	189	53,3	57
100PLA/0CL	97	104	113	27,2	160	165	168	1,1	170	179	187	37,4	10
98PLA/2CL	95	102	111	29,9	159	164	167	1,3	170	178	186	47,4	18
96PLA/4CL	94	101	109	26,7	160	164	168	1,3	171	177	186	43,4	17
94PLA/6CL	94	101	110	28,1	161	165	169	1,5	171	179	186	46,4	19
92PLA/8CL	94	101	110	27,2	160	164	168	1,4	171	178	185	45,4	20
90PLA/10CL	94	101	110	28,2	160	164	168	1,0	170	177	186	44,7	19
prah CL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
prah CLP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

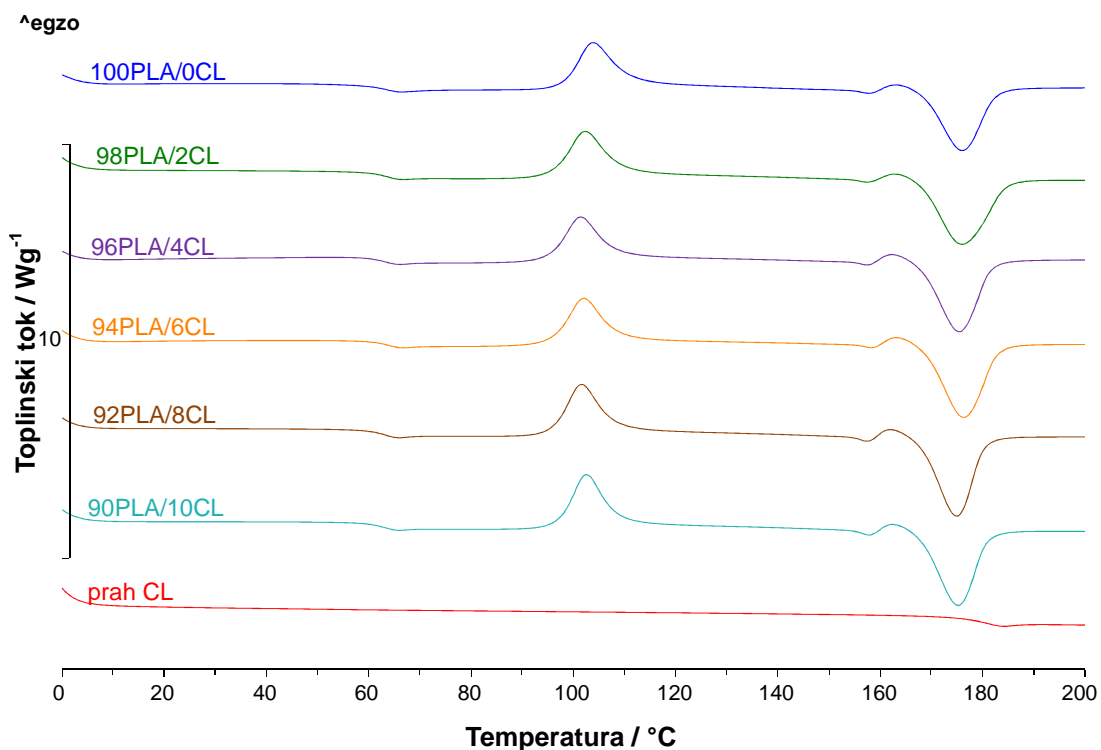
- „rame“ na glavnom piku taljenja

Kod prvog zagrijavanja kompozita PLA/CL (tablica 5) ekstrapolirana početna temperatura hladne kristalizacije (T_{eicc1}), temperatura u vršku egzoterme hladne kristalizacije (T_{pcc1}) i ekstrapolirana konačna temperatura hladne kristalizacije (T_{efcc1}) se smanje za 2 °C dodatkom 2 mas.% CL u PLA, međutim s povećanjem udjela CL do 10 mas.% njihova vrijednost ostaje nepromijenjena (oko 94, 101 i 110 °C). Toplina hladne kristalizacije (ΔH_{cc1}) nalazi se u rasponu od 26,7 do 29,9 J g⁻¹ pri čemu najveću vrijednost pokazuje kompozit 98PLA/2CL, a najmanju kompozit 96PLA/4CL. Ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije prije taljenja (T_{eipmc1}), temperatura u vršku egzoterme kristalizacije prije taljenja (T_{ppmc1}) i ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije prije taljenja (T_{efpmc1}) se ne mijenjaju dodatkom i povećanjem udjela CL u PLA, te iznose oko 160, 164 i 168 °C (tablica 5). Toplina kristalizacije prije taljenja kompozita (ΔH_{pmc1}) se nalazi u rasponu od 1,0 do 1,5 J g⁻¹. Na talište PLA, kao i na kristalizaciju prije taljenja, dodatak i povećanje udjela CL nema utjecaja. Ekstrapolirana početna temperatura taljenja (T_{eim1}), temperature u vršku egzoterme taljenja (T_{epm1}) i ekstrapolirana konačna temperatura taljenja (T_{efm1}) iznose oko 170, 178 i 186 °C, tablica 5. Toplina taljenja PLA se dodatkom 2 mas.% CL poveća od 37,4 do 47,4 J g⁻¹, dok se daljnjim povećanjem udjela CL do 10 mas.% nalazi u rasponu od 43,4 do 46,4 J g⁻¹ (tablica 5). Vrijednost stupnja kristalizacije (X_c) čistog ekstrudiranog PLA (100PLA/0CL) iznosi 10%. Dodatak CL, neovisno o njegovom udjelu u kompozitu, poveća udio kristalne faze PLA pri čemu se vrijednosti X_c nalaze u rasponu od 17 do 20%. Iz analiziranih toplinskih značajki ovo je jedini utjecaj CL na PLA u pripremljenim kompozitima. Međutim, obzirom da na navedene toplinske značajke utječe termomehaničku prošlost materijala, jasniji utjecaj CL na PLA uočiti će se iz toplinskih značajki drugog zagrijavanja.

Tablica 6. Značajke DSC krivulja hlađenja početnih komponenata i kompozita PLA/CL

Uzorak	Hlađenje			
	T_{eimc} / °C	T_{pmc} / °C	T_{efmc} / °C	ΔH_{mc} / J g ⁻¹
granula PLA	110	98	88	0,2
100PLA/0CL	-	-	-	-
98PLA/2CL	107	95	88	2,1
96PLA/4CL	107	95	82	1,8
94PLA/6CL	107	95	82	1,9
92PLA/8CL	107	96	83	0,5
90PLA/10CL	108	96	81	0,8
prah CL	-	-	-	-
prah CLP	-	-	-	-

Kontrolirano hlađenje uzoraka daje informacije o kristalizaciji iz taline. Kod ekstrudiranog PLA (100PLA/0CL) ne dolazi do kristalizacije iz taline za razliku od kompozita PLA/CL. CL pokazuje nukleacijska svojstva, tj. utječe na pojavu kristalizacije PLA. Ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije iz taline (T_{eimc}), temperatura kristalizacije iz taline u vršku egzoterme (T_{pmc}) i ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije iz taline (T_{efmc}) PLA u pripremljenim kompozitima iznose 107, 95 i 82 °C, tablica 6. Dakle, neovisno o udjelu CL u PLA, ne dolazi do promjene temperaturnih značajki hlađenja, ali se uočava razlika u toplini kristalizacije iz taline (ΔH_{mc}). Vrijednost ΔH_{mc} se nalazi u rasponu od 0,5 do 2,1 J g⁻¹ pri čemu kompozit 98PLA/2CL pokazuje najveću a kompozit 92PLA/8CL najmanju vrijednost ΔH_{mc} .



Slika 36. DSC krivulje drugog zagrijavanja kompozita PLA/CL i praha CL

Na DSC krivuljama drugog zagrijavanja uočeni su isti fazni prijelazi kao i kod prvog zagrijavanja. Međutim, prema normi HRN ISO 11357-2-2009 značajke staklastog prijelaza određuju se isključivo iz drugog zagrijavanja. Ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza (T_{eig}), temperatura staklastog prijelaza pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njezine maksimalne vrijednosti (T_{mg}) i ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza (T_{efg}) PLA se dodatkom i povećanjem udjela CL u kompozitu ne mijenjaju, tj. iznose oko 60, 62 i 65 °C (tablica 7). Obzirom da CL ima u svojoj strukturi sličnu građevnu jedinicu kao i PLA, nisu se očekivale značajnije promjene staklastog prijelaza. Naime, ideja priprave ovakvog kompozita leži na strukturnoj sličnosti dvaju različitih materijala što bi trebalo rezultirati boljom disperzijom CL u PLA. Navedeno bi trebalo rezultirati boljom homogenosti kompozita te izbjeći neželjeno aglomeriranje punila. Vrijednost promjene specifičnog toplinskog kapaciteta (Δc_p) PLA u uzorcima se uvelike ne razlikuju, te se nalazi u rasponu od 0,47 do 0,56 J g⁻¹ °C⁻¹, tablica 7. Na slici 36 uočava se blagi pomak egzotermnog pika hladne kristalizacije PLA s dodatkom CL, neovisno o udjelu. CL potiče nešto raniju hladnu kristalizaciju PLA, međutim analiza temperaturnih

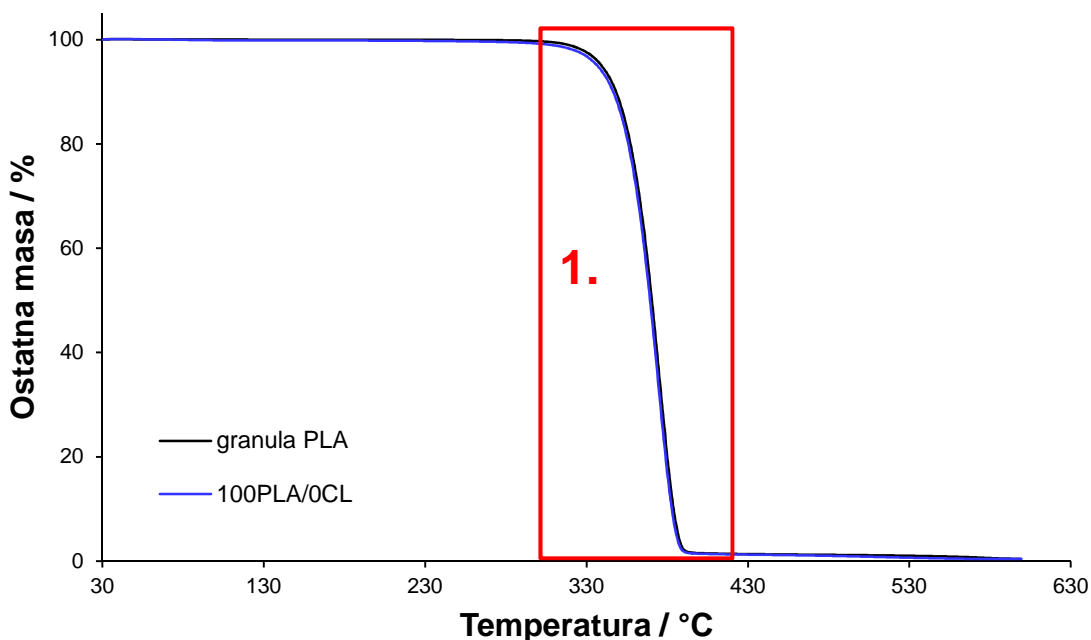
značajki prikazanih u tablici 7 nije ukazala na bitniju promjenu. Vrijednosti T_{eicc2} , T_{pcc2} i T_{efcc2} su kod čistog PLA uzorka (100PLA/0CL) za oko 2 do 3 °C veće nego nakon dodatka CL pri čemu se nalaze u uskom intervalu i to od 95 do 97 °C, od 102 do 103 °C i od 108 do 110 °C (tablica 7). Vrijednosti ΔH_{cc2} se nalaze u rasponu od 28,9 do 32,6 J g⁻¹ gdje najveću vrijednost pokazuje kompozit 90PLA/10CL, a najmanju 96PLA/4CL. Nakon uklanjanja termomehaničke prošlosti uzoraka, kristalizacija prije taljenja se ne mijenja kao i kod prvog zagrijavanja ali vrijednosti T_{eipmc2} , T_{ppmc2} i T_{efpmc2} sada iznose 158, 162 i 166 °C. Vrijednosti ΔH_{pmc2} se nalaze u rasponu od 2,9 do 4,1 J g⁻¹. I u slučaju taljenja PLA, CL ne mijenja njegove temperaturne značajke pri čemu T_{eim2} i T_{pm2} iznose oko 168 i 175 °C, a T_{efm2} se nalazi u rasponu od 180 do 184 °C (tablica 7). Obzirom na dobivene rezultate može se zaključiti kako se temperaturne značajke kristalizacije i taljenja ne mijenjaju, kao ni prethodno analiziranog staklišta. Vrijednost ΔH_{m2} PLA se dodatkom 2 mas.% CL poveća od 36,5 do 46,6 J g⁻¹, dok se daljnjim povećanjem udjela CL u kompozitu do 10 mas.% nalazi u rasponu od 41,4 do 45,4 J g⁻¹ (tablica 7). Iz dobivenih vrijednosti topline taljenja jasno se uočava porast kristalne faze uslijed dodatka i povećanja CL u polimernoj matrici, ali za pouzdanije donošenje zaključka bolje je promotriti promjenu X_c . Vrijednost X_c čistog ekstrudiranog PLA (100PLA/0CL) iznosi 1%, dok se s dodatkom i povećanjem udjela CL u kompozitu nalazi u rasponu od 7 do 14%, pri čemu najmanju vrijednost pokazuje kompozit 90PLA/10CL a najveću kompozit 98PLA/2CL (tablica 7). Nakon uklanjanja termomehaničke prošlosti materijala, jedini značajni utjecaj CL na PLA je u vidu povećanja udjela kristalne faze PLA pri čemu CL djeluje kao nukleacijski agens. Osnova svrha pripreme ovakvih materijala leži u dobavi kalcijevih iona na mjesto ugradnje koštanih nadomjesaka od PLA pri čemu se želi ubrzati regeneracija kosti. Obzirom na namjenu izrade 3D modela kostiju (mišjih i u konačnici ljudskih kostiju) s 3D filamentima od istraživanih PLA/CL kompozita, tehnologijom 3D ispise, trenutno nije moguće zaključiti s kojim se udjelom kristalne faze PLA postizati najkvalitetniji 3D ispis, odnosno, koji od istraživanih udjela CL je optimalan. Ipak, postignut je cilj pripreme ovakvih kompozita koji leži u ugradnji izvora kalcija u polimernu matricu bez značajnijih strukturnih i toplinskih promjena polimerne matrice.

Tablica 7. Značajke DSC krivulja drugog zagrijavanja početnih komponenata i kompozita PLA/CL

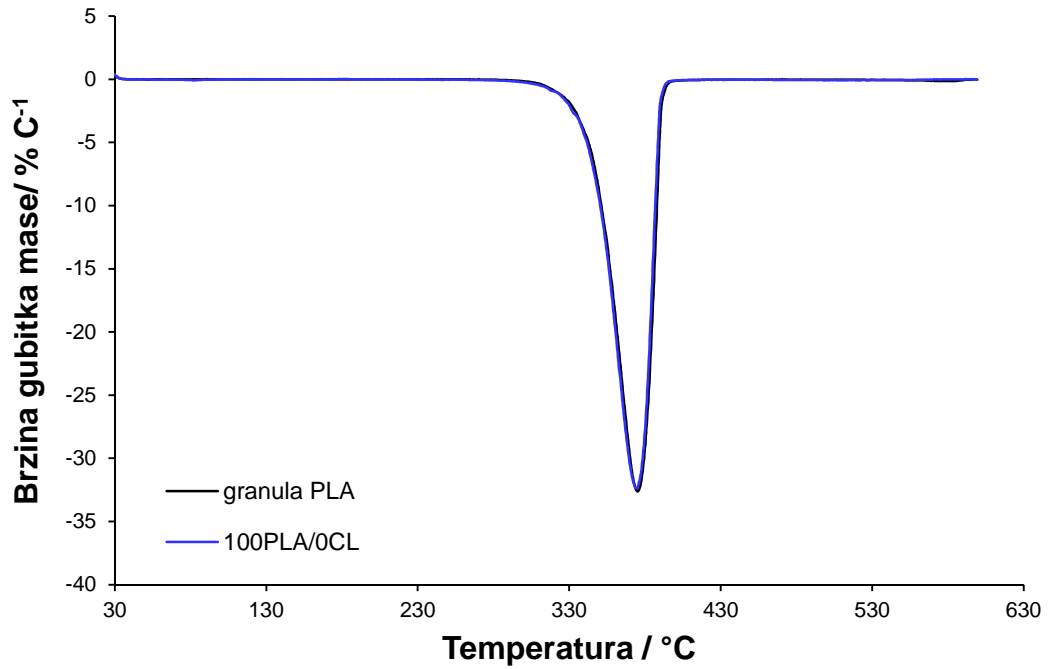
Uzorak	Drugo zagrijavanje																
	T_{eig} / °C	T_{mg} / °C	T_{efg} / °C	Δc_p / J g ⁻¹ K ⁻¹	T_{eicc2} / °C	T_{pcc2} / °C	T_{efcc2} / °C	ΔH_{cc2} / J g ⁻¹	T_{eipmc2} / °C	T_{ppmc2} / °C	T_{efpmc2} / °C	ΔH_{pmc2} / J g ⁻¹	T_{eim2} / °C	T_{pm2} / °C	T_{efm2} / °C	$-\Delta H_{m2}$ / J g ⁻¹	X_{c2} / %
granula PLA	60	63	66	0,56	113	135	151	3,2	-	-	-	-	167	175	184	12,4	10
100PLA/0CL	59	62	65	0,55	98	104	112	32,0	158	163	167	3,2	168	175	182	36,5	1
98PLA/2CL	60	63	65	0,54	96	103	110	31,3	158	163	166	2,9	168	175	184	46,6	14
96PLA/4CL	60	63	65	0,50	95	102	109	28,9	158	162	166	3,8	168	175	181	41,4	10
94PLA/6CL	60	63	66	0,47	96	102	109	30,6	159	163	167	3,4	168	175	183	45,4	13
92PLA/8CL	60	62	65	0,56	96	102	108	32,0	158	162	166	4,1	168	174	180	42,7	8
90PLA/10CL	60	62	65	0,53	97	103	109	32,6	158	162	166	3,7	168	174	180	41,9	7
prah CL	175	179	182	0,66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
prah CLP	175	179	183	0,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3.3 Neizotermna termogravimetrija

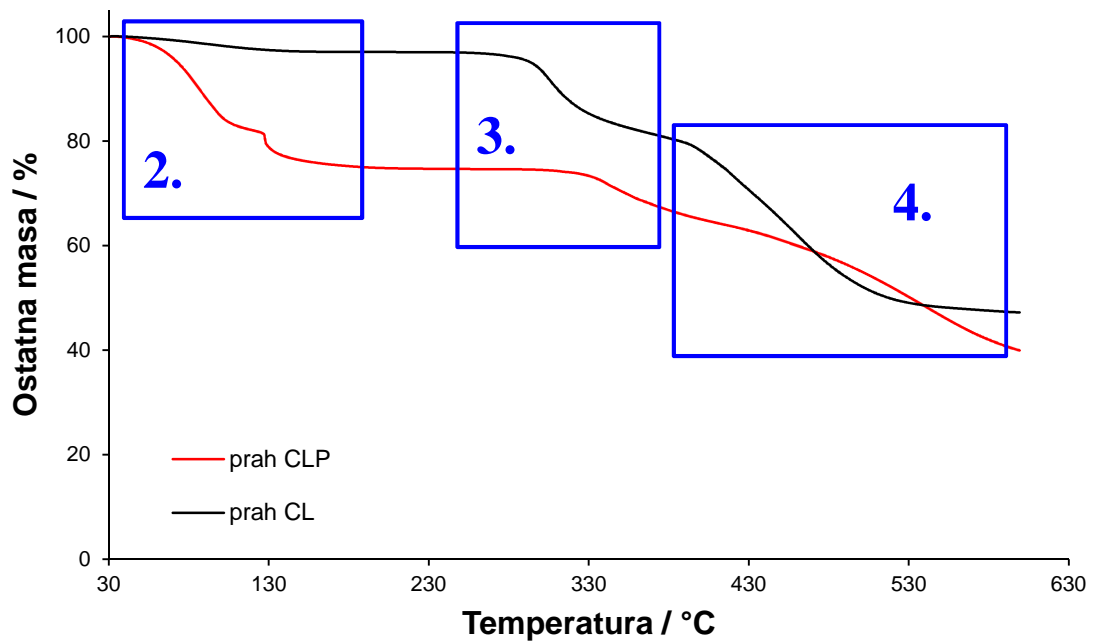
Cilj termogravimetrijske analize je utvrditi toplinsku postojanost materijala, u ovom slučaju kompozita PLA/CL, s ciljem utvrđivanja uvjeta preradi i skladištenju kompozita kako bi se izbjegla razgradnja materijala prije same primjene koja kod nadomjeska kostiju neće prelaziti 40 °C. Dodatak i različiti sadržaj CL u kompozitu može uvelike promijeniti toplinsku postojanost PLA te time poslužiti kao jedna od metoda utvrđivanja optimalnog udjela punila u polimernoj matrici. Termogravimetrijske (TG) i derivirane termogravimetrijske (DTG) krivulje granule PLA, praha CLP i CL te kompozita PLA/CL prikazane su na slikama od 37 do 42, a njihove karakteristične značajke prikazane u tablicama 8 i 9. Stupnjevi razgradnje označeni su različitim brojevima kako bi se lakše pratio utjecaj CL na PLA.



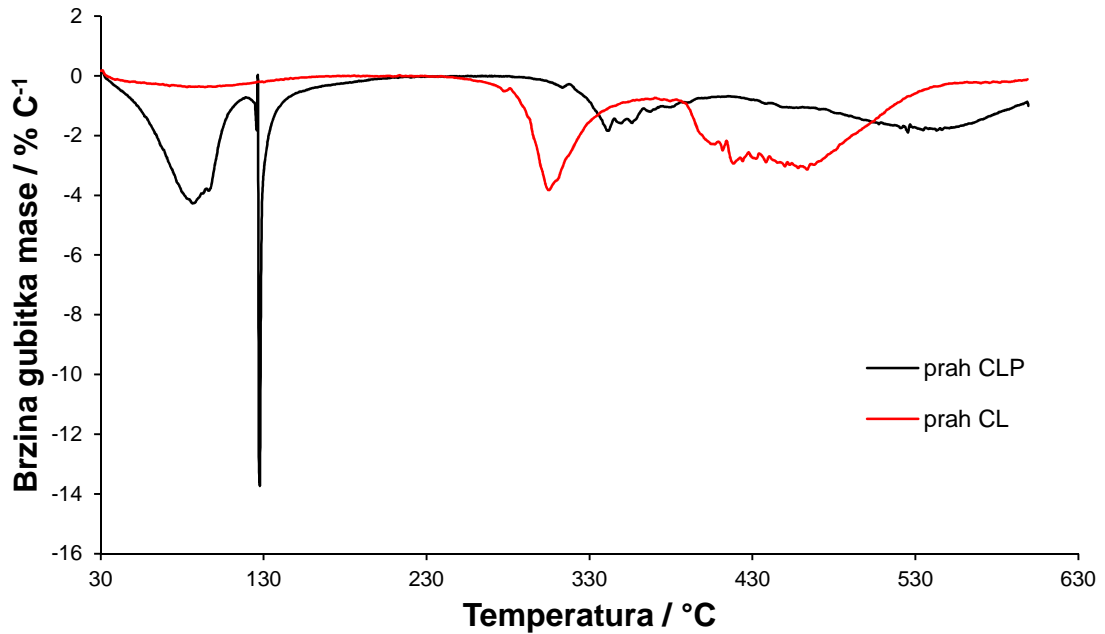
Slika 37. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje granule PLA i uzorka 100PLA/0CL



Slika 38. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje granule PLA i uzorka 100PLA/0CL



Slika 39. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje praha CLP i CL



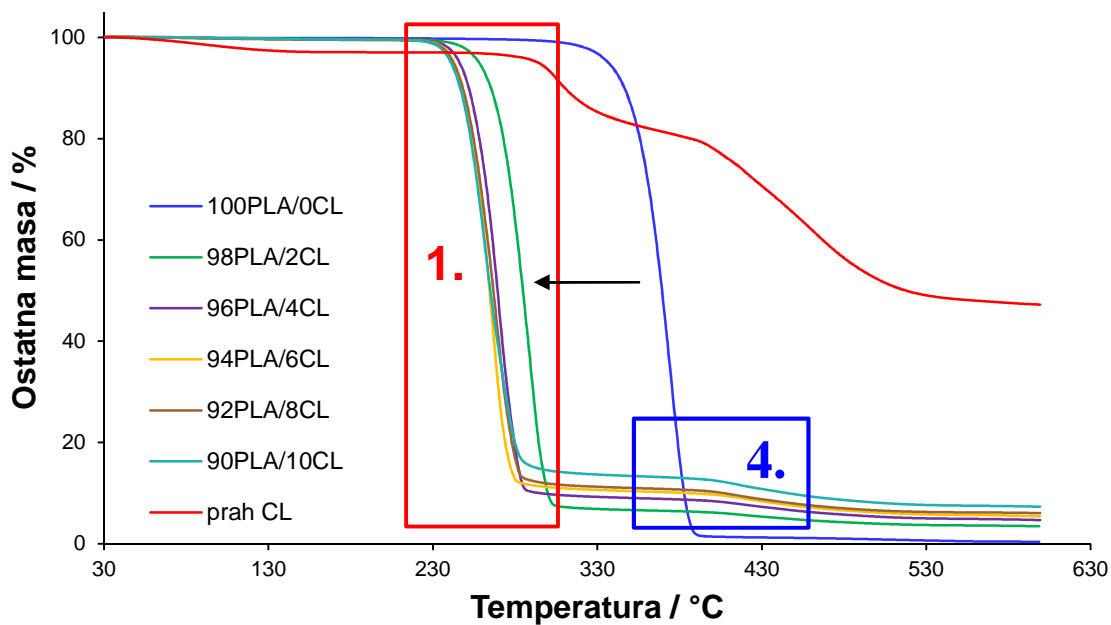
Slika 40. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje praha CLP i CL

Termogravimetrijom su analizirane granule PLA i prah CLP s ciljem utvrđivanja neželjenog djelovanja prerade na početne materijale i jasnijeg utvrđivanja djelovanja CL na toplinsku postojanost PLA, slike od 37 do 40. Granula PLA i uzorak 100PLA/0CL se razgrađuju u jednom stupnju (slika 37 i 38, oznaka 1.), dok se prah CLP i CL razgrađuju kroz tri stupnja razgradnje (slika 39 i 40, oznake 2., 3. i 4.). Značajke TG i DTG krivulja granule PLA i uzorka 100PLA/0CL skoro su potpune iste što ukazuje na optimalno postavljene uvjete ekstrudiranja, tablica 8 i 9. Jedina razlika je u pojavljivanju "ramena" u području od 300 do 350 °C kod uzorka 100PLA/0CL, što se objašnjava procesom depolimerizacije kataliziranog preostalim aluminijem iz postupka polimerizacije polilaktidne kiseline koji se ne uočava kod granule PLA.⁴¹ U slučaju praha CLP i CL promatra se utjecaj sušenja na uklanjanje vode iz strukture CLP kao i kod FTIR i DSC analize. TG i DTG krivulje se primarno razlikuju zbog sadržaja pet molekula vode u strukturi CLP, pa se analiza i usmjerila na utvrđivanje uspješnosti uklanjanja vode u području od 30 do 230 °C, slike 39 i 40. Dobiveni podaci se slažu s istraživanjem Mititelu i sur. u kojem autori navode gubitak vode u dvije faze, prva se odvija u temperaturnom području od 30 do 120 °C (vlaga) a druga u temperaturnom području od 120 do 200 °C (voda iz strukture CLP) s ukupnim Δm od 23,3%.⁴² Naime, tijekom ekstrudiranja početnih

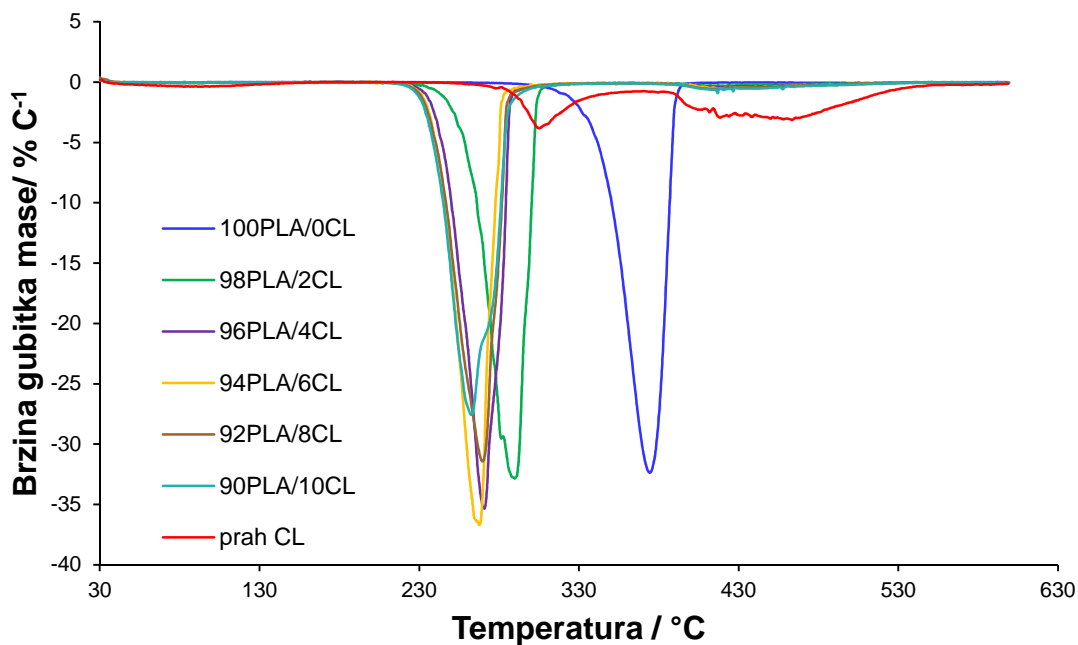
materijala pri 180 °C došlo bi do uklanjanja vode iz CLP što bi unijelo veliku pogrešku u sastav kompozita, pa se prethodnim sušenjem navedeno htjelo izbjeći. CL ima veliku tendenciju vraćanja u stabilan oblik, tj. CLP što se htjelo iskoristiti kao prednost jer bi materijal na mjestu ugradnje nadomjeska kosti podlijegao površinskoj eroziji uslijed apsorpiranja vode iz medija u kojem se nalazi i dovodio do brže hidrolize i biorazgradnje u ljudskom organizmu, te otpuštanja kalcija i iz mase materijala a ne samo s površine. Postepena površinska erozija mogla li stvoriti povoljnije uvjete za zarastanje kostiju jer stanice pokazuju veću tendenciju prijanjanja ili pričvršćivanja na porozne materijale.⁴⁴ Potrebno je izvršiti daljnja ispitivanja vezana za prihvatljivo vrijeme trajanja nadomjeska kosti i vremena potrebnog za zarastanje iste. Dakle, stupanj razgradnje oznake 2. (slika 39) ukazuje na gubitak vode iz strukture CLP (Δm) a iznosi 25,3% i javlja se u temperaturnom području od 30 do 130 °C, tablica 8. U slučaju sušenog praha CLP, tj. praha CL Δm iznosi svega 2,9% što ukazuje na uspješno uklanjanje vode iz strukture CLP. CL ima veliku tendenciju vraćanja u CLP tako da je vjerojatno do provođenja analize došlo do apsorpiranje vlage iz zraka tijekom uzorkovanja CL za analizu i pripreve kompozita. Nadalje, uslijed javljanja artefakta na krivulji CLP oko 130 °C otežano uspoređivanje ostalih stupnjeva razgradnje s CL.

Tablica 8. Značajke TG i DTG krivulja granula PLA i praha CLP

Uzorak	Oznaka stupnja razgradnje	$T_{5\%}$ /°C	T_{onset} /°C	m_{onset} /%	T_{max} /°C	m_{max} /%	$(dm/dT)_{max}$ /% °C ⁻¹	Δm /%	m_f /%
granula PLA	1.	339	355	100,0	376	33,8	32,6	99,6	0,42
prah CLP	2.	73	61	100,0	87	89,8	4,3	25,3	40,0
	3.		324	74,8	342	71,8	1,8	10,6	
	4.		450	64,2	541	48,3	1,8	24,2	



Slika 41. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/CL i praha CL



Slika 42. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/CL i praha CL

Uspoređivanjem značajki TG i DTG krivulja kompozita 100PLA/0CL, tj. čistog ekstrudiranog PLA i praha CL (tablica 9) vidljivo je kako se stupanj razgradnje oznake 2. i 3. od CL javljaju prije jednog stupnja razgradnje PLA (oznaka 1.)

nakon kojeg se javlja zadnji stupanj razgradnje CL oznake 4. PLA je toplinski stabilniji od CL. Temperatura pri kojoj ekstrudirani PLA gubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), temperatura početka razgradnje (T_{onset}) te temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) iznose 337, 354 i 375 °C, tablica 9. Prah CL ima nešto nižu vrijednost $T_{5\%}$ zbog gubitka već spomenute male količine vode. Vrijednosti T_{onset} stupnja razgradnje 2., 3. i 4. su pri 51, 293 i 407 °C dok se T_{max} nalazi pri 93, 306 i 463 °C (tablica 9). Uz glavni pik razgradnje 3. i 4. nalaze se i ramena pri 278, 379 i 419 °C koja ukazuju na kompleksnu razgradnju CL. Prema literaturi u području pojavljivanja stupnjeva razgradnje oznake 3. i 4. odvija se stvaranje kalcijevog karbonata (CaCO_3) koji postepeno prelazi u kalcijev oksid (CaO) od 500 do 800 °C.⁴² Od masenih značajki kao što je masa uzorka pri temperaturi početka razgradnje (m_{onset}), masa uzorka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje (m_{max}), ostatne mase (m_f) i Δm najvažnije je promotriti vrijednosti m_f i Δm . Ekstrudirani PLA se u potpunosti razgrađuje pri čemu Δm iznosi 99,6% a m_f 0,4%. Prah CL, uz spomenuti gubitak vode od 2,9%, u 3. stupnju razgradnje gubi 15,6% svoje mase a u stupnju razgradnje 4. 34,3%. Za razliku od PLA m_f je velika i iznosi 47,2% zbog prisutnosti kalcijevih iona u strukturi CL koji tijekom razgradnje stvaraju toplinski stabilne spojevi u istraživanom temperaturnom području, tablica 9. Maksimalna brzina razgradnje ($(dm/dT)_{\text{max}}$) uzorka 100PLA/0CL iznosi 32,3 % °C⁻¹ i neusporedivo je veća u odnosu na $(dm/dT)_{\text{max}}$ svih stupnjeva razgradnje CL (0,4, 3,7 i 3,1 % °C⁻¹).

Tablica 9. Značajke TG i DTG krivulja kompozita PLA/CL i praha CL

Uzorak	Oznaka stupnja razgradnje	T _{5%} /°C	T _{onset} /°C	m _{onset} /%	T _{max} /°C	m _{max} /%	(dm/dT) _{max} /% °C ⁻¹	Δm /%	m _f /%
100PLA/0CL	1.	337	354	99,9	318*; 333*; 375	33,6	32,3	99,6	0,4
98PLA/2CL	1.	258	270	100,3	254*; 282*; 289	36,8	32,8	93,1	3,4
	4.		376	7,0	411	5,9	0,3	3,5	
96PLA/4CL	1.	246	256	100,0	271; 279*	44,4	35,3	90,7	4,7
	4.		384	9,3	421	7,7	0,4	4,6	
94PLA/6CL	1.	243	250	100,1	265*; 269	34,4	36,1	89,6	5,4
	4.		391	10,5	416	9,1	0,5	5,0	
92PLA/8CL	1.	243	251	100,0	270; 276*	40,5	31,4	88,7	6,0
	4.		391	11,0	413	9,7	0,6	5,3	
90PLA/10CL	1.	241	246	100,0	263; 274*	55,7	27,6	86,7	7,3
	4.		386	13,3	418	11,5	0,6	6,0	
prah CL	2.	294	51	100,0	93	98,5	0,4	2,9	47,2
	3.		293	96,8	278*; 306	91,7	3,7	15,6	
	4.		407	78,6	379*; 419*; 463	61,1	3,1	34,3	

* - „rame“ koje se javlja na toplinskim krivuljam

Razgradnja kompozita PLA/CL se odvija u dva stupnja od kojih prvi pripada PLA (stupnju razgradnje oznake 1.) a drugi CL (stupnju razgradnje oznake 4.), slika 41. Uočava se značajno smanjenje toplinske postojanosti PLA pri čemu se više ne uočava stupanj razgradnje CL oznake 3., a više nema ni gubitka vode (oznaka 2.). Međutim, na DTG krivuljama kompozita pikovi razgradnje PLA imaju "ramena" koja ukazuju na stupanj razgradnje oznake 3. samo što zbog velikog intenziteta razgradnje PLA ona dominira, slika 42. Razgradnja je složena pa će se analizirati isključivo utjecaj CL na toplinsku postojanost PLA kao osnovnog cilja istraživanja. U kompozitima PLA/CL s dodatkom od 2 mas.% CL dolazi do znatnog snižavanja $T_{5\%}$ PLA za 79 °C. Dodatkom 4 mas.% CL dolazi do dodatnog snižavanja $T_{5\%}$ za još 12 °C, ali daljnjim povećanjem udjela CL u kompozitu toplinska postojanost PLA se dodatno snižava za svega par stupnjeva, tj. nalazi se u rasponu od 241 do 243 °C, tablica 9. Parametar T_{onset} PLA se mijenja na isti način kao i $T_{5\%}$, tablica 9. Dodatkom CL od 2 mas.% prvo dolazi do značajnog pomaka temperature od 354 do 270 °C, povećanjem udjela CL na 4 mas.% snižavanje se nastavlja do 256 °C nakon čega daljnje povećanje udjela CL ne rezultira većom promjenom, tj. T_{onset} se nalazi u rasponu od 246 do 251 °C. Uočena promjena T_{onset} i $T_{5\%}$ PLA se javlja i kod T_{max} . S najmanjim udjelom CL dolazi do snižavanja T_{max} PLA od 375 do 289 °C, 4 mas.% CL dodatno snizi T_{max} na 271 °C a daljnje povećanje udjela CL ne rezultira T_{onset} u rasponu od 263 do 270 °C, tablica 9. Dodatak udjela CL u PLA od 6 do 10 mas.% kod T_{onset} i T_{max} daje nešto širi interval temperatura za razliku od $T_{5\%}$ jer se na pikovima PLA razgradnje javljaju spomenuta ramena. Ramena utječu na određivanje navedenih temperatura, ali utjecaj CL na toplinsku postojanost PLA je jednoznačan. CL toplinski destabilizira PLA pri čemu već najmanji udio (2 mas.%) pokazuje veliki utjecaj, ali uočena lošija toplinska postojanost kompozita ne ugrožava preradu i skladištenje ovog materijala. Parametar m_{onset} PLA kod svih kompozita PLA/CL iznosi 100% dok se m_{max} nalazi u rasponu od 33,6 do 55,7%, tablica 9. Važnije masene značajke su Δm i m_f pri čemu se Δm PLA s dodatkom i povećanjem udjela CL snižava od 99,6 do 86,7%, a m_f se povećava od 0,4 do 7,3% što ukazuje na dobru pripravu kompozita. Povećanjem udjela CL u kompozitu povećava se udio kalcija u kompozitu. Prerada praha i granula ekstruzijom zna predstavljati veliki problem pri čemu se događa gubitak praha i priprava kompozita sastava koji ne

odgovara zadanom. Priprava predmješavina provedena u radu dovela je do pouzdanije priprave homogenih kompozita na ekstruderu, a daljnja istraživanja bazirana na ispitivanju raspodjela punila u polimernoj matrici ukazat će koliko su uistinu dobro postavljeni uvjeti ekstrudiranja. Brzina razgradnje PLA se dodatkom CL do 6 mas.% blago povećanja $(dm/dT)_{\max}$ od 32,3 do 36,1 % °C⁻¹ a s daljnjim povećanjem udjela CL do 10 mas.% snižava do 27,6 % °C⁻¹, tablica 9. Veći udjeli CL polako usporavaju razgradnju PLA zbog stvaranja većeg udjela spojeva (CaCO₃ i CaO) koji su toplinski stabilniji od početnog CL i mogu usporavati razgradnju PLA.

4. ZAKLJUČAK

- ❖ Polimerni kompoziti PLA/CL su uspješno pripremljeni na kontrarotirajućem dvopužnom ekstruderu uz postupak predmješanja.
- ❖ Uvjeti prerade nemaju negativan utjecaj na strukturu i svojstva početnih materijala.
- ❖ FTIR analizom je utvrđeno kako između PLA i CL ne dolazi do međudjelovanja, što je očekivano zbog njihove strukture sličnosti.
- ❖ DSC analiza je ukazala na nukleacijsko djelovanje CL pri čemu toplinske značajke PLA u kompozitu PLA/CL ostaju nepromijenjene.
- ❖ PLA se razgrađuje u jednom stupnju, CL u tri stupnja a kompoziti PLA/CL u dva stupnja razgradnje.
- ❖ PLA je toplinski stabilniji od CL ali se zato dodatkom CL u PLA javlja destabilizacija toplinske stabilnosti PLA.
- ❖ Najmanji udio CL (2 mas.%) pokazuje veliki utjecaj, ali uočena lošija toplinska postojanost kompozita ne ugrožava preradu i skladištenje ovog materijala.
- ❖ Nužna su daljnja istraživanja bazirana na ispitivanju raspodjele CL u polimernoj matrici kako bi se utvrdio optimalan sastav PLA/CL kompozita te potvrdila pretpostavka bolje disperzije punila u polimernoj matrici zbog strukturnih sličnosti.

5. POPIS SIMBOLA

PLA – polilaktid / polilaktidna kiselina

PLLA – poli(L – laktid)

PDLA – poli(D – laktid)

PDLLA – poli(DL – laktid)

PP – polipropilen

PS – polistiren

PMMA – poli(metil – metakrilat)

PE – polietilen

PVC – poli(vinil – klorid)

PET – poli(etilen – tereftalat)

PBT – poli(butilen - tereftalat)

PEG – poli(etilen – glikol)

T_g – temperatura staklišta / °C

T_m – temperatura taljenja / °C

T_f – temperatura tečišta / °C

T_d – temperatura razgradnje / °C

T_{cc} – temperatura hladne kristalizacije / °C

T_{pmc} – temperatura kristalizacije prije taljenja / °C

ΔH_{cc} – toplina hladne kristalizacije / J g⁻¹

ΔH_{pmc} – toplina kristalizacije prije taljenja / J g⁻¹

ΔH_m – toplina taljenja / J g⁻¹

T_{mc} – temperatura kristalizacije iz taljevine / °C

ΔH_{mc} – toplina kristalizacije iz taljevine / J g⁻¹

Δc_p – promjena specifičnog toplinskog kapaciteta staklastog prijelaza / J g⁻¹ °C⁻¹

T_{eim} – ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C

T_{pm} – temperatura taljenja u vrhu pika taljenja / °C

T_{efm} – ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C

T_{eig} – ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza / °C

T_{mg} – temperatura taljenja u vrhu pika staklastog prijelaza / °C

T_{efg} – ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza / °C

X_c – udio kristalnosti / %

T_{eicc} – ekstrapolirana početna temperatura hladne kristalizacije / °C
 T_{pcc} – temperatura taljenja u vrhu pika hladne kristalizacije / °C
 T_{efcc} – ekstrapolirana konačna temperatura hladne kristalizacije / °C
 T_{eipmc} – ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije prije taljenja / °C
 T_{efpmc} – ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije prije taljenja / °C
 T_{ppmc} – temperatura taljenja u vrhu pika kristalizacije prije taljenja / °C
 T_{eimc} – ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije iz taljevine / °C
 T_{efmc} – konačna temperatura kristalizacije iz taljevine / °C
 T_{pmc} – temperatura u vrhu pika kristalizacije iz taljevine / °C
 T_{onset} – temperatura početka razgradnje / °C
 m_{onset} – masa ispitka pri temperaturi početka razgradnje / g ili %
 $T_{5\%}$ – temperatura pri kojoj ispitak izgubi 5% početne mase / °C
 T_{max} – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje / °C
 m_{max} – masa ispitka pri temperaturi maksimalne brzine razgradnje / g ili %
 $(dm/dT)_{max}$ – maksimalna brzina razgradnje / % °C⁻¹
 Δm – gubitak mase u nekom razgradnom stupnju / g ili %
 m_f – ostatna masa ispitka / g ili %

6. LITERATURA

1. *K. Adamić*, Struktura i svojstva polimera (seminarska skripta), Društvo plastičara i gumaraca, Zagreb, 1979
2. *S. Vreto*; Određivanje fizičko – kemijskih karakteristika polimera; Grafički fakultet u Kiseljaku (2010), str. 97-101
3. *T. Kovačić, B. Andričić*, Struktura i svojstva polimera, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 6
4. <http://www.besplatniseminarski.com/TEHNOLOSKI%20SISTEMI/Određivanje-zateznih-svojstava-plasticnih-masa.htm/> (07.06.2024.)
5. *T. Strmečki*; Utjecaj kemijskog sastava polimera na njegova uporabna svojstva; Tekstilno – tehnološki fakultet; Sveučilište u Zagrebu, 2018, str. 5
6. *B. Andričić*, Polimerni materijali, interna skripta, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2018
7. *A. Pustak*, Svojstva i primjena polimera u oblikovanju lijekova, Med. Vjesn. **42** (2010), 213-229
8. URL: <https://zir.nsk.hr/islandora/object/fkit:126/preview> (08.06.2024.g.)
9. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010
10. *I. Vroman, L. Tighzert*, Biodegradable Polymers, Materials **2** (2009), 307-344, doi: <https://doi.org/10.3390/ma2020307>
11. *Z. Hrnjak-Murgić*, Polymer Materials, predavanja kolegija Polymer Science and Tehnology, FKIT, Zagreb, 2014
12. *A. Sodergard, M. Stolt*, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, Prog. Polym. Sci. **27** (2002) 1123-1163, doi: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00012-6)
13. URL: <https://www.chemengonline.com/technology-profile-producing-poly-lactic-acid-from-corn/> (15.06.2024.)
14. URL: https://www.researchgate.net/figure/Spatial-isomers-of-lactic-acid_fig1_352005141 (18.06.2024.)
15. *I. Ristić, Lj. Nikolić, S. Cakić*, Poli(laktid): Dostignuća i perspektive, Savremene tehnologije **1** (2012), 67-77.

16. *V. H. Sangeetha, H. Deka, T. O. Varghese, S.K. Nayak*, State of the art and future prospectives of poly(lactic acid) based blends and composites, *Polym. Compos.* **39** (2016) 1-21, doi: <https://doi.org/10.1002/pc.23906>
17. *D. Garlotta*, A literature review of poly (lactic acid), *J. Polym. Environ.* **9** (2001), 63-84 doi: <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
18. *J. R. Dorgan, H. Lehermeier, M. Mang*, Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s, *J. Polym. Environ.* **8** (2000) 1-9, doi: <https://doi.org/10.1023/A:1010185910301>
19. *M. A. Elsayy, K. H. Kim, J.-W. Park, A. Deep*, Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites, *Renew. Sustain. Energy. Rev.* **79** (2017), 1346-1352, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>
20. *R. Širanović*, Svojstva i primjena biorazgradljivog polimera PLA, Završni rad , Sveučilište u Zagrebu, 2015
21. *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
22. URL: <https://encyclopedia.pub/entry/10809> (16.06.2024.)
23. *S. Perinović Jozić*, Polimerne mješavine i i kompoziti, ppt predavanja, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2022
24. *T. Filetin, F. Kovačićek, J. Indof*. Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007
25. *N. Sonički*, Tehnički materijali, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2013
26. URL: https://www.google.com/search?q=kompozit+s+%C4%8Desticama&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjO7cWEmvHiAhUlxosKHd56AFYQ_AUIECgB&biw=1536&bih=706&dpr=1.25#imgrc=y3BDbF4umg5NPM (16.06.2024.)
27. URL: <https://europlas.com.vn/en-US/blog-1/how-does-calcium-carbonate-filler-benefit-to-the-plastic-industry-2> (16.06.2024.)
28. URL: <file:///C:/Users/korisnik/Downloads/Predavanja3.pdf> (16.06.2024.)
29. URL: <http://aerospaceengineeringblog.com/sandwich-panel/>(16.06.2024.)

30. S. *Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorska disertacija, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2011, str. 40-42
31. E. *Govorčin Bajsić*, Prerada polimera, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2017, str. 5, 21-23
32. URL: <https://europas.com.vn/en-US/blog-1/how-does-calcium-carbonate-filler-benefit-to-the-plastic-industry-2> (18.06.2024.)
33. S. H. *Cheong*, Physicochemical properties of calcium lactate prepared by single-phase aragonite precipitated calcium carbonate, RJPBCS 7 (2016) 1786-1794
34. EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP) *i sur.*, Safety and efficacy of lactic acid and calcium lactate when used as technological additives for all animal species, EFSA Journal 15 (2015), e04938, doi: <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.4938>
35. URL: <https://nutricionizam.com/kalcij-laktat-e327/> (17.06.2024.)
36. J. - B. *de Maere d'Aertrycke*, Development of a crystallization process for calcium lactate recovery from a fermentation broth, Grade de docteur, Faculté des Bioingénieurs, Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences (IMCN), Molecular Chemistry, Materials and Catalysis (MOST), Louvain-la-Neuve, 2020
37. K. Y. *Bercem*, T. S. *Sibel*, S. *Perviz*, Calcium lactate pentahydrate crystallization in the presence of pentatonic acid, Chem. Eng. Technol. 41 (2018) 1244-1251, doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.201700672>
38. T. *Lovrić*, Ekstruzija (Ekstruzijsko kuhanje), Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva, Hinus, Zagreb, 2003
39. URL: <https://hr.potop-polymer.com/news/classification-and-working-principle-of-extrud-61338793.html> (20.06.2024.)
40. A. *Lewandowski*, K. *Wilczynski*, Modeling of twin screw extrusion of polymeric materials, Polymers 14 (2022), 274, doi: <https://doi.org/10.3390/polym14020274>
41. T. *Ke*, X. *Sun*, Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly(lactic acid) blends, J. Appl. Polym. Sci. 81 (2001) 3069–3082, doi: <https://doi.org/10.1002/app.1758>

42. Y. Aoyagi, K. Yamashita, Y. Doi, Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly[(S)-lactide], *Polym. Degrad. Stabil.* **76** (2002) 53-59, doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00265-8)
43. M. Mititelu *i sur.*, Development of Immediate Release Tablets Containing Calcium Lactate Synthetized from Black Sea Mussel Shells, *Mar. Drugs* **20** (2022), 45, doi: <https://doi.org/10.3390/md20010045>
44. J.-B. De Maere D'aertrycke, J. Morlotb, K. Robeynsa, Y. Filinchuka, T. Leyssensa, Exploring the solid-state phases and thermodynamics of calcium L-lactate, *Food Chemistry* **325** (2020) 126884, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126884>
45. T. Zhu *i sur.*, Engineered three-dimensional scaffolds for enhanced bone regeneration in osteonecrosis, *Bioact. Mater.* **5** (2020) 584-601, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.04.008>