

Priprema i karakterizacija mješavina poliaktidna kiselina/poli(etilen-oksida): termogravimetrijska analiza

Storić, Mihaela

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:167:930064>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-21**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA MJEŠAVINA
POLILAKTIDNA KISELINA/POLI(ETILEN-OKSID):
TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA**
DIPLOMSKI RAD

MIHAELA STORIĆ

Matični broj:214

Split, listopad 2019.

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

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA MJEŠAVINA
POLILAKTIDNA KISELINA/POLI(ETILEN-OKSID):
TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

DIPLOMSKI RAD

MIHAELA STORIĆ

Matični broj: 214

Split, listopad 2019.

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

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
POLYLACTID ACID/POLYETHYLENE OXIDE BLENDS:
THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS**

DIPLOMA THESIS

MIHAELA STORIĆ

Parent number: 214

Split, october 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemijska tehnologija, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 23. studenoga 2018. godine.

Mentor: Doc. dr. sc. Miće Jakić

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA MJEŠAVINA POLILAKTIDNA KISELINA/POLI(ETILEN-OKSID): TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Mihaela Storić, 214

Sažetak: U ovom radu istraživana je utjecaj dodatka poli(etilen-oksida) (PEO) na toplinska svojstva polilaktidne kiseline (PLA) primjenom dinamičke termogravimetrijske analize (TG) pri različitim brzinama zagrijavanja u inertu. Istraživane PLA/PEO mješavine različitih sastava pripremljene su ekstrudiranjem na laboratorijskom ekstruderu. Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti kako se čisti PLA i PEO razgrađuju u jednom stupnju razgradnje, dok se mješavine PLA/PEO ostalih sastava razgrađuju kroz dva razgradna stupnja. Određivanjem karakterističnih TG značajki može se zaključiti kako dodatak PEO-a smanjuje toplinsku stabilnost PLA u istraživanim mješavinama. Podatci dobiveni TG analizom pri različitim brzinama zagrijavanja upotrijebljeni su za izračunavanje energije aktivacije toplinske razgradnje čistih polimera i njihovih mješavina primjenom izokonverzijskih metoda kinetičke analize. Čisti PEO pokazuje najviše vrijednosti energije aktivacije čime se potvrđuje bolja toplinska stabilnost u odnosu na čisti PLA. Međutim, dodatak PEO-a uzrokuje značajno smanjenje vrijednosti energije aktivacije u prvom stupnju razgradnje svih PLA/PEO mješavina, odnosno, rezultati kinetičke analize su u skladu s zaključcima TG analize.

Ključne riječi: polilaktidna kiselina, poli(etilen-oksid), termogravimetrijska analiza

Rad sadrži: 59 stranica, 32 slike, 7 tablica, 52 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić – član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić – mentor

Datum obrane: 30. listopada 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Tehnology

Graduate Study of Chemical Technology, orientation: Materials

Scientific area: Technical Science

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. 19. (23rd November 2018.)

Mentor: PhD, Miće Jakić, assistant profesor

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYLACTID ACID/POLYETHYLENE OXIDE BLENDS: THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Mihaela Storić, 214

Abstract: In this paper, the effect of the addition of poly(ethylene oxide) (PEO) on the thermal properties of polylactide acid (PLA) was investigated using thermogravimetric analysis (TG) at different heating rates in inert. The investigated mixtures PLA/PEO of different compositions were prepared by extruding on the laboratory's extruder. Based on the obtained results, it can be concluded that degradation of PLA and PEO has only one degradation step, while the degradation of PLA/PEO composites have two degradation steps. By determining the characteristics of TG features, it can be concluded that the addition of PEO reduces the thermal stability of the PLA in the investigated mixtures. The data obtained by TG analysis at different rates were used to calculate the energy activation of pure polymers and mixtures by using the isoconversional methods. Pure PEO shows the highest value of activation energy, which confirms better thermal stability compared to the pure PLA. However, the addition of PEO causes a significant decrease in the value of energy activation in the first degradation step of all mixtures of PLA/PEO, so the results of kinetic analysis are consistent with the conclusions of TG analysis.

Keywords: polylactid acid, polyethylene oxide, thermogravimetric analysis, kinetic analysis

Thesiss contains: 59 pages, 32 figures, 7 tables, 52 references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor – chair person
2. Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor – member
3. Ph. D. Miće Jakić, Assistant Professor – supervisor

Defence date: 30. October 2019.

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Miće Jakića, u razdoblju od ožujka do svibnja 2019.godine.

Zahvaljujem se mentoru doc.dr.sc.Mići Jakiću koji je svojim znanstvenim i stručnim savjetima oblikovao ideju i pomogao mi u izradi ovog diplomskog rada.

Hvala svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu koji su mi svojim radom pomogli u stjecanju znanja.

Najveća hvala mojoj obitelji, prijateljima i mom dečku na bezuvjetnoj potpori tijekom studiranja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti mješavine polilaktidna kiselina/poli(etilen-oksidi) različitih sastava na laboratorijskom ekstruderu.
2. Provesti dinamičku termogravimetrijsku razgradnju pripremljenih mješavina u temperaturnom području 50-550 °C pri različitim brzinama zagrijavanja (5, 10 i 20 °C min⁻¹) u inertu.
3. Procijeniti toplinsku stabilnost pripremljenih mješavina određivanjem karakterističnih značajki odgovarajućih termogravimetrijskih krivulja.
4. Temeljem podataka dinamičke termogravimetrijske analize izračunati prividnu energiju aktivacije primjenom Friedman i Flynn-Wall-Ozawa metoda.

SAŽETAK

U ovom radu istraživana je utjecaj dodatka poli(etilen-oksida) (PEO) na toplinska svojstva polilaktidne kiseline (PLA) primjenom dinamičke termogravimetrijske analize (TG) pri različitim brzinama zagrijavanja u inertu. Istraživane PLA/PEO mješavine različitih sastava pripremljene su ekstrudiranjem na laboratorijskom ekstruderu. Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti kako se čisti PLA i PEO razgrađuju u jednom stupnju razgradnje, dok se PLA/PEO mješavine ostalih sastava razgrađuju kroz dva razgradna stupnja. Određivanjem karakterističnih TG značajki može se zaključiti kako dodatak PEO-a smanjuje toplinsku stabilnost PLA u istraživanim mješavinama. Podatci dobiveni TG analizom pri različitim brzinama zagrijavanja upotrijebljeni su za izračunavanje energije aktivacije toplinske razgradnje čistih polimera i njihovih mješavina primjenom izokonverzijskih metoda kinetičke analize. Čisti PEO pokazuje najviše vrijednosti energije aktivacije čime se potvrđuje bolja toplinska stabilnost u odnosu na čisti PLA. Međutim, dodatak PEO-a uzrokuje značajno smanjenje vrijednosti energije aktivacije u prvom stupnju razgradnje svih mješavina PLA/PEO, odnosno, rezultati kinetičke analize su u skladu s zaključcima TG analize.

Ključne riječi: polilaktidna kiselina, poli(etilen-oksid), termogravimetrijska analiza, kinetička analiza

SUMMARY

In this paper, the effect of the addition of poly(ethylene oxide) (PEO) on the thermal properties of polylactide acid (PLA) was investigated using thermogravimetric analysis (TG) at different heating rates in inert. The investigated mixtures PLA/PEO of different compositions were prepared by extruding on the laboratory's extruder. Based on the obtained results, it can be concluded that degradation of PLA and PEO has only one degradation step, while the degradation of PLA/PEO composites have two degradation steps. By determining the characteristics of TG features, it can be concluded that the addition of PEO reduces the thermal stability of the PLA in the investigated mixtures. The data obtained by TG analysis at different rates were used to calculate the energy activation of pure polymers and mixtures by using the isoconversional methods. Pure PEO shows the highest value of activation energy, which confirms better thermal stability compared to the pure PLA. However, the addition of PEO causes a significant decrease in the value of energy activation in the first degradation step of all mixtures of PLA/PEO, so the results of kinetic analysis are consistent with the conclusions of TG analysis.

Keywords: polylactid acid, polyethylene oxide, thermogravimetric analysis, kinetic analysis

SADRŽAJ

UVOD	1
1.OPĆI DIO	3
1.1. Biorazgradljivi polimeri	4
1.2. Polilaktidna kiselina	6
1.2.1. Svojstva polilaktidne kiseline	8
1.2.2. Primjena polilaktidne kiseline	10
1.2.3. Modificiranje svojstava polilaktidne kiseline.....	12
1.3. Poli(etilen-oksidi) i poli(etilen-glikol)	13
1.4. Toplinska razgradnja polilaktidne kiseline	14
1.5. Toplinska razgradnja poli(etilen-oksida)	16
1.6. Dosadašnja istraživanja polimernih mješavina PLA/PEO (PEG).....	16
1.7. Termogravimetrijska analiza.....	17
1.8. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija.....	19
1.8.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera	20
1.8.2. Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrijske analize	21
2. EKSPERIMENTALNI DIO	25
2.1. Materijali	26
2.2. Priprava mješavina	26
2.3. Priprava vlakana polilaktidne kiseline	27
2.4. Priprava uzoraka.....	27
2.5. Termogravimetrijska analiza mješavina PLA/PEO	28
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	30
3.1. Priprema mješavina	31
3.2 Termogravimetrijska analiza.....	31
3.3. Kinetička analiza.....	44
4. ZAKLJUČAK	53
5. LITERATURA	55

UVOD

Društvo, ograničeno zalihama fosilnih goriva poput ugljena i nafte iz kojih se dobivaju glavne kemikalije za sintezu polimera, usmjereno je istraživanju sirovina za sintezu polimera iz obnovljivih izvora te sintezu biorazgradljivih polimera. Korištenjem biorazgradljivih polimera, čijom razgradnjom nastaju niskomolekulni netoksični spojevi i biomasa, smanjena je emisija štetnih tvari u okoliš. Među najpoznatijim predstavnicima biorazgradljivih polimera ističe se polilaktidna kiselina (PLA). Unatoč velikom interesu, proizvodnja PLA je manja od očekivane zbog velikih troškova proizvodnje. Osim što imaju visoku cijenu nedostatak biorazgradljivih polimernih materijala su mala čvrstoća i fleksibilnost. Dodatkom omekšavala smanjuje se viskoznost taljevine, snižava se modul elastičnosti i staklište (T_g) polimernih izradaka, čime postižu željenu fleksibilnost. Teži se prema 100% biorazgradljivom materijalu, a uz biorazgradljive aditive iz obnovljivih izvora zadržava se potpuna biorazgradljivost na kraju životnog ciklusa. Modifikacijom biorazgradljivih polimera moguće je proširiti područje njihove primjene te postići svojstva širokoprimjenjivih polimera, kao što su poli(vinil-klorid), polistiren, polipropilen, polietilen.¹

Poli(etilen-glikol) (PEG) se pokazao učinkovitim omekšavalom za kristalasti polimer kao što je PLA, značajno mu olakšava preradljivost. Snižava staklište amorfnih područja, talište kristalnih područja te povećava vrijednost prekidnog istezanja.¹

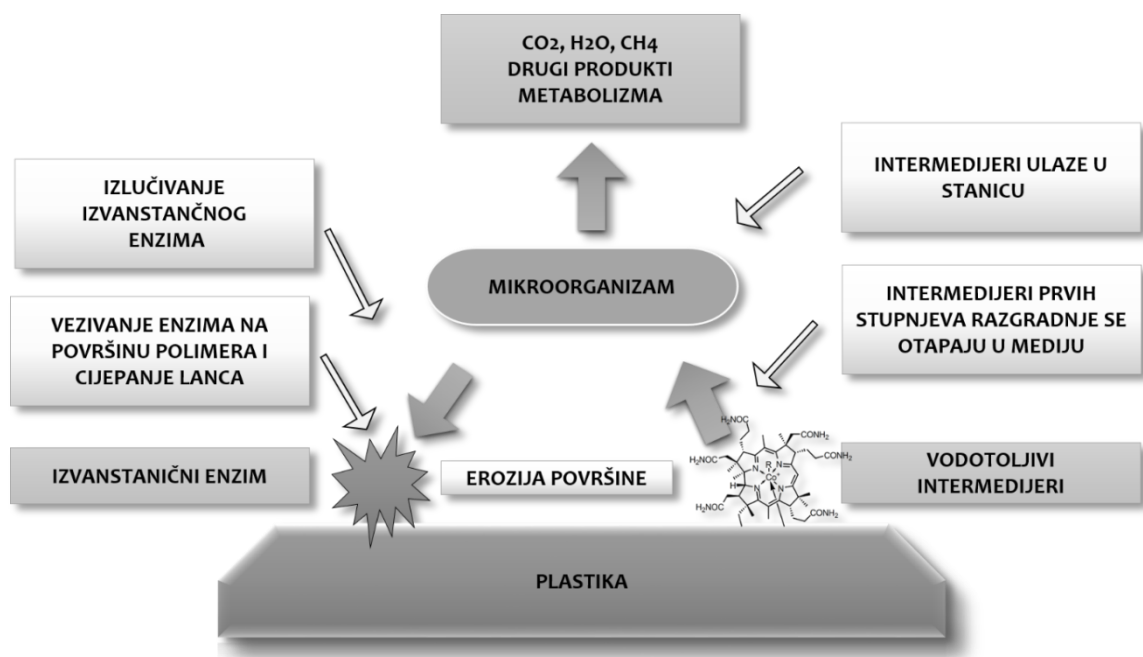
Poli(etilen-oksidi) (PEO) je također od posebnog interesa u biomedicinskim primjenama uglavnom zbog svoje dobre biokompatibilnosti i niske toksičnosti.² PEO ili poli(oksi-etilen) (POE) ili poli(etilen-glikol) (PEG) pripada skupini polimernih spojeva koji imaju najmanje jednu etersku skupinu, tj skupini polietera. Duljina lanca PEO-a određuje njegova fizikalna svojstva i područje primjene. PEO je najjednostavniji i komercijalno najvažniji polimer među polieterima.³

U ovom radu istraživana je toplinska razgradnja mješavina PLA/PEO pripremljenih ekstrudiranjem s ciljem istraživanja njihove toplinske stabilnosti. U tu svrhu korištena je dinamička termogravimetrijska (TG) analiza. Temeljem podataka dobivenih dinamičkom TG analizom pri različitim brzinama zagrijavanja izračunata je prividna energija aktivacije primjenom Friedman i Flynn-Wall-Ozawa metoda.

1.OPĆI DIO

1.1. Biorazgradljivi polimeri

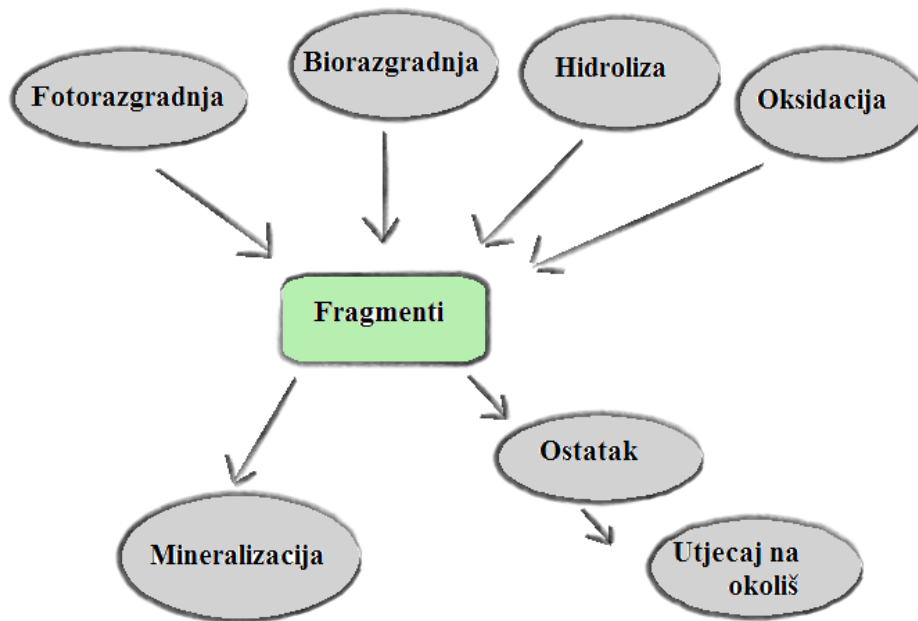
U zadnjim desetljećima XX. stoljeća intenzivirana su istraživanja biološki razgradljivih polimera u svrhu održivog gospodarenja plastičnim otpadom.¹ Američko društvo za testiranje i materijale (ASTM) definiralo je biorazgradljive polimere kao razgradljive polimere kod kojih se razgradnja odvija djelovanjem mikroorganizama kao što su bakterije, gljivice i alge. Biorazgradljivi polimerni materijali ili biorazgradljiva plastika definira se kao plastika koja ima svojstva slična konvencionalnoj plastici, a nije biorazgradljiva tijekom uporabe. Nakon uporabe djelovanjem mikroorganizama razgrađuju se na netoksične niskomolekulne spojeve (H_2O , CO_2 , CH_4 , itd.) i biomasu. U biorazgradnji polimernih materijala mikroorganizmi imaju glavnu ulogu ali se ona ne odvija na jednostavan način zbog veličine polimernih molekula, ali i zbog netopljivosti u vodi čime ih mikroorganizmi ne mogu unijeti u stanicu. Zbog toga mikroorganizmi izlučuju izvanstanične enzime koji depolimeriziraju polimer izvan stanice (slika 1).¹



Slika 1. Biorazgradnja polimera djelovanjem mikroorganizama⁶

Na brzinu biorazgradnje polimera koja se može odvijati kidanjem primarnih ili sekundarnih veza utječe nekoliko faktora: kemijska struktura, molekularna masa, pokretljivost lanaca, stereoizometrija, kristalnost, ravnoteža između hidrofilnosti i

hidrofobnosti itd. Kidanjem veza dolazi do smanjenja molekulne mase polimera i stvaranja vodotopljivih intermedijera koji mogu ući u neki od kataboličkih putova mikroorganizma. Paralelno s biorazgradnjom ili kao prvi stupanj razgradnje mogu se odvijati i nebiotički kemijski ili fizikalni procesi u koje spadaju: toplinska razgradnja, hidroliza, oksidacija, fotorazgradnja itd. Ti razgradni procesi međusobno su povezani kako je prikazano na slici 2. ¹



Slika 2. Međusobna povezanost procesa razgradnje polimera u okolišu

Zbog istodobnog postojanja biotičkih i nebiotičkih procesa mehanizam polimerne razgradnje može se nazvati okolišna razgradnja.

Postoje četiri skupine komercijalno dostupnih biorazgradljivih polimera ovisno o podrijetlu:

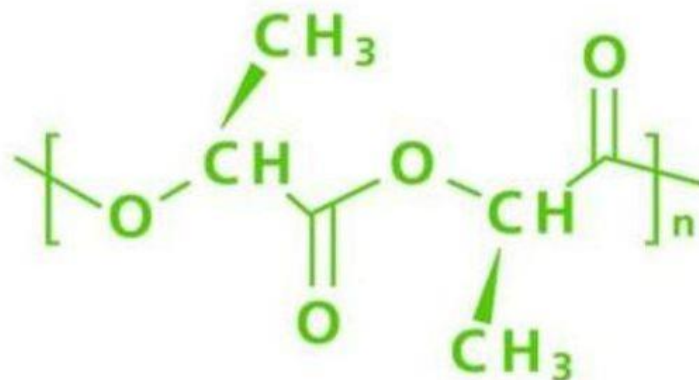
- polimeri izolirani iz biomase u koje ubrajamo celulozu, škrob, fibroin, kazein, kolagen, keratin itd.,
- intracelularni i ekstracelularni polimeri proizvedeni djelovanjem mikroorganizama,
- sintetski polimeri dobiveni iz poljoprivrednih kultura u koje spada polilaktid,
- sintetski polimeri iz petrokemikalija u koje spadaju poli(etilen/butilen/sukcinat/adipat), poli(butilen/sukcinat/tereftalat), poli(vinil-alkohol), polikaprolakton itd.¹

Među biorazgradljivim polimerima posebno se ističe PLA (polilaktidna kiselina ili polilaktid) budući da je tijekom proteklih desetljeća postao sve zanimljiviji zbog mogućnosti njegove uporabe u farmaciji, medicini, za izradu ambalaže itd.¹

PLA je moguće kompostirati kao i sve druge organske materijale i oporabiti na tradicionalne načine. Tako se npr. proizvodi od PLA-a mogu materijalno oporabiti (reciklirati) ili hidrolizirati u laktidnu kiselinu. Dobivena laktidna kiselina ponovo se može upotrijebiti za sintezu PLA-a. Budući da kao produkt biorazgradnje nastaje ugljikov dioksid i voda, uporaba PLA-a nema negativnog utjecaja na okoliš.¹

1.2. Polilaktidna kiselina

Poli(laktidna kiselina) (PLA), alifatski termoplastični kristalasti poliester, otkriven je 1845. a već je 60-tih godina 20. stoljeća počeo privlačiti pažnju zbog mogućnosti njegove primjene u medicini, farmaciji, za izradu ambalaže itd. Također interes za PLA i njegove kopolimere raste zbog njihove biorazgradivosti što je vezano za veliku osviještenost potrošača o očuvanju okoliša.¹ Na slici 3 prikazana je struktura PLA.



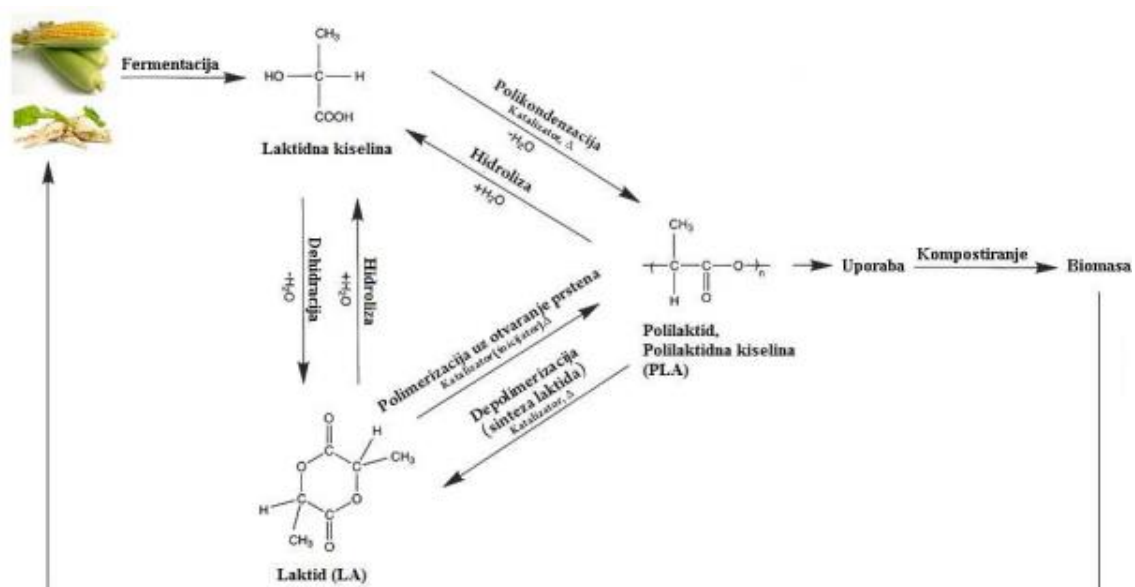
Slika 3. Struktura polilaktida⁷

Dobivanje PLA temelji se na obnovljivim izvorima kao što su kukuruz, krumpir, šećerna repa, pšenica itd. Također, za dobivanje PLA može se upotrijebiti i otpad nakon prerade poljoprivrednih proizvoda (sirutka, melasa, ostatci pri preradi voća i povrća itd.). Prednost pri dobivanju PLA-a je u tome što troše fosilne sirovine u količini 30 do 50% manjoj nego za širokoprimjenjive polimere, što smanjuje emisiju CO₂ za 50-70%.¹ Sirovina za dobivanje PLA je mliječna kiselina dobivena fermentacijom glukoze iz

škroba ili drugih izvora.⁸ Dakle, PLA se može sintetizirati polikondenzacijom iz laktidne (mliječne) kiseline ili polimerizacijom uz otvaranje prstena laktida. Laktid je ciklički dimer laktidne kiseline koji ima tri enantiomerna oblika:

- L-laktid sastavljen od dvije L-laktidne jedinice,
- D-laktid od dvije D-laktidne jedinice,
- Mezo-laktid sastavljen od jedne L- i jedne D-laktidne jedinice.¹

Laktidna kiselina je optički aktivan spoj koji ima L- i D- enantiomerni oblik. Može se sintetizirati bakterijskom fermentacijom ugljikohidrata kao što su šećeri ili škrob. Polilaktidi i polilaktidne kiseline zapravo su isti kemijski produkti koji se međusobno razlikuju po postupku dobivanja. Polilaktidi se dobivaju polimerizacijom uz otvaranje prstena cikličkog dimera laktidnih kiselina. U ovom postupku proizvodnje potrebna je dimerizacija laktidne kiseline što povisuje cijenu proizvodnje polimera, ali se dobivanje lakše kontrolira. Polimerizacija se odvija pri temperaturi manjoj od 130 °C i nastaju polimeri visoke molekularne mase. Polilaktidne kiseline uglavnom se dobivaju polikondenzacijom iz laktidnih kiselina čime nastaju polimeri niske molekularne mase. Reakcijom proizvedena voda mora se neprekidno izvoditi iz reakcijskog sustava, sama reakcija traje dugo a za razliku od polilaktida potrebne su visoke temperature (od 180 do 200 °C). Na slici 4 prikazan je životni ciklus PLA-a s postupcima njegove sinteze.¹



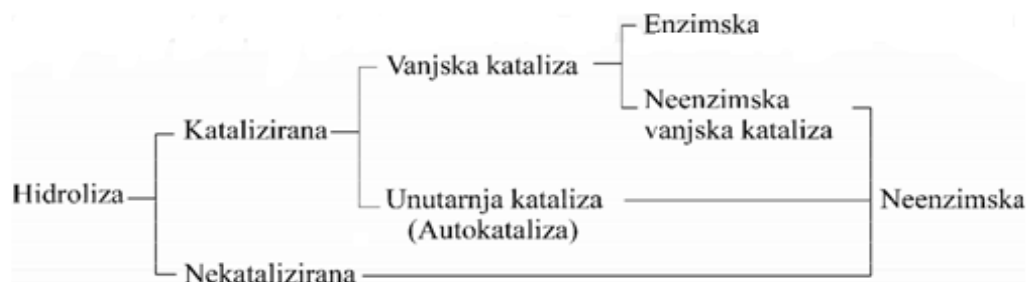
Slika 4. Životni ciklus i postupci sinteze PLA-a¹

Katalizatori ovih reakcija polimerizacije su organometalni spojevi: Lewisove kiseline i metalni alkoksidi. Katalizator koji se najčešće koristi za sintezu PLA-a je kositrov(II)-di-(etil-2-heksanoat) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$).¹

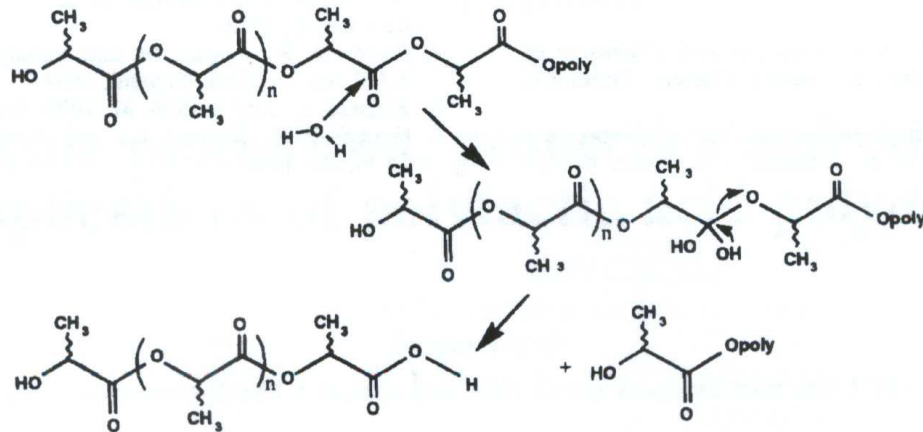
Kao i svaki drugi termoplastični polimer PLA se može prerađivati ekstruzijom, puhanjem, injekcijskim prešanjem, pređenjem vlakana itd. Poteškoće pri preradi stvara svojstvo PLA da je osjetljivo na povišenu temperaturu u prisutnosti vlage te relativno brzo smanjuje molekulnu masu u talini. Kako bi se to izbjeglo primjenjuju se različite metode kao što je miješanje polimernih enantiomera, strukturno dizajniranje i različite polimerizacijske tehnike.¹

1.2.1. Svojstva polilaktidne kiseline

Svojstvo PLA koje je od najvećeg značaja i određuje područje njegove primjene je biorazgradljivost. Većinom se u prirodi razgrađuje neenzimskom hidrolizom, ali je potvrđena i biorazgradnja. Iako je PLA velike molekulne mase netopljiv u vodi, hidrolizom esterskih skupina nastaju polimeri nižih molekulnih masa, oligomeri i monomeri koji su topljivi u vodi. Mehanizmi hidrolize PLA prikazani su na slici 5, a hidroliza esterskih veza na slici 6.



Slika 5. Mehanizmi hidrolize PLA¹



Slika 6. Hidroliza esterskih veza¹

U ljudskom tijelu PLA se hidrolizira u oligomere i monomere koji su topljivi u vodenom mediju nakon čega se polimerna masa resorbira, tj. u potpunosti nestaje. Do biorazgradnje u tlu može doći nakon što prosječna molekularna masa dostigne vrijednost oko $10\ 000\ \text{g mol}^{-1}$, tj. mikroorganizmi koji su prisutni u tlu počinju razgrađivati niskomolekulne oligomere do ugljikova dioksida i vode. Stupanj hidrolitičke razgradnje u tlu ovisi o temperaturi i vlažnosti.¹

Pri sobnoj temperaturi PLA je tvrd, krto, proziran i bezbojan termoplastičan materijal, s blagim sjajem, čija se svojstva mogu uspoređivati s polistirenom (PS).⁹ Ovisno o sadržaju L- i D-laktidne kiseline upotrijebljenih pri polimerizaciji staklišta PLA se kreće u području od 50 do $60\ ^\circ\text{C}$ a talište u području od 175 do $185\ ^\circ\text{C}$. PLA kristalizira u tri strukturna oblika: α , β i γ . Oni se razvijaju prilikom različite toplinske ili mehaničke obrade polimera a razlikuju se po konformaciji heliksa i simetriji ćelije.¹

Potpuno je topljiv u dioksanu, kloroformu, metilen-kloridu i dikloroetanoj kiselini, a u otapalima kao što su etil-benzen, tetrahidrofuran (THF), toluen i aceton je potpuno topljiv pri njihovim temperaturama vrenja. Nije topljiv u alkoholima poput metanola i etanola.³ PLA ima dobra mehanička svojstva koja uvelike ovise o molekularnoj masi, strukturi kristala i morfologiji kao i brzina biorazgradnje. Modul elastičnosti od 3000 do $4000\ \text{MPa}$ i vlačna čvrstoća od 50 do $70\ \text{MPa}$ omogućavaju PLA-u njegovu široku primjenjivost u mnogim primjenama (npr. za ambalažu hrane i pića te za razne spremnike itd.). Međutim, njegovu širu uporabu ograničava nisko produljenje prije pucanja od samo 3% .¹

Pri oplemenjivanju i praoblikovanju polimera bitno je poznavati reološka svojstva PLA. Dokazano je da se reološka svojstva PLA najbolje ispituju taljenjem polimera, a da se

pri tom ne kompromitiraju mehanička svojstva materijala. Najvažnije svojstvo koje se razmatra prilikom istraživanja reologije je stabilnost taline.⁹ Reološka mjerenja se često koriste za ispitivanje i razumijevanje interakcije PLA u višefaznim smjesama.¹

PLA ima brojne prednosti kao što su: dobivanje iz obnovljive sirovine, mogućnost hidrolize i biorazgradnje, u odnosu na druge biorazgrađive polimere ima bolju toplinsku preradljivost, mehanička svojstva PLA se mogu usporediti sa širokoprimjenjivim polimerima poput polietilena (PE), polipropilena (PP) i polistirena (PS)¹, za proizvodnju PLA troše se fosilne sirovine u količinama od 30 do 50% manje u odnosu na široko primjenjive polimere (ekonomski prihvatljiv polimer), a time se smanjuje i emisija ugljikovog dioksida od 50 do 70% , biokompatibilna je sa živim organizmima¹⁰, pridonosi poboljšanju medicinskih postupaka budući da je pogodan materijal za biomedicinsku primjenu, uporaba PLA ne utječe štetno na okoliš.¹ Također, PLA ima i neke nedostatke kao što su: krtost i loša žilavost materijala koji ograničavaju njegovu primjenu kod velikih naprezanja (vijci, ploče za fiksaciju loma itd.), otežana modifikacija na površini i u masi jer nema bočnih lanaca,⁹ hidrofobna je s kontaktnim kutom vode oko 80% zbog čega kod živućih organizama može izazvati upalne procese u kontaktu s biološkim tekućinama,¹⁰ nepovoljan materijal kod visokotemperaturnih procesa jer ima relativno nisko staklište, u uvjetima visoke vlažnosti ima nisku trajnost zbog čega se ne može koristiti u jednoj od najjačih industrija - automobilske industriji.¹

1.2.2. Primjena polilaktidne kiseline

Propusnost izradaka od PLA na pare i plinove vrlo je bitna kod primjene za ambalažu hrane, razne posude i boce.¹ Nužno je da vodena para što brže ispari uz istodobno smanjenje orošavanja ambalaže.¹¹



Slika 7. Primjena PLA za biorazgradivu ambalažu ¹²

Svoju primjenu polilaktid (PLA) još pronalazi i u medicini kod konaca, kao i kirurških implantanata zbog svoje sposobnosti da se u organizmu razgradi u mliječnu kiselinu koja je bezopasna. Primjerice kirurški vijci, igle, šipke ili mrežice jednostavno nestanu u tijelu nakon šest mjeseci do dvije godine.¹¹



Slika 8. Primjena PLA za kirurške implatante¹³

PLA se koristi i za izradu jednokratne odjeće ili pak higijenskih proizvoda. Ova skupina polimera se koristi i kao materijal tehničke primjene, zbog svoje čvrstoće. U Japanu se primjerice PLA uspješno primjenjuje kao dio komponenti računala, ili pak u Sonyjevim zvučnicima. Pored toga, Toyota Motor Corp. je prva primijenila PLA u svojim automobilima za izradu prekrivača za rezervne gume.¹¹

1.2.3. Modificiranje svojstava polilaktidne kiseline

Montmorilonit, talk, kalcijev karbonat, staklo, ugljična vlakna, liskun (tinjac) i škrob su anorganska punila koja se najčešće koriste za modifikaciju polilaktida. Svrha modificiranja je proizvesti polimerni materijal boljih svojstava od polaznih komponenti, ali mora biti i cjenovno prihvatljiv.¹ U znanstvenim krugovima se sve više pobuđuje svijest o zaštiti okoliša zbog čega su istraživanja usmjerena k tome. Uporabom recikliranim drvnih vlakana u kombinaciji s PLA poboljšavaju se mehanička i toplinska svojstava.¹⁴ Istraživanja su pokazala da vlakna kenafa poboljšavaju mehanička svojstava, ali isto tako ubrzavaju njegovu kristalizaciju jer djeluju kao nukleacijski agensi.¹⁵ Ako se PLA pomiješa s celuloznom prahom pokazuje bolja rastezna svojstava, dok su ona lošija u mješavini sa škrobom. Miješanje pulpe šećerne repe s PLA, pokazala su slična rastezna svojstava kao PP, PS i poli(etilen-tereftalat) (PET).

Jedan od nedostataka PLA je njegova krtost, a da bi se ona umanjila potrebno ga je omekšati. Osnovna uloga ojačavala je modifikacija mehaničkih svojstava. Organska ojačavala ili punila imaju sve veću prednost u odnosu na anorganske zbog niske gustoće, visoke žilavosti, prihvatljive čvrstoće, biorazgradljivosti, niske cijene i manje uporabe neobnovljivih izvora.¹ PLA je kristalasti polimer te dodatkom omekšavala uz sniženje staklišta amorfnih područja snižava se i talište kristalastih područja.¹ Ovisno o namjeni upotrebljavaju se različita omekšavala za PLA, a ovo su neka od njih: poli(etilen-glikol), poli(propilen-glikol), epoksidirani poli(propilen-glikol), esteri nezasićenih masnih kiselina, glukozo monoesteri, epoksidirano sojino ulje, acetilirano kokosovo ulje i ulje sjemenki lana, gliceroltriacetat, glicerol-tripropionat, di-(2-etilheksil)-azelat, di-(2-etilheksil)-adipat, citrati, monomeri laktida, oligomerna laktidna kiselina ili laktidna kiselina itd.¹⁶ Omekšavala imaju dvojaku ulogu, osim snižavanja staklišta i tališta utječu i na brzinu biorazgradnje polimera ali i na razgradnju njih samih. Sva omekšavala pokazala su se učinkovita u snižavanju staklišta i povećavanju prekidnog istezanja.¹ Ispitivanja mehaničkih svojstava PLA pokazala su da se dodatkom poli(etilen-glikola) i oligomera laktida povećava prekidno istezanja uz značajno sniženje staklišta, a najviša vrijednost modula elastičnosti dodatkom estera nezasićenih masnih kiselina.^{17,18} Proučavanjem termo-mehaničkih svojstava PLA-a omekšanog poli(1,3-butandiolom), dibutil-sebacatom, diacetil-lauril-glicerolom i poli(etilen-glikolom) pokazalo se da poli(etilen-glikol) najučinkovitije snižava staklišta PLA-a, ali mehanička svojstva su bolja pri primjeni ostalih omekšavala.¹⁹

U cilju dobivanja što kvalitetnijeg polimernog materijala modifikacija PLA-a se vrši dodatkom više različitih omekšavala.¹ Kompozit PLA/škrob omekšan poli(etilen-glikolom) je jedan od takvih, gdje škrob ne utječe na mehanička i toplinska svojstva PLA, ali mu snižava cijenu.²⁰ Isto tako omekšavanjem kompozita PLA/montmorilonit diglicerin-tetraacetatom s oligomerom etilen-glikolom snižava se staklišta PLA-a tako što omekšavalo omogućuje pokretljivost lanaca PLA pri čemu se povećava kristalnost PLA-a.²¹ Montmorilonitna omekšavala djeluju kao nukleacijski agensi i uzrokuju neznatno povišenje staklišta.¹ Citrati i poli(1,3-butilen-adipata) kao omekšavala kompozita PLA/čađa poboljšavaju interakciju čađe i polimera, rastezna svojstva PLA-a dok čađa ograničava migraciju omekšavala pod utjecajem topline.²²

1.3. Poli(etilen-oksidi) i poli(etilen-glikol)

Poli(etilen-oksidi) (PEO) ili poli(oksi-etilen) (POE) ili poli(etilen-glikol) (PEG) pripada skupini polimernih spojeva koji imaju najmanje jednu etersku skupinu, tj. skupini polietera, a ima molekulska formulu $C_{2n}C_{4n+2}O_{n+1}$. Za polimere molekulske mase ispod 20 000 g mol⁻¹ najčešće se upotrebljava naziv PEG, za polimere molekulske mase iznad 20 000 g mol⁻¹ PEO, a za polimere bilo koje molekulske mase POE.²³ PEO je najjednostavniji i komercijalno najvažniji polimer među polieterima. Na tržištu je dostupan u širokom rasponu molekulske mase od 20 000 do 8 000 000 g mol⁻¹.^{24,25} Ponavljana jedinica poli(etilen-oksida) je $-CH_2-CH_2-O-$. Kisikov atom u strukturi omogućava miješanje s drugim polimerima s kojima se povezuje vodikovim vezama. PEO podliježe utjecaju zraka ili kisika pri čemu dolazi do oksidacijske razgradnje koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju. Topljiv je u vodi (pri sobnoj temperaturi u svim omjerima) i u nekoliko organskih otapala (kloroform, dikloretna, benzen, toluen). Nije topljiv u dietil-eteru i heksanu.²³ Otopine polimera većih molekulske mase su vrlo viskozne već pri malim koncentracijama (manjim od 1%). Pri koncentracijama većim od 20% otopina postaje elastični gel. Duljina lanca PEO-a određuje njegova fizikalna svojstva i područje primjene.^{24,25} Primjena PEO značajna je u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, medicini te u proizvodnji papira i premaza.^{25,26,27} U medicini i farmaciji se provode istraživanja s ciljem njegove primjene za izradu tableta s kontroliranim otpuštanjem aktivne komponente lijekova.^{25,26} PEO se pokazao kao jedan od najpogodnijih čvrstih polimernih elektrolita (engl. *Solid polymer*

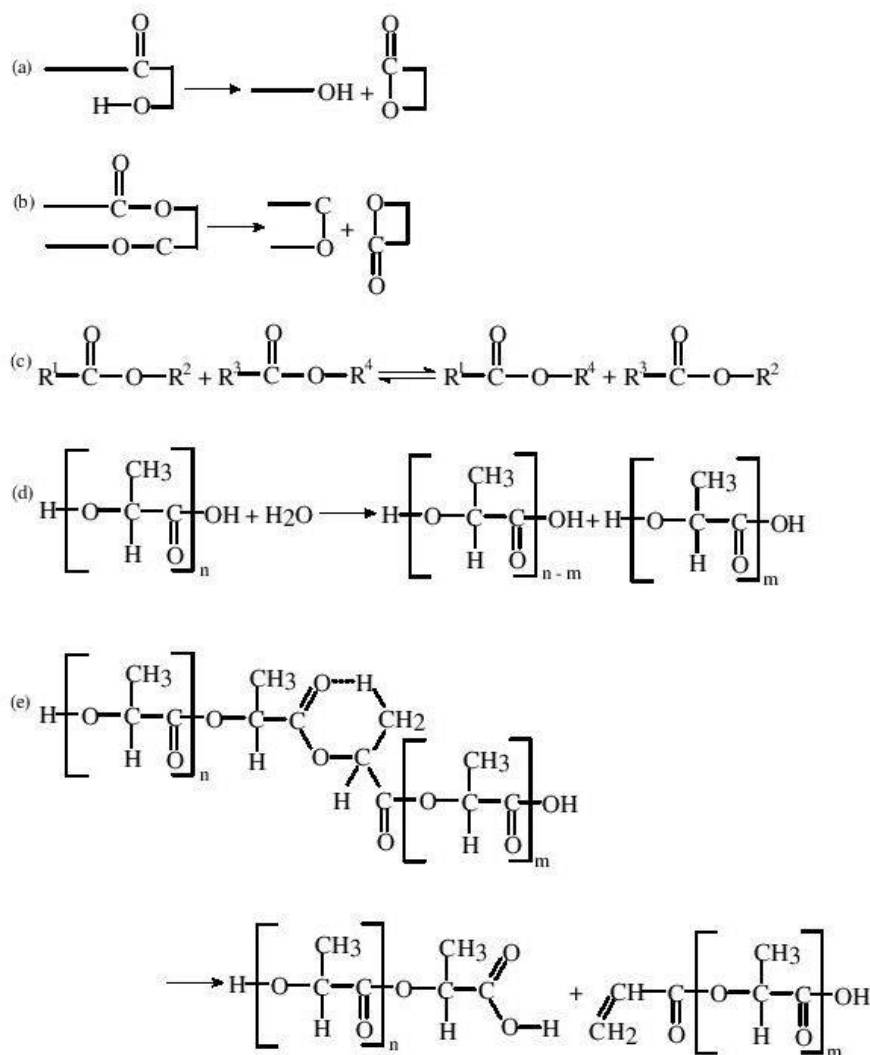
electrolytes, SPE) koji se koriste kao alternativa tekućim elektrolitima u punjivim Li-ionskim baterijama. Prednost SPE je što se može proizvoditi u većim količinama te što se ne koristi opasni kapljeviti elektrolit.²³ Najveći nedostatak upotrebe PEO kao polimernog elektrolita predstavlja njegova djelomično kristalna struktura i relativno nisko talište te niska vodljivost koja pri sobnoj temperaturi iznosi manje od 10^{-6} S cm⁻¹.²⁸ Veću vodljivost pokazuje pri temperaturama višim od temperature tališta zbog čega se istražuju mogućnosti povećanja udjela amorfne faze u kojoj se i odvija premještanje iona. Istraživanja su pokazala da se ionska vodljivost PEO-a može povećati dodatkom određenih metalnih soli te pripremom polimernih nanokompozita.²³ PEG je polimer koji je vrlo sličan PEO-u i odnosi se na oligomere i polimere molekulne mase manje od 20 000 g mol⁻¹. Osim razlike u duljini lanca, odnosno u molekularnoj masi, PEO i PEG razlikuju se i po krajnjim skupinama pa tako PEO ima metilnu skupinu, -CH₃, a PEG hidroksilnu -OH.²⁴ Ovisno o molekularnoj masi, PEG može biti kapljevina ili lako topljiva čvrsta tvar. Unatoč razlici u molekularnoj masi PEO i PEG imaju gotovo identična kemijska svojstva, a fizikalna svojstva im se razlikuju zbog utjecaja duljine lanca o čemu ovisi i područje primjene.

PEG se zbog svoje niske toksičnosti i biorazgradljivosti upotrebljava u medicini i kao pomoćna tvar u farmaceutskoj industriji.^{29,30} Dimetileter PEG-a osnovni je sastojak Selexola, otapala koje se upotrebljava tijekom spaljivanja ugljena pri provedbi kombinirano plinsko-parnoga procesa (engl. *Integrated gasification combined cycle*, IGCC) s ciljem uklanjanja CO₂ i H₂S iz otpadnih plinova. Istraživana je propusnost i selektivnost membrana izrađenih od mješavina poli(vinil-klorida) (PVC), s PEG-om različitih molekularnih masa na CO₂, CH₄, O₂ i N₂.³¹ Također, provedena su istraživanja koja pokazuju da se cijepljenjem PEG-a na površinu PVC-a mogu dobiti materijali koji su kompatibilni s ljudskim tkivom i krvlju.³²

1.4. Toplinska razgradnja polilaktidne kiseline

Vrlo je važno dobro poznavati toplinsku postojanost i procese razgradnje PLA ne samo zbog uporabe gotovih proizvoda već i zbog ekonomične preradbe te mogućeg recikliranja kao rezultata sve češćeg oblika oporabe materijala. Toplinskom razgradnjom polimer pri povišenim temperaturama podliježe kemijskim promjenama bez prisustva neke druge tvari. Kao rezultat savladavanja disocijacije energije veza dolazi

do cijepanja kemijskih veza pod utjecajem topline. Zbog slabih kovalentnih veza od kojih su građeni organski polimeri su izuzetno osjetljivi na toplinu. Produkti toplinske razgradnje PLA-a osim laktida su i značajne količine drugih hlapljivih produkata kao što su ciklički oligomeri laktidne kiseline, ugljikov dioksid, ugljikov monoksid, ketoni i acetaldehidi. Intramolekulna transesterifikacija predstavlja dominantan put toplinske razgradnje PLA. Na slici 9 prikazane su reakcije toplinske razgradnje PLA-a.¹



Slika 9. Pretpostavljene reakcije razgradnje polilaktidne kiseline: (a) intramolekulna transesterifikacija (*back-biting*); (b) intramolekulna transesterifikacija; (c) intermolekulna transesterifikacija; (d) hidroliza; (e) pirolitička eliminacija¹

1.5. Toplinska razgradnja poli(etilen-oksida)

Razgradnjom PEO-a nastaju niskomolekulski razgradni produkti: etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri (etoksi metan, etoksi etan i metoksi metan), formaldehid, etilen-oxid, voda, CO i CO₂. Ona se odvija statističkim cijepanjem polimernog lanca u jednom razgradnom stupnju, u temperaturnom području 300-400 °C i u inertoj atmosferi. PEO u strukturi sadrži kisikov atom (zbog kojeg je toplinski nestabilan) koji mu omogućava miješanje s drugim polimerima (npr. PVC-om) povezivanjem preko vodikove veze. PEO je podložan utjecaju zraka ili kisika pri čemu dolazi do oksidacijske razgradnje koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju. Molekulska masa PEO-a također utječe na brzinu razgradnje pri čemu se PEO manje molekulske mase brže razgrađuje.³³

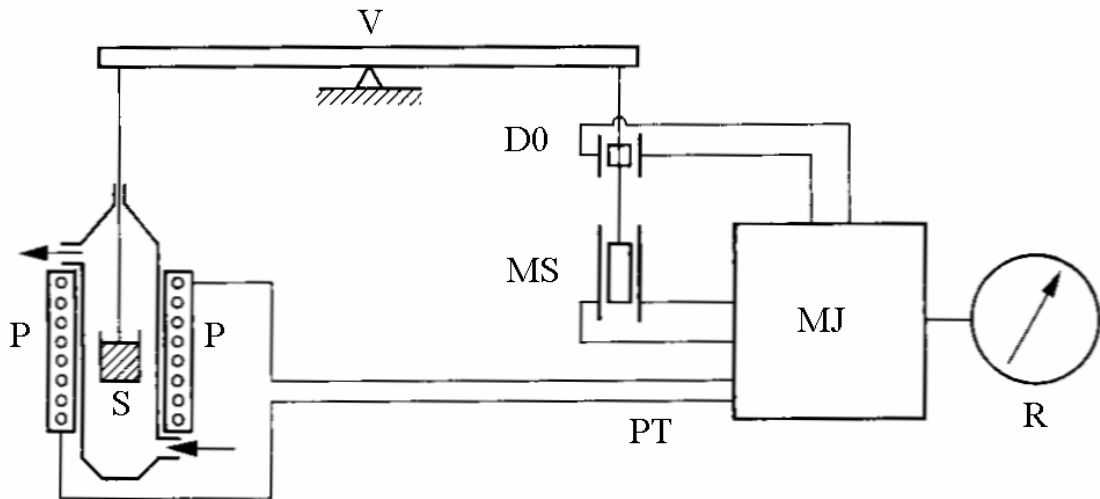
1.6 Dosadašnja istraživanja polimernih PLA/PEO (PEG) mješavina

Na mehanička svojstva PLA značajno utječe njegovo miješanje s PEO. Istraživanja pokazuju da dolazi do povećanja istezanja dok se vlačna i udarna čvrstoća smanjuju. Ti učinci najviše dolaze do izražaja pri više od 10 mas% PEO-a.³⁴ Povećanjem sadržaja PEG-a, viskoznost mješavina se smanjuje zbog porasta mobilnosti u lančanom sustavu.³⁵ Također, utvrđeno je da niska molekulska masa PEG-a omogućava povećanu mješljivost s PLA i učinkovitije smanjenje temperature staklišta (T_g). Taj učinak se povećava ne samo niskom molekulskom masom PEG-a nego i njegovim većim sadržajem.³⁷ Pri većoj koncentraciji PEG-a materijal postaje krhak zbog pojave odvajanja faza. SEM snimke mješavina PLA/PEG pokazuju da je PEG dispergirao kao kapljice u PLA matrici s jasnom granicom između faza.³⁶

Bijarimi i sur.³⁶ istraživali su svojstva ekstrudiranih PLA/PEG mješavina, te su primjenom TG analize zaključili da su PLA/PEG mješavine pokazale manji T_{onset} , manju temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje i nižu konačnu temperaturu razgradnje nego čisti PLA. Do istog zaključka došli su Ruch i sur.³⁸, koji su istraživali utjecaj prisutnosti PEG-a na toplinsku stabilnost PLA. Termogravimetrijska mjerenja pokazala su da se dodatkom PEG-a u polimernu matricu PLA-a snižava početna temperatura razgradnje i temperatura razgradnje pri 50 mas% gubitka mase u odnosu na čisti PLA. Istraživanje Husseina i sur.³⁷ također potvrđuje da PEG smanjuje toplinsku stabilnost PLA.

1.7. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom (TG) mjeri se promjena mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom (linearni temperaturni program). Osnovni dio uređaja je termovaga. Jedan krak vage na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopeč (slika 10).

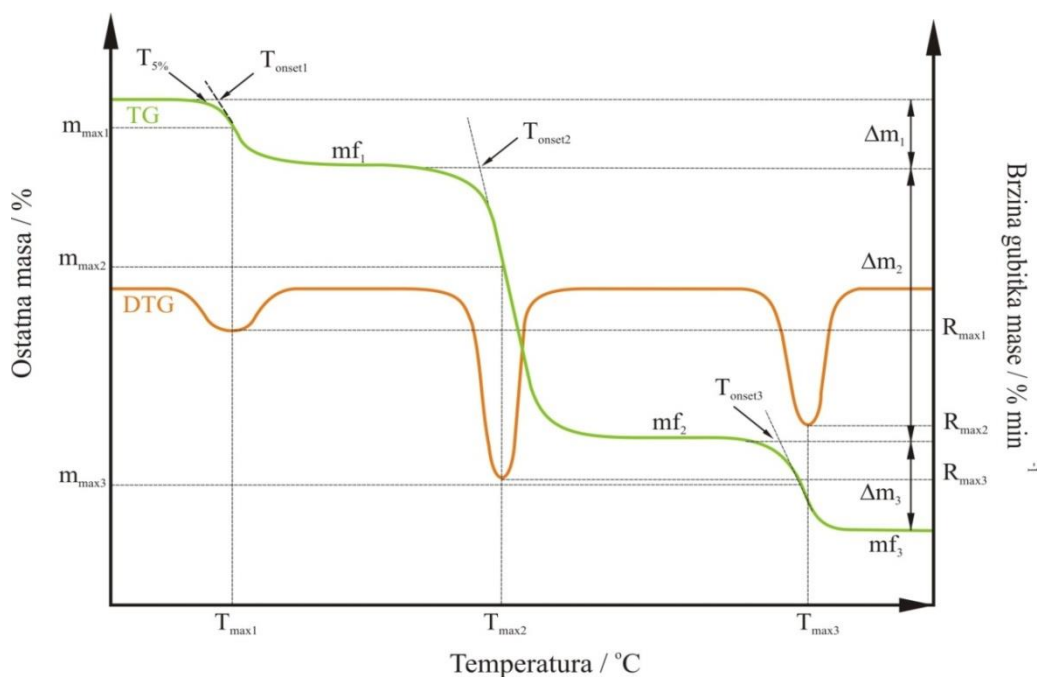


Slika 10. Shema TG uređaja: V - vaga, S - uzorak, P - peč, PT – programiranje temperature, D0 - detektor nulte točke, MS - magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ - modularna jedinica, R - registracijski uređaj.⁴⁰

Otklon vage iz ravnoteže, nastao zbog promjene mase uzorka, kompenzira se automatski pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje izravno je proporcionalna promjeni mase uzorka. Kroz termovagu protječe inertni ili reaktivni plin (N_2 , O_2 , He, Ar, zrak). Osim mjerenja promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (dinamička termogravimetrija) ili u ovisnosti o vremenu (izotermna termogravimetrija) uređaj bilježi i prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi dm/dT , odnosno po vremenu dm/dt (derivativna dinamička odnosno izotermna krivulja). Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima stalne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini zagrijavanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peč. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, primjerice sadržaj pojedine komponente u ispitnom materijalu (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal: pepeo, anorgansko punilo, itd.) ili udjel toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena.

Derivativna krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari.

Rezultat neizotermne termogravimetrijske analize je TG krivulja (slika 11, zelena krivulja) koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Deriviranjem TG krivulje dobije se derivativna termogravimetrijska krivulja (DTG) koja predstavlja brzinu gubitka mase uzorka s temperaturom (slika 11, narančasta krivulja) ili vremenom.



Slika 11. Određivanje značajki TG i DTG krivulja³³

Iz TG i DTG krivulja određuju se značajke pomoću kojih se procjenjuje toplinska stabilnost polimera:

- temperatura početka razgradnje uzorka ($T_{onset} / ^\circ C$), određuje se kao sjecište bazne linije i tangente povučene na silazni dio TG krivulje,
- temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase ($T_{5\%} / ^\circ C$),
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ($T_{max} / ^\circ C$), odgovara minimumu DTG krivulje,
- maksimalna brzina razgradnje ($R_{max} / \% \text{ min}^{-1}$),
- gubitak mase u pojedinom razgradnom stupnju ($\Delta m / \%$),

- ostatna masa na kraju procesa toplinske razgradnje ($m_f/\%$).

Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji postojanjem jednog ili više minimuma (pikova). Za polimere koji se toplinski razgrađuju u više stupnjeva navedene značajke određuju se za svaki stupanj razgradnje. Termogravimetrijska metoda omogućava praćenje fizikalnih pojava (npr. hlapljenje, sublimaciju, sorpciju) te kemijskih pojava i reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari. Karakterizacija polimera TG analizom uključuje kvantitativnu i kvalitativnu analizu polimera, mješavina polimera, polimernih smjesa i niskomolekulnih komponenata te praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa u prvom redu toplinske i termooksidacijske razgradnje.

1.8. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija

Za velik broj tehnoloških procesa u koje spada i toplinska razgradnja polimera kinetički podatci o reakcijama u čvrstom stanju od praktičnog su interesa. Mehanizam pretvorbe i brzinu pretvorbe reaktanata u produkte proučava kinetika kemijskih reakcija. Kinetička analiza provodi se iz dva razloga. Prvi je razlog određivanje ovisnosti brzine kemijske reakcije o varijablama procesa, kao što su temperatura, tlak i koncentracija. Izračunavanje brzine kemijske reakcije provodi se i radi istraživanja mehanizma kemijske reakcije. Za poznavanje mehanizma heterogenih kemijskih reakcija potrebno je poznavati sve moguće elementarne reakcije i fizičke procese te brzine kojima se isti odvijaju. Razvoj kinetičkih modela, odnosno izračunavanje brzine i kinetičkih parametara procesa ima veliko praktično značenje, osobito za određivanje stabilnosti materijala u uvjetima preradbe i primjene, kao i za predviđanje korisnog vijeka trajanja proizvoda. Kinetički model mora se eksperimentalno potvrditi ili odbaciti testiranjem s eksperimentalnim rezultatima, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava kriterije točnosti.³³

1.8.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera

Svrha kinetičke analize je potpuno kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Toplinska razgradnja polimera i polimernih mješavina u većini slučajeva predstavlja složen, odnosno heterogeni proces sastavljen od niza paralelnih i/ili slijednih elementarnih stupnjeva, aktiviran vanjskim djelovanjem toplinske energije. Primjenom termoanalitičkih metoda kao što su termogravimetrijska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija i diferencijalna toplinska analiza (DTA) dobivaju se eksperimentalni podatci potrebni za kinetičku analizu toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija.⁴¹ Kako ove metode ne detektiraju elementarne reakcije i njihov slijed već samo ukupnu promjenu promatranog fizičkog svojstva one ne daju nikakve informacije o mehanizmu kemijske reakcije. Iz tog razloga često se koriste u kombinaciji s FT-IR-om, plinskom kromatografijom (GC) i masenom spektroskopijom (MS) za analizu plinovitih produkata reakcije ili rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i FT-IR-om za analizu čvrstih produkata reakcije.

Kinetička analiza eksperimentalnih podataka provodi se kinetičkom jednačinom za reakcije u jednom stupnju:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

gdje je r brzina kemijske reakcije (min^{-1}), $k(T)$ konstanta brzine reakcije (min^{-1}), $f(\alpha)$ kinetički model, T temperatura (K), t vrijeme (min), α konverzija.

Za TG mjerenja konverzija se definira kao omjer gubitaka mase u bilo kojem trenutku i ukupnog gubitka mase za dani stupanj razgradnog procesa:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

gdje je m trenutna masa uzorka, m_0 početna masa uzorka i m_f konačna masa uzorka. Za konstantu brzine reakcije pretpostavlja se da slijedi Arrheniusovu ovisnost:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

gdje je A preeksponencijalni faktor (min^{-1}), E aktivacijska energija (J mol^{-1}) i R opća plinska konstanta ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$). Uvrštavanjem jednadžbe (3) u jednadžbu (1) dobije se opća kinetička jednadžba:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

Ukupan proces se može opisati ovom jednadžbom i njena primjena pretpostavlja da izračunate vrijednosti E , A i $f(\alpha)$, tzv. "kinetički triplet", mogu opisati ukupan tijek procesa bez obzira na njegovu složenost.⁴²

1.8.2. Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrijske analize

Dinamička TG analiza provodi se konstantnom brzinom zagrijavanja $\beta = dT/dt$, pri čemu opća kinetička jednadžba (4) poprima oblik:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

U integriranom obliku ova jednadžba ima oblik:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

Za određivanje kinetičkih parametara iz eksperimentalnih podataka, postoji veliki broj metoda koje mogu biti diferencijalne i integralne. Najčešći pristup određivanju

kinetičkih parametara iz TG podataka temelji se na podešavanju unaprijed pretpostavljenih teorijskih kinetičkih modela eksperimentalnim podacima (engl. *model-fitting*).²⁹ Najčešće primjenjivani kinetički modeli za reakcije u čvrstom stanju i njihovi integralni oblici prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Kinetički modeli koji se najčešće koriste za reakcije u čvrstom stanju⁴²

Mehanizam	Oznaka	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Red reakcije	Fn^a	$(1-\alpha)^n$	$-\ln(1-\alpha)$, za $n = 1$ $(1-(1-\alpha)^{-(n+1)})/(-n+1)$, za $n \neq 1$
Statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)	Am^b ($0,5 \leq m \leq 4$)	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(1-1/m)}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/m}$
Reakcija na granici faza (cilindrična simetrija)	$R2$	$(1-\alpha)^{1/3}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
Reakcija na granici faza (sferična simetrija)	$R3$	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
Jednodimenzijaska difuzija	$D1$	$1/2\alpha$	α^2
Dvodimenzijaska difuzija	$D2$	$1/[- \ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
Trodimenzijaska difuzija (Jander)	$D3$	$(3(1-\alpha)^{2/3})/(2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Trodimenzijaska difuzija (Ginstling-Brounshtein)	$D4$	$3/(2[(1-\alpha)^{-1/3}-1])$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Zakon potencija	Pz^c	$z\alpha^{(1-1/z)}$	$\alpha^{1/z}$

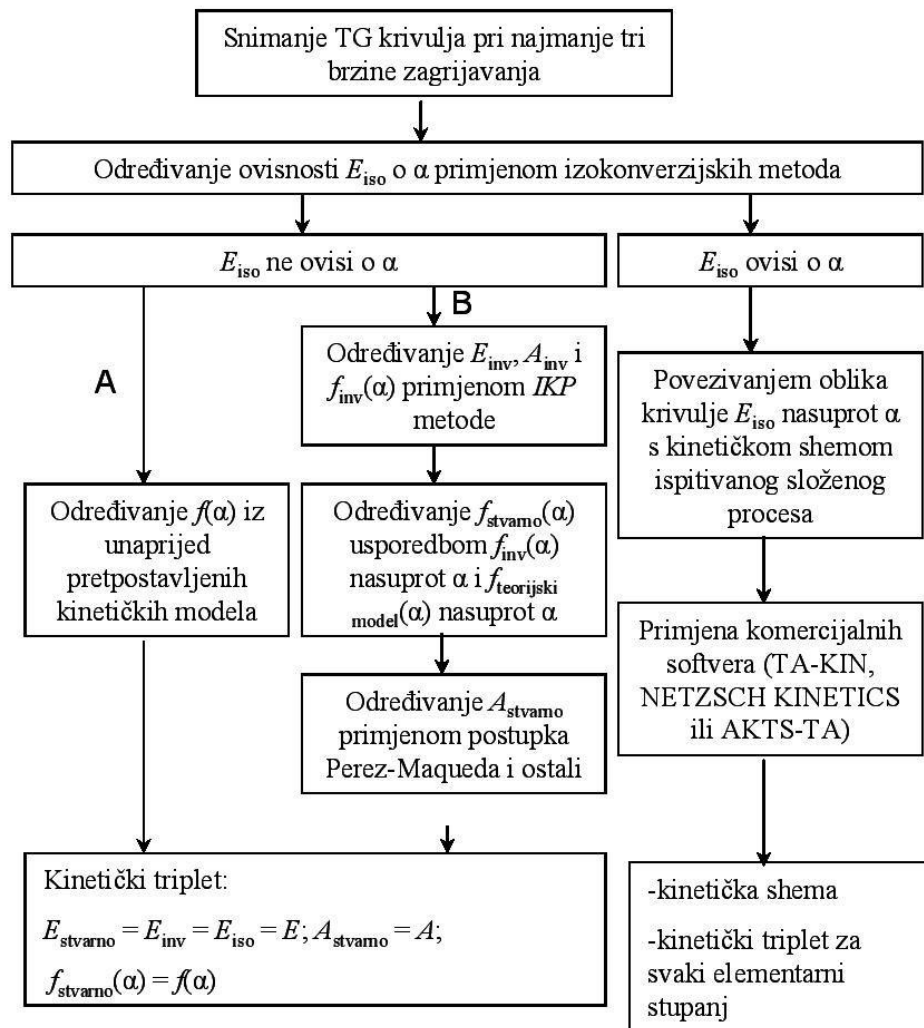
^a $n = 1/2$ odgovara reakciji na granici faza (R2), $n = 2/3$ reakciji na granici faza (R3); $n = 1$ odgovara Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu kada je $m = 1$.

^b m je cijeli broj (1, 2, 3 i 4) kada je rast nukleusa proporcionalan graničnoj fazi, ali može imati i vrijednosti 0,5, 1,5 i 2,5 ako difuzija kontrolira rast nukleusa.

^c $z = 2/3, 2, 3$ ili 4.

Izračunavanje kinetičkih parametara iz samo jedne eksperimentalne α - T krivulje nije pouzdano budući da je dokazano da gotovo svaki pretpostavljeni $f(\alpha)$ može zadovoljavajuće opisati eksperimentalne podatke na osnovi drastičnih promjena vrijednosti E i A , koje u stvari kompenziraju razliku između stvarnog i pretpostavljenog

kinetičkog modela. Primjena ovakvog pristupa rezultira prosječnim vrijednostima E i A i ne ukazuje na složenost i moguće promjene u mehanizmu i kinetici procesa promjenom T i α . Konačno, postoji mogućnost da se među pretpostavljenim modelima ne nalazi stvarni $f(\alpha)$. Stoga ovaj pristup i metode izračunavanja koje ga koriste rezultiraju vrlo nepouzdanim vrijednostima kinetičkih parametara što predstavlja temelj nepovjerenja u metode dinamičke kinetike.



Slika 12. Opći algoritam za određivanje kinetičkih parametara iz dinamičkih TG podataka⁴¹

Kinetički parametri mogu se pouzdano izračunati bez pretpostavljanja kinetičkog modela i to na osnovi nekoliko eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja. Budrugač⁴³ je predložio opći algoritam za izračunavanje kinetičkih parametara iz dinamičkih podataka prikazan na slici 12.

Budući da su kinetički parametri međusobno povezani, vrlo je bitno započeti kinetičku analizu određivanjem jednog parametra s visokom točnošću, a to je E .⁴⁴ Stoga se primjenjuju izokonverzijske metode koje ne zahtijevaju poznavanje $f(\alpha)$, ali zahtijevaju snimanje TG krivulja pri različitim brzinama zagrijavanja (*model-free* metoda). Izokonverzijske metode omogućavaju i određivanje funkcijske ovisnosti E o α , te se smatraju najpouzdanijim kriterijem utvrđivanja kompleksnosti procesa.

1.8.2.1. Izokonverzijske metode kinetičke analize

Izokonverzijske metode kinetičke analize mogu biti linearne i nelinearne. Kod linearnih metoda energija aktivacije određuje se iz nagiba pravca, dok se u nelinearnim metodama energija aktivacije određuje iz specifičnih minimalnih uvjeta. Obje metode dokazano dovode do sličnih rezultata. Dvije najpoznatije izokonverzijske linearne metode jesu Flynn-Wall-Ozawa⁴⁵ (linearna integralna konverzijska metoda) i Friedmanova⁴⁶ (linearna diferencijalna konverzijska metoda).

Flynn-Wall-Ozawa metoda temelji se na jednadžbi:

$$\log\beta = \log \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2,315 - 0,4567 \frac{E}{RT} \quad (7)$$

Friedmanova metoda zasniva se na jednadžbi:

$$\ln \left[\beta \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

Crtanjem ovisnosti $\log \beta$ odnosno $\ln[\beta d\alpha/dT]$ nasuprot $1/T$ za svaki $\alpha = \text{konst.}$ i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

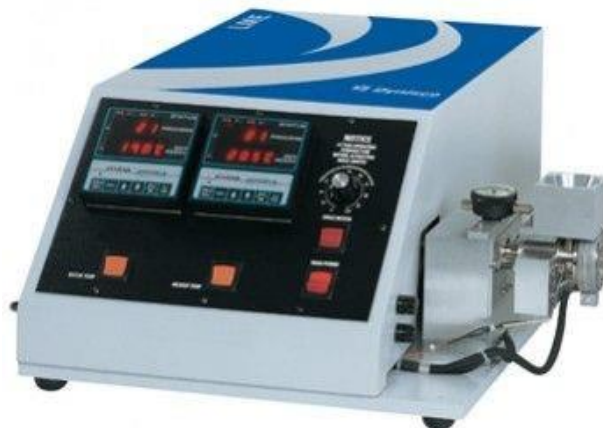
2.1. Materijali

Za pripremu uzoraka, tj. PLA/PEO mješavina korišteni su:

- ✓ polilaktidna kiselina, PLA u granulama (Nature Works Ingeo TM 3100HP, Resinex Croatia d.o.o., Hrvatska)
- ✓ poli(etilen oksid), PEO (Sigma-Aldrich, SAD), bijeli prah molekulne mase $100\,000\text{ g mol}^{-1}$.

2.2. Priprava mješavina

Priprava uzorka PLA vlakna i PLA/PEO mješavina provedena je ekstruzijom laboratorijskim jednopužnim ekstruderom DYNISCO LME 230 (QUALITEST, North America), prikazan na slici 13.



Slika 13. Jednopužni laboratorijski ekstruder DYNISCO LME 230

Zadane su temperatura rotora i temperatura glave ekstrudera koje iznose 175 °C i frekvencija okretaja od 120 okr. min^{-1} .

2.3. Priprava vlakana polilaktidne kiseline

Prethodnim istraživanjima⁴⁷ problem su predstavljale granule u pripravi mješavina na laboratorijskom ekstruderu DYNISCO LME 230. Zbog velikih razlika u veličini čestica PLA i PEO došlo bi do razdvajanja u dobavnom lijevku ekstrudera. Tako dobiveni uzorci nisu homogeni. Stoga je bilo potrebno naći novo rješenje da se granule PLA rastale u ekstruderu te se izvlače u obliku tankih niti. Vlakna se potom usitnjavaju škarama na što manje dijelove te kako bi dobili što manju veličinu čestica usitnjavaju mlincem za kavu. Fino samljevena vlakna PLA sadržavaju čestice različitih veličina, a za pripravu uzoraka upotrijebljene su najfinije čestice koje su odvojene prosijavanjem.

47



Slika 14. Granule, vlakna, prah PLA-a

2.4. Priprava uzoraka

Pripravljene su uzorci PLA/PEO mješavina sastava prikazanih u tablici 2. Homogenizacija samljevenih vlakana PLA i praha PEO provedena je u ahatnom tarioniku kako bi se dobila što homogenija smjesa, a uzorci su pripremljeni na laboratorijskom ekstruderu DYNISCO. Pripravljena smjesa sirovina kontinuirano se dodaje u lijevak ekstrudera i dalje potiskuje u cilindar drvenim štapićem da ne dođe do zagušenja ekstrudera.

Tablica 2. Sastav uzoraka PLA/PEO mješavina:

Oznaka mješavine PLA/PEO	Sastav				
	PLA / mas. %	PEO / mas. %	PLA / G	PEO / g	Ukupno / G
100/0	100	0	50	0	50g
80/20	80	20	40	10	
60/40	60	40	30	20	
50/50	50	50	25	25	
40/60	40	60	20	30	
20/80	20	80	10	40	
0/100	0	100	0	50	

Ovaj korak je izuzetno važan jer se nastoji spriječiti odvajanje usitnjenih vlakana PLA od praha PEO-a. Vijak potiskuje smjesu prema glavi ekstrudera. Smjesa se stlačuje i tali. Do taljenja dolazi zbog topline stvorene mehaničkim okretanjem vijka i zagrijavanjem grijačima.

2.5. Termogravimetrijska analiza PLA/PEO mješavina

Toplinska razgradnja polimernih mješavina provedena je termogravimetrom Pyris 1 TGA (PerkinElmer, SAD) (slika 15) u struji dušika ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) u dinamičkim uvjetima. Masa uzoraka bila je ($10 \pm 0,5$) mg. Dinamička TG analiza provedena je u temperaturnom području ($50\text{-}550$) °C pri tri brzine zagrijavanja ($5, 10$ i 20 °C min^{-1}).

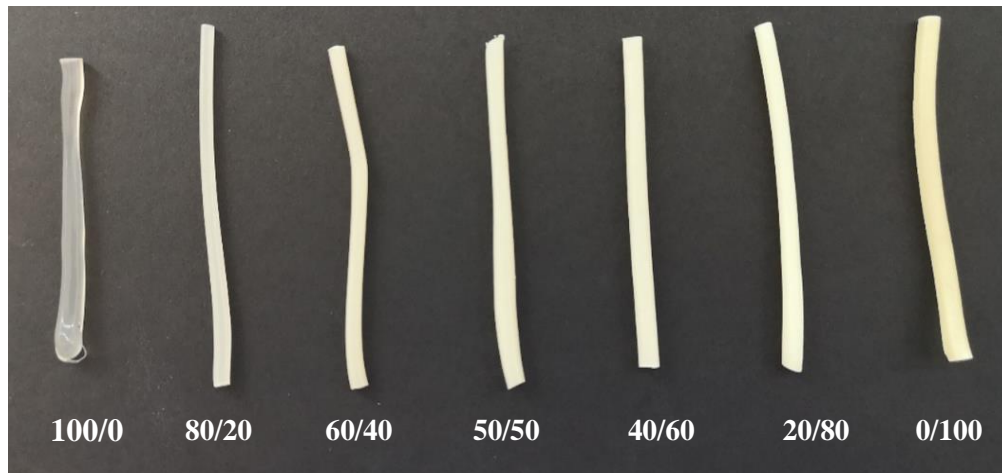


Slika 15. Termogravimetar Pyris 1 TGA

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Priprema mješavina

Uzorci PLA/PEO mješavina različitih sastava pripremljeni na laboratorijskom ekstruderu prikazani su na slici 16.

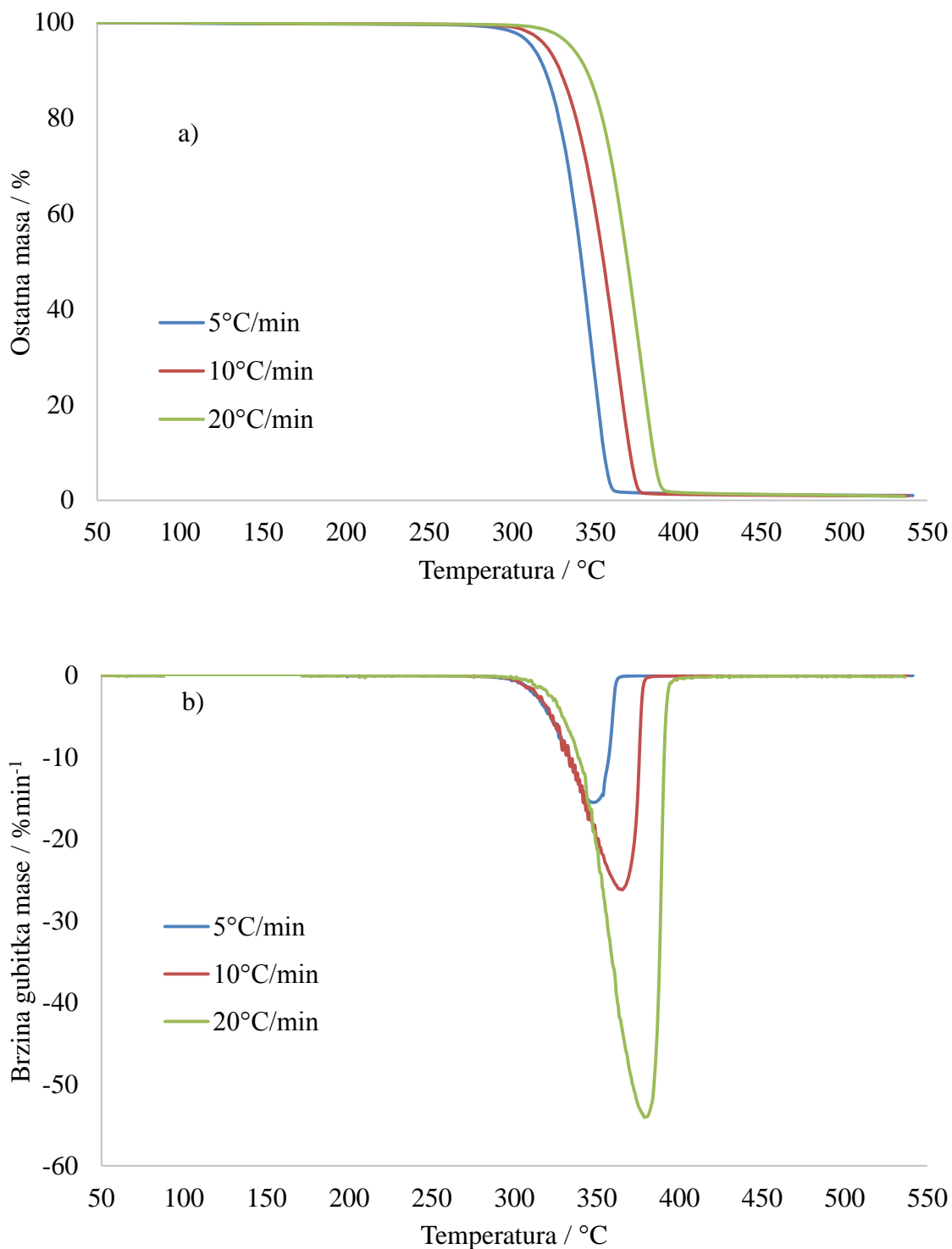


Slika 16. Uzorci polimerne PLA/PEO mješavine

Kako bi pripremili mješavine potrebno je granule PLA ekstrudirati u obliku vlakana te ih usitniti i ponovno ekstrudirati u obliku ekstrudata prikazanih na slici 21. Kao što se može vidjeti na slici uzorak čistog PLA je skoro u potpunosti proziran te ne podliježe toplinskoj razgradnji tijekom ponovnog zagrijavanja. Povećavanjem udjela PEO-a u mješavinama uzorci postaju žućkasti, dok je čisti PEO nakon hlađenja bijelo žućkaste boje. Temeljem vizualnog uvida u ekstrudirane uzorke PLA/PEO mješavina može se zaključiti kako tijekom ekstrudiranja nije došlo do značajne toplinske razgradnje uzoraka.

3.2 Termogravimetrijska analiza

TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje čistih polimera i njihovih mješavina različitog sastava snimljene u struji dušika prikazane su na slikama 17-23. Poradi pouzdanijeg određivanja energije aktivacije dinamička TG razgradnja istraživanih mješavina provedena je pri tri različite brzine zagrijavanja (5, 10 i 20 °C min⁻¹), a karakteristične temperature i odgovarajuće značajke procesa razgradnje dane su u tablicama 3-5.



Slika 17. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PLA/PEO 100/0 mješavine

Dinamička toplinska razgradnja čistog PLA u dušiku odvija se u temperaturnom području od 300 °C do 400 °C kroz jedan razgradni stupanj što se očituje pojavom jednog pika na odgovarajućoj DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja (slika 17).

Tijekom toplinske razgradnje PLA opisane u literaturi¹ odvija se niz kemijskih reakcija i procesa kao što su: intramolekulna transesterifikacija (*back-biting*), intramolekulna transesterifikacija, intermolekulna transesterifikacija, hidroliza, pirolitička eliminacija.¹ Pielichowski i sur. proučavali su toplinsku razgradnju PLA, te su zaključili da kao osnovni produkti razgradnje PLA-a nastaju oligomeri, laktid, acetaldehid, ugljikov monoksid, ugljikov dioksid i keten.^{48,49}

Tablica 3. Karakteristične značajke procesa dinamičke TG razgradnje PLA/PEO mješavina pri brzini zagrijavanja od 5 °C min⁻¹.

PLA/PEO	T _{5%} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (%min ⁻¹)	m _f (%)	Δm (%)
<i>1. stupanj razgradnje</i>						
100/0	312	325	348	15,5	1,0	99,0
80/20	288	310	337	12,5	20,1	79,9
60/40	267	282	320	5,7	39,3	60,7
50/50	259	271	326	4,2	47,5	52,5
40/60	247	237	325	2,2	58,0	42,0
20/80	239	216	263	1,2	79,3	20,7
0/100	359	369	391	13,8	4,3	95,7
<i>2. stupanj razgradnje</i>						
100/0	-	-	-	-	-	-
80/20	-	377	390	2,9	1,6	18,5
60/40	-	375	392	5,8	2,0	37,3
50/50	-	375	392	6,9	2,3	45,3
40/60	-	374	392	8,3	2,6	55,3
20/80	-	372	391	11,4	3,4	75,9
0/100	-	-	-	-	-	-

Karakteristične značajke procesa dinamičke razgradnje čistog PLA-a za sve brzine zagrijavanja određene su i prikazane u tablicama 3-5. Vrijednosti temperature pri kojoj PLA izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), temperature početka razgradnje (T_{onset}) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) pri brzini zagrijavanja 5 °C min⁻¹ iznose 312 °C, 325 °C i 348 °C. Porastom brzine zagrijavanja odgovarajuće temperature ($T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max}) pomiču se prema višim vrijednostima.

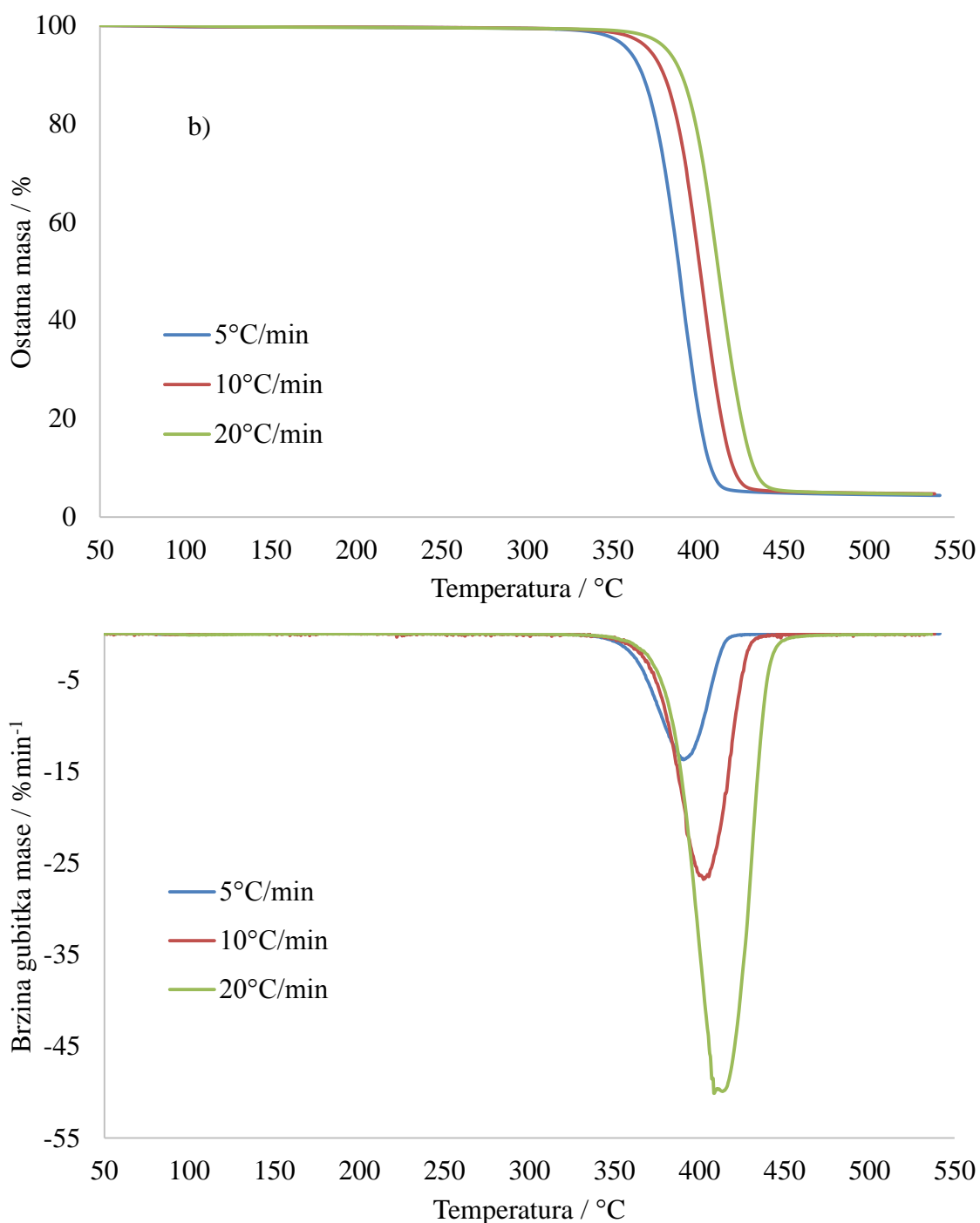
Tablica 4. Karakteristične značajke procesa dinamičke TG razgradnje PLA/PEO mješavina pri brzini zagrijavanja od 10 °C min⁻¹.

PLA/PEO	T _{5%} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (%min ⁻¹)	m _f (%)	Δm (%)
<i>1. stupanj razgradnje</i>						
100/0	321	335	365	26,3	0,9	99,1
80/20	301	329	355	24,1	18,4	81,6
60/40	281	296	341	10,2	39,3	60,7
50/50	279	293	344	8,6	47,0	53,0
40/60	268	275	340	5,3	58,7	41,3
20/80	261	240	284	2,2	80,7	19,3
0/100	371	382	403	26,8	4,7	95,3
<i>2. stupanj razgradnje</i>						
100/0	-	-	-	-	-	-
80/20	-	389	400	4,8	1,1	17,2
60/40	-	390	405	11,0	2,4	37,0
50/50	-	389	406	13,1	2,6	44,4
40/60	-	389	407	16,2	3,1	55,5
20/80	-	385	403	22,2	3,9	76,9
0/100	-	-	-	-	-	-

Tablica 5. Karakteristične značajke procesa dinamičke TG razgradnje PLA/PEO mješavina pri brzini zagrijavanja od 20 °C min⁻¹.

PLA/PEO	T _{5%} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (%min ⁻¹)	m _f (%)	Δm (%)
<i>1. stupanj razgradnje</i>						
100/0	335	351	380	54,0	0,7	99,3
80/20	319	343	370	46,7	19,6	80,4
60/40	302	319	359	23,2	40,2	59,8
50/50	295	311	360	19,0	46,3	53,7
40/60	285	303	359	11,4	60,2	39,8
20/80	277	258	297	4,8	84,2	15,8
0/100	382	392	414	49,9	4,6	95,4
<i>2. stupanj razgradnje</i>						
100/0	-	-	-	-	-	-
80/20	-	404	418	10,9	1,7	17,9
60/40	-	401	418	21,5	2,4	37,8
50/50	-	399	416	24,8	2,4	43,9
40/60	-	400	416	32,5	3,1	57,1
20/80	-	394	414	42,8	3,7	80,5
0/100	-	-	-	-	-	-

Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{\max}), ostatne mase (m_f) i gubitka mase (Δm) dinamičke razgradnje čistog PLA-a pri brzini zagrijavanja $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ iznose $15,5\% \text{ min}^{-1}$, 1% i 99% . Može se zaključiti da se toplinska razgradnja PLA u dušiku odvija praktički bez ostatka. Porastom brzine zagrijavanja povećavaju se vrijednosti značajke R_{\max} , dok vrijednosti značajki m_f i Δm ostaju uglavnom nepromijenjene.

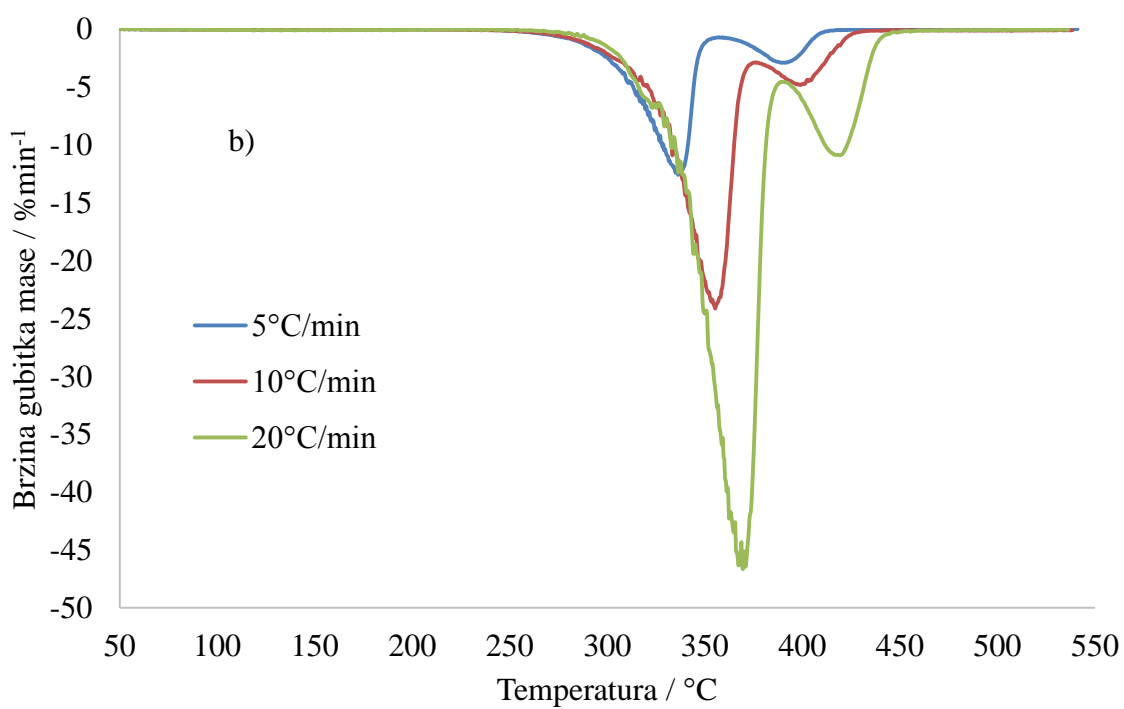
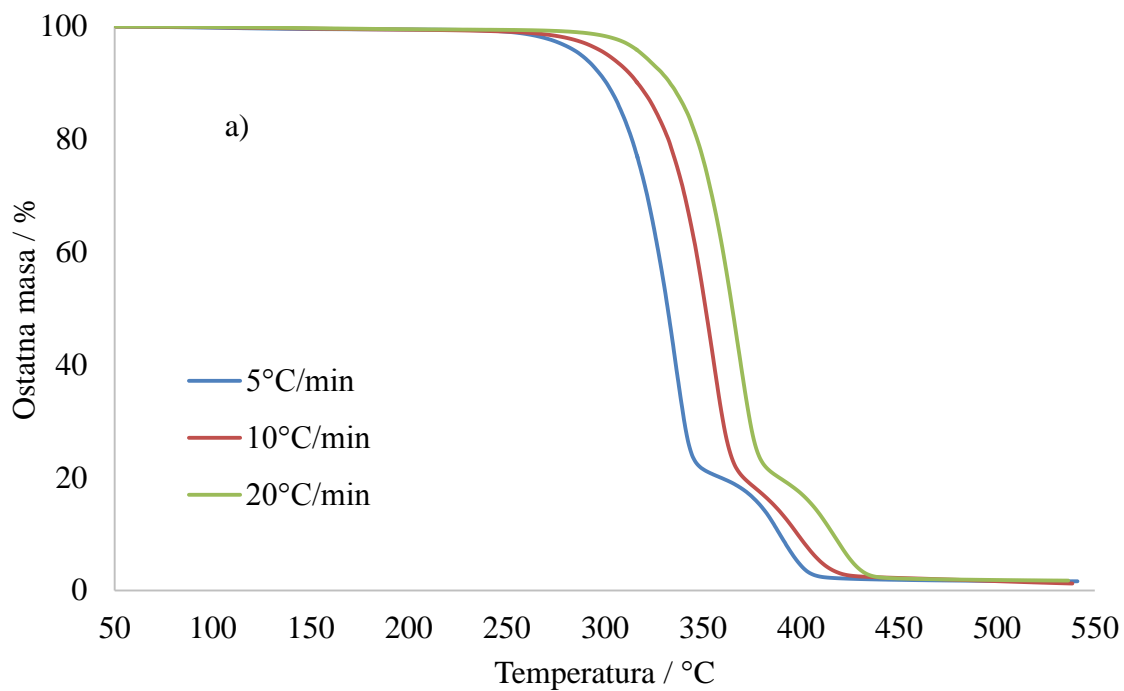


Slika 18. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PLA/PEO 0/100 mješavine

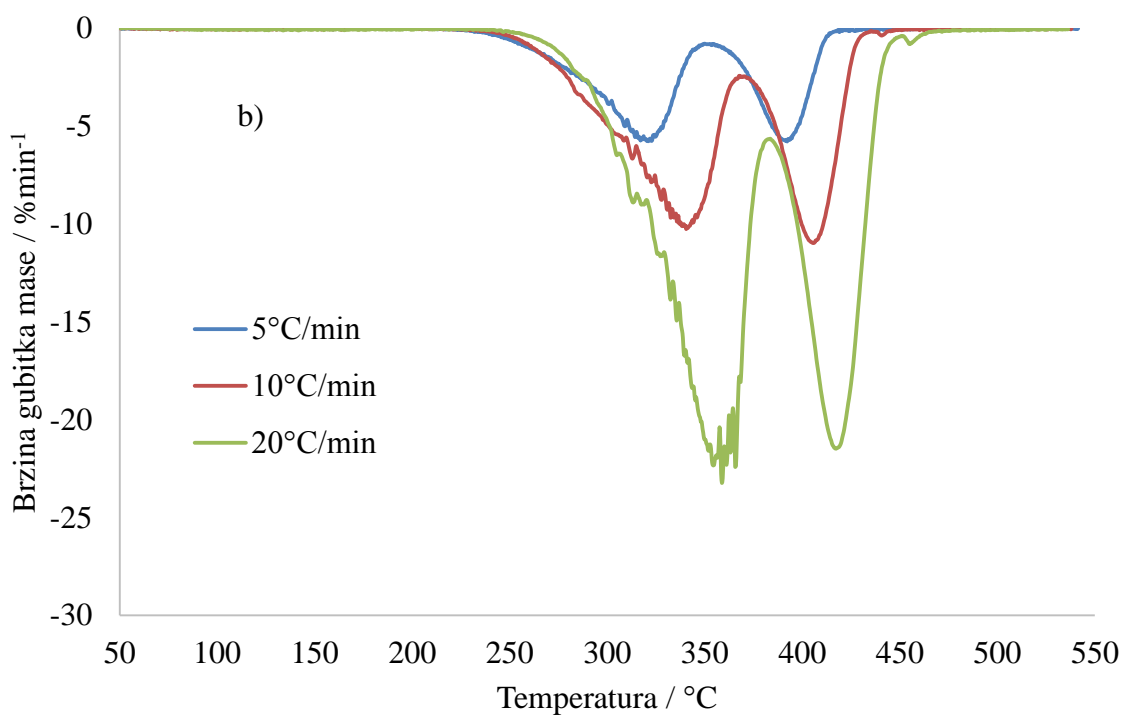
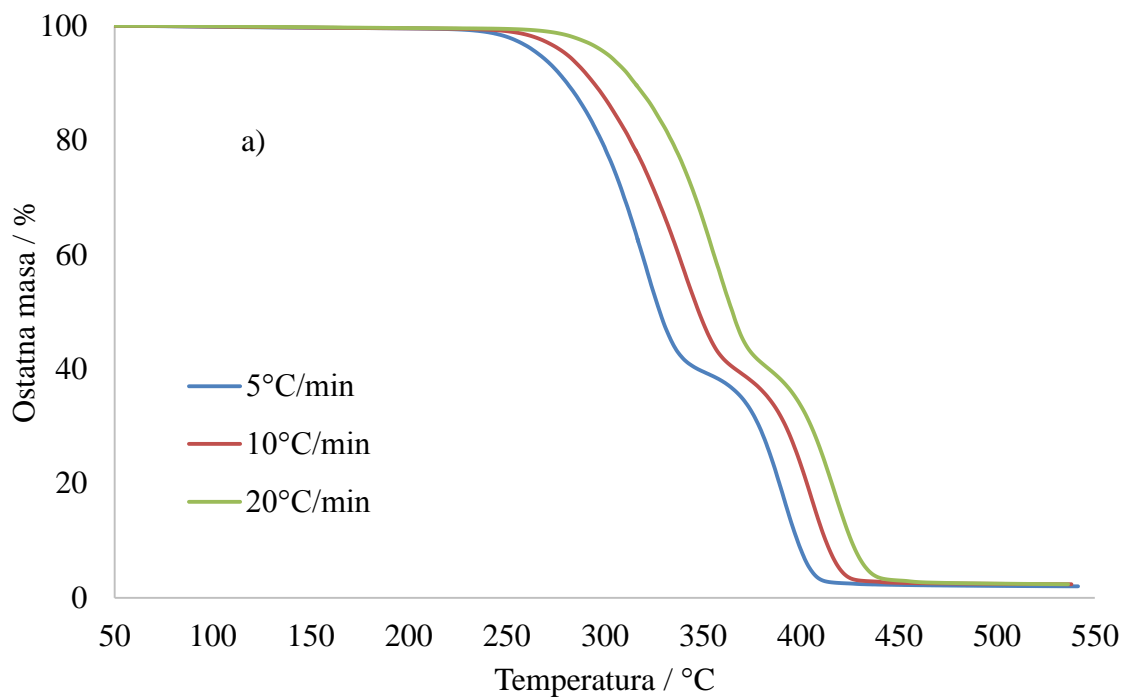
PEO se kao i PLA razgrađuje u jednom stupnju razgradnje u temperaturnom području 350-450 °C, što se očituje pojavom jednog pika na odgovarajućoj DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja, slika 18. Razgradnja PEO-a opisana u literaturi²⁶ odvija se statističkim cijepanjem polimernog lanca pri čemu nastaju niskomolekulski razgradni produkti etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri (etoksi metan, etoksi etan i metoksi metan), formaldehid, etilen-oksid, voda, CO i CO₂. Karakteristične značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje čistog PEO-a u dušiku za sve brzine zagrijavanja određene su iz odgovarajućih TG/DTG krivulja i prikazane u tablicama 3-5. Vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max} pri brzini zagrijavanja 5 °C min⁻¹ iznose 359 °C, 369 °C i 391 °C. Također, kao i u slučaju PLA, porastom brzine zagrijavanja vrijednosti odgovarajućih temperatura ($T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max}) pomiču se prema višim temperaturama. Usporedbom odgovarajućih temperatura procesa dinamičke TG razgradnje čistih polimera (tablice 3-5) može se zaključiti da se toplinska razgradnja PEO-a odvija u višem temperaturnom području, odnosno da je PEO toplinski stabilniji u odnosu na PLA. Vrijednosti ostalih značajki procesa dinamičke TG razgradnje čistog PEO-a u dušiku R_{max} , m_f i Δm pri brzini zagrijavanja 5 °C min⁻¹ iznose 13,8 % min⁻¹, 4,3% i 95,7%. Kao i u slučaju PLA, porastom brzine zagrijavanja vrijednosti značajke R_{max} povećavaju se, dok vrijednosti značajki m_f i Δm ostaju nepromijenjene.

Usporedbom vrijednosti navedenih značajki čistih polimera može se zaključiti da se u području najvećeg gubitka mase (350 – 450 °C) PEO razgrađuje manjom brzinom pri čemu nakon razgradnje pokazuje veću vrijednost ostatne mase u odnosu na PLA (0,7 – 1,0%).

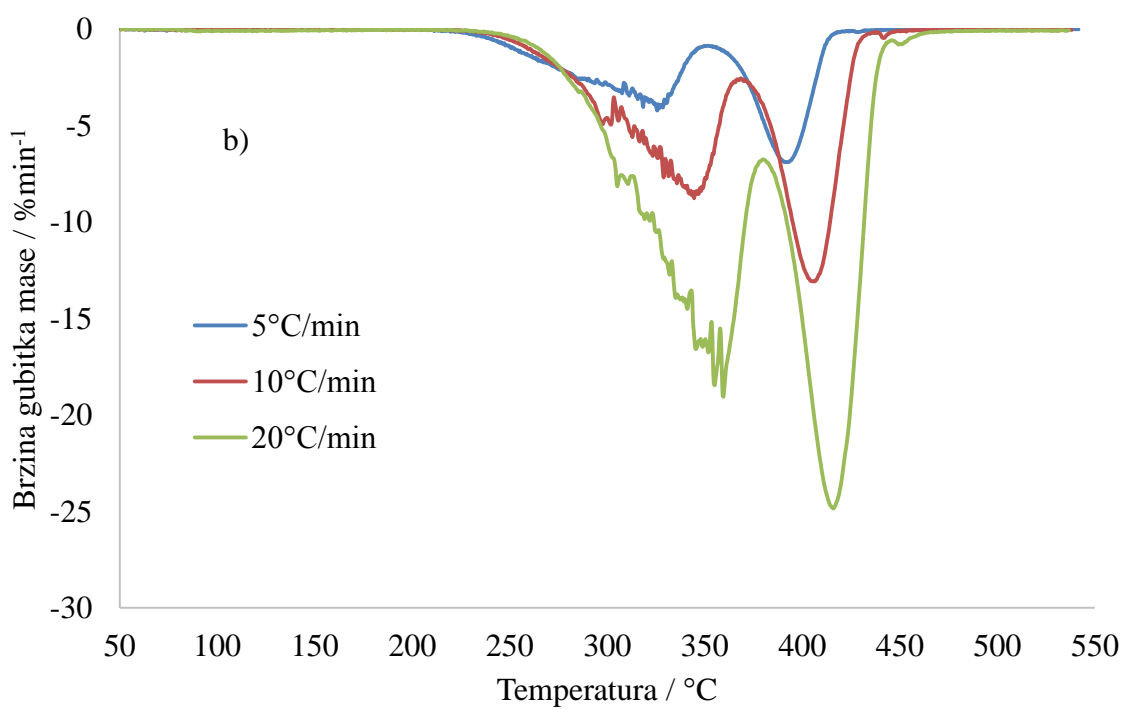
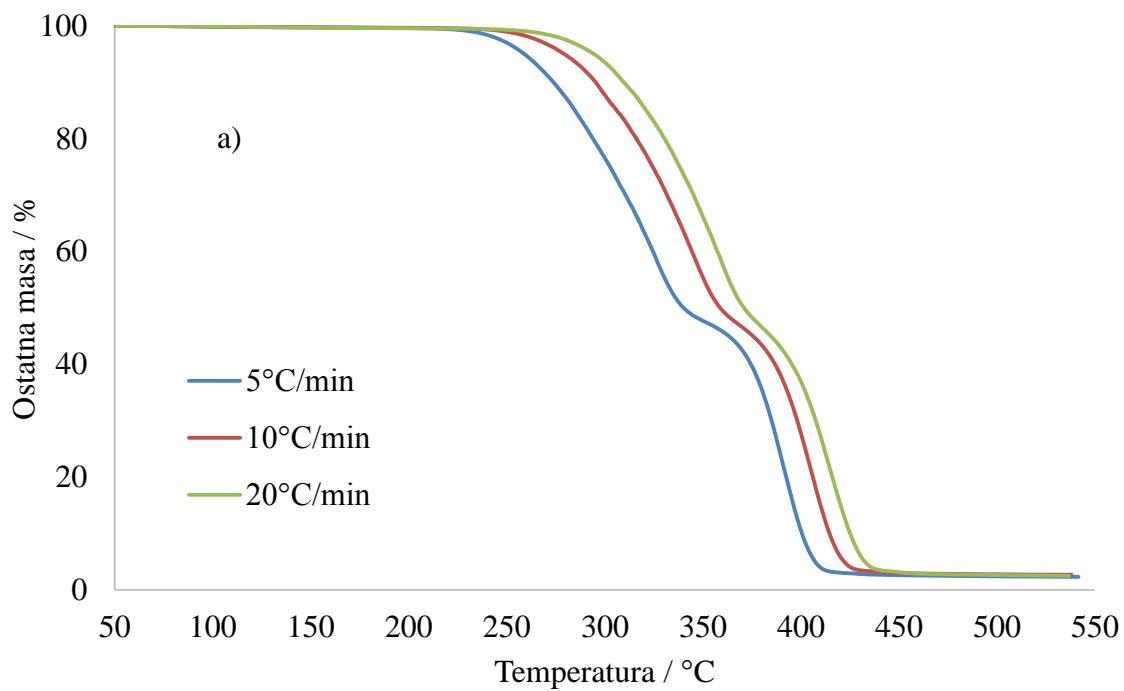
Dinamička TG razgradnja PLA/PEO mješavina ostalih sastava odvija se kroz dva razgradna stupnja, što se očituje pojavom dvaju pikova na odgovarajućim DTG krivuljama pri svim brzinama zagrijavanja, slike 19-23. Karakteristične značajke procesa dinamičke TG razgradnje PLA/PEO mješavina za sve brzine zagrijavanja određene su za prvi i drugi razgradni stupanj, te su prikazane u tablicama 3-5.



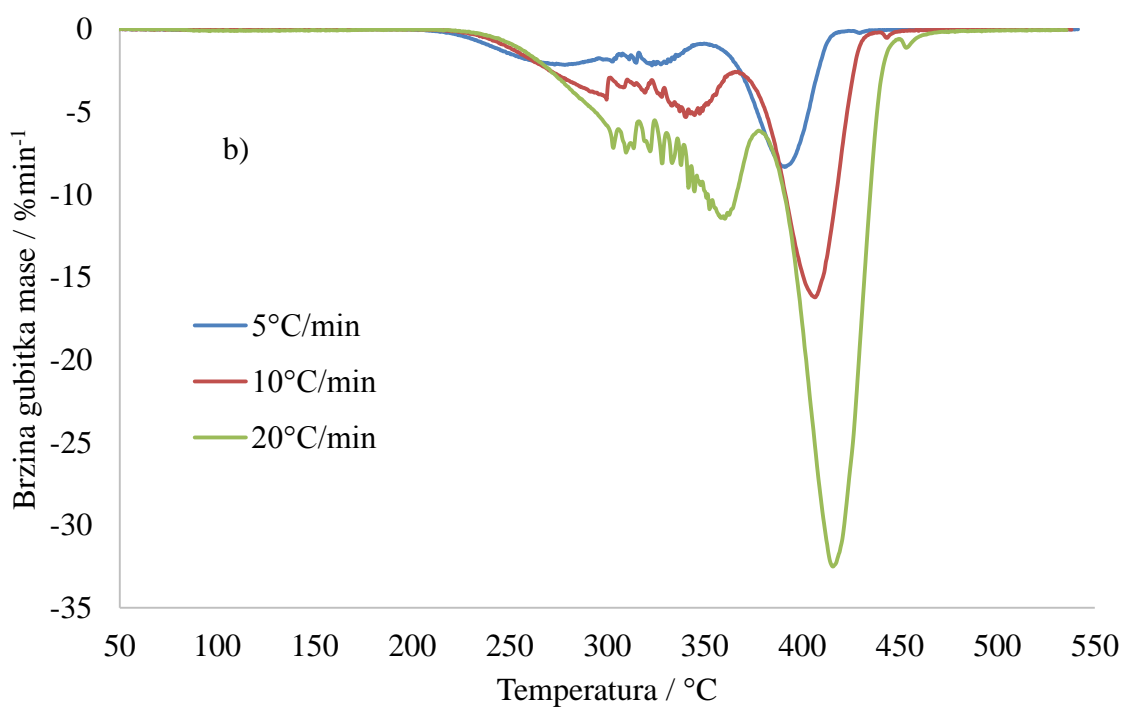
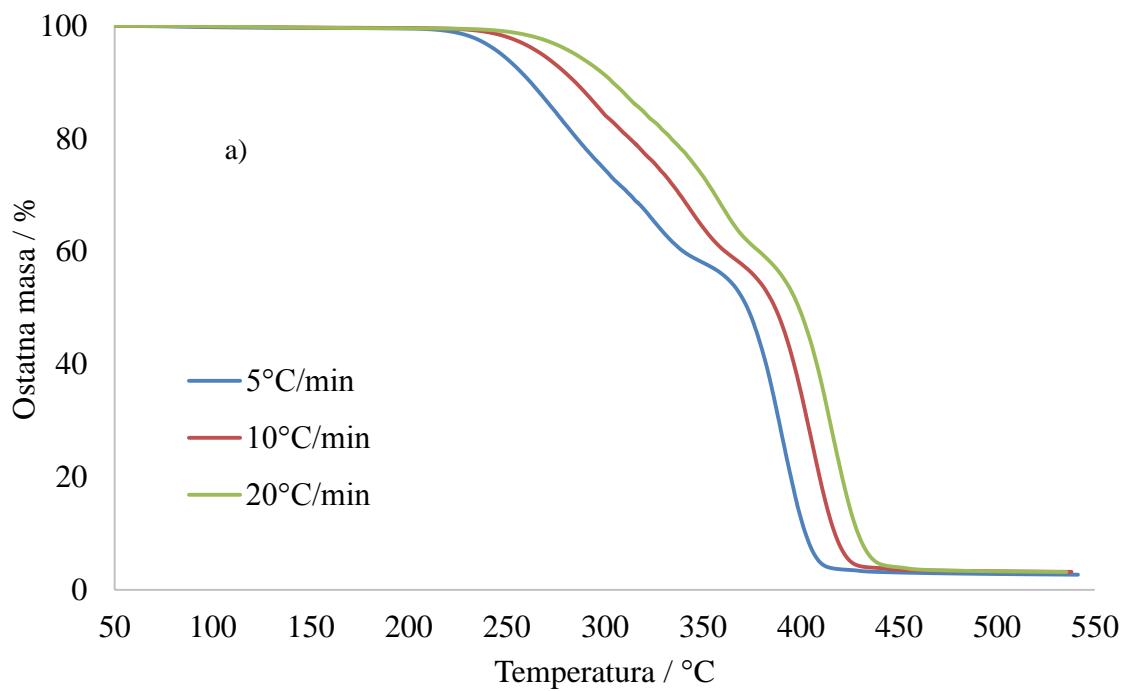
Slika 19. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PLA/PEO 80/20 mješavine



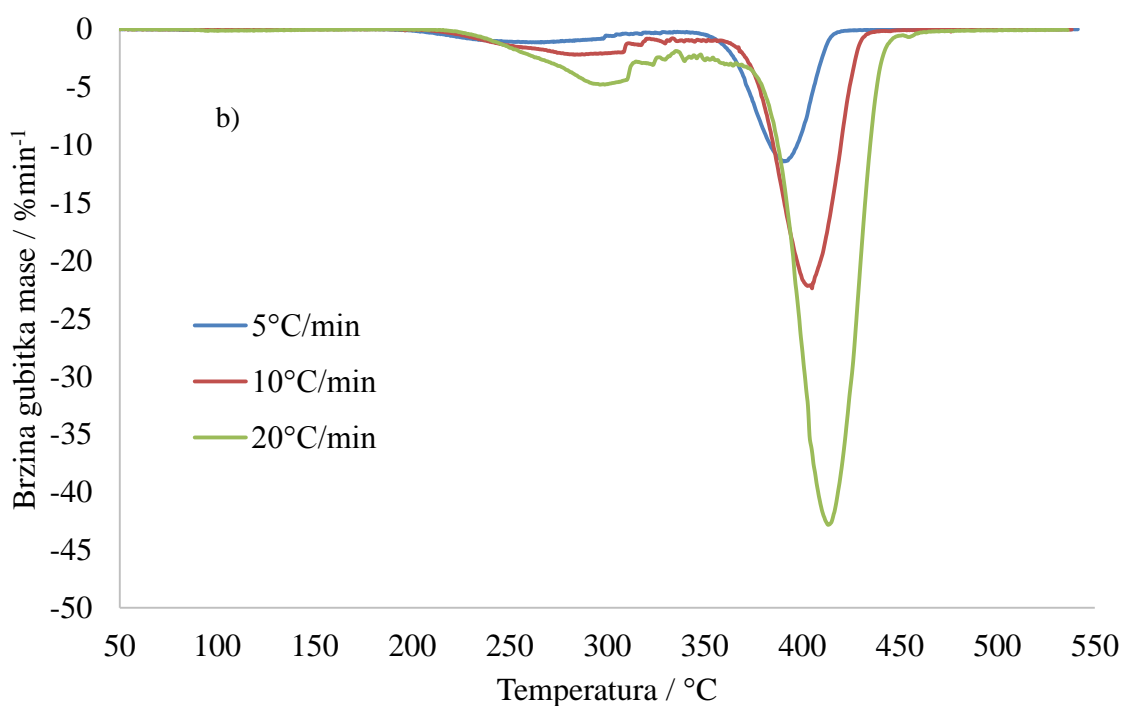
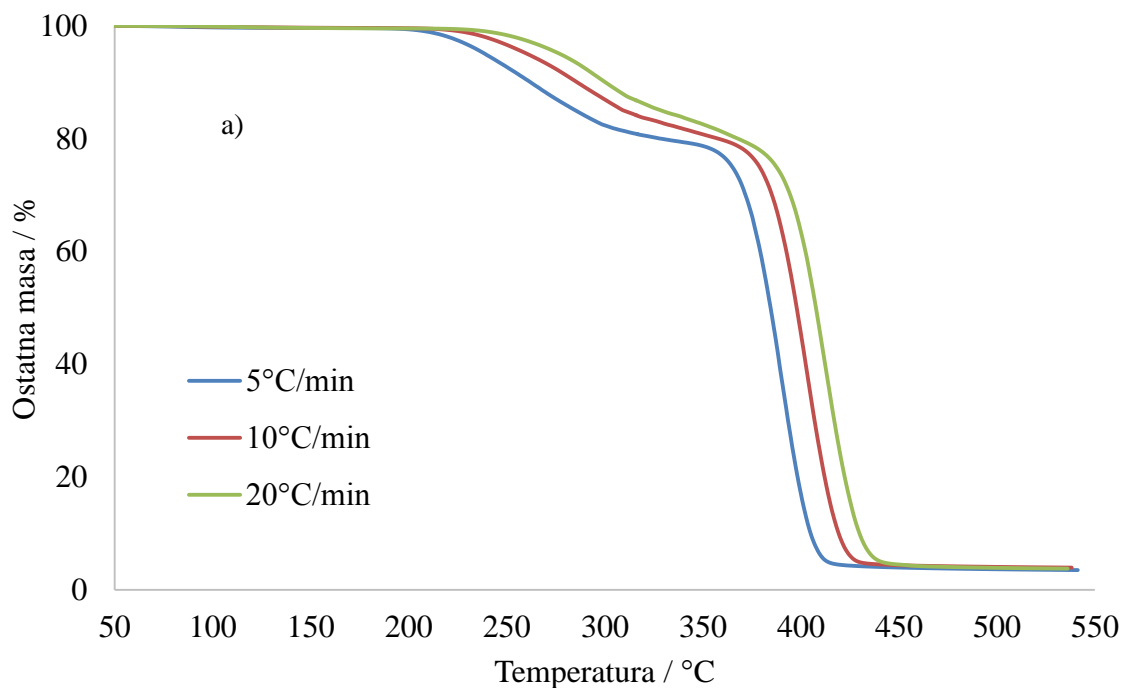
Slika 20. TG(a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PLA/PEO 60/40 mješavine



Slika 21. TG(a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PLA/PEO 50/50 mješavine



Slika 22. TG(a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PLA/PEO 40/60 mješavine

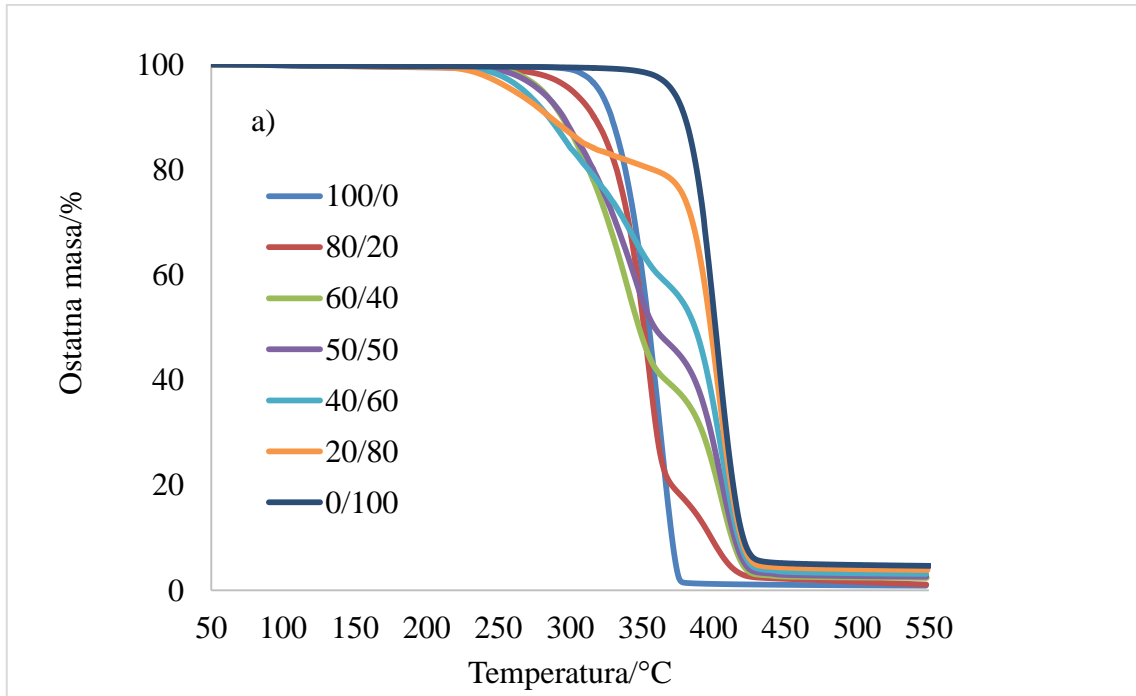


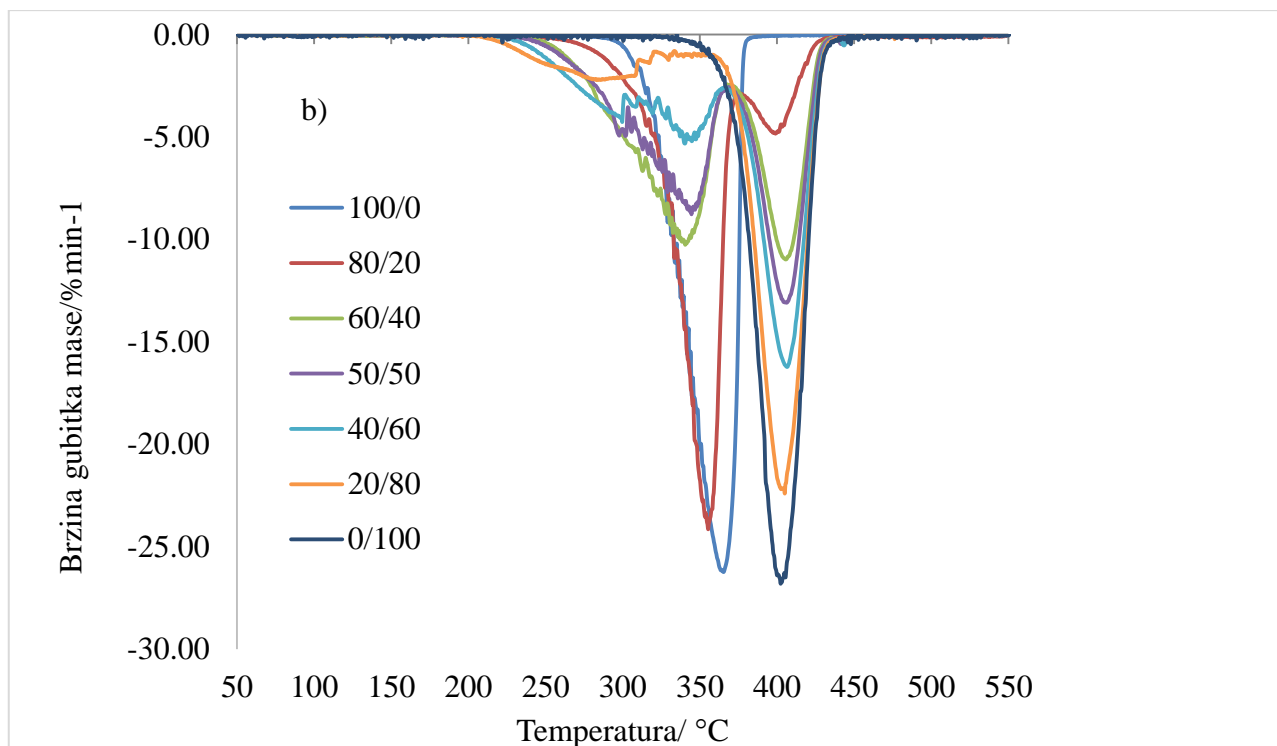
Slika 23. TG(a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PLA/PEO 20/80 mješavine

Povećanjem udjela PEO-a u PLA/PEO mješavinama vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max} u prvom razgradnom stupnju smanjuju se pri čemu najniže vrijednosti, pri svim brzinama razgradnje, pokazuje 20/80 mješavina (slika 23). U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti, a porastom brzine

zagrijavanja pomiču se prema višim temperaturama. Dodatkom PEO-a u PLA/PEO mješavine vrijednosti karakterističnih temperatura T_{onset2} i T_{max2} neznatno se smanjuju pri čemu opet najniže vrijednosti, pri svim brzinama zagrijavanja, pokazuje mješavina 20/80. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje PLA/PEO mješavina za sve brzine zagrijavanja određene za prvi i drugi razgradni stupanj prikazane su u tablicama 3-5. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max1}) u prvom razgradnom stupnju, pri svim brzinama razgradnje, smanjuju se dodatkom PEO-a, pri čemu najnižu vrijednost pokazuje mješavina sastava 20/80. Suprotno tome, u drugom razgradnom stupnju vrijednosti R_{max2} povećavaju se pri čemu najveću vrijednost pokazuje mješavina 20/80. Dodatkom PEO-a u mješavine vrijednosti ostatne mase (m_{f1}) nakon prvog (m_{f1}) i drugog (m_{f2}) razgradnog stupnja povećavaju se pri svim brzinama zagrijavanja. S druge strane, vrijednosti gubitka mase nakon prvog stupnja razgradnje (Δm_1) smanjuju se povećanjem udjela PEO-a, dok se u drugom razgradnom stupnju odgovarajuće vrijednosti Δm_2 povećavaju.

Na slici 24 prikazane su TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PLA/PEO mješavina različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.





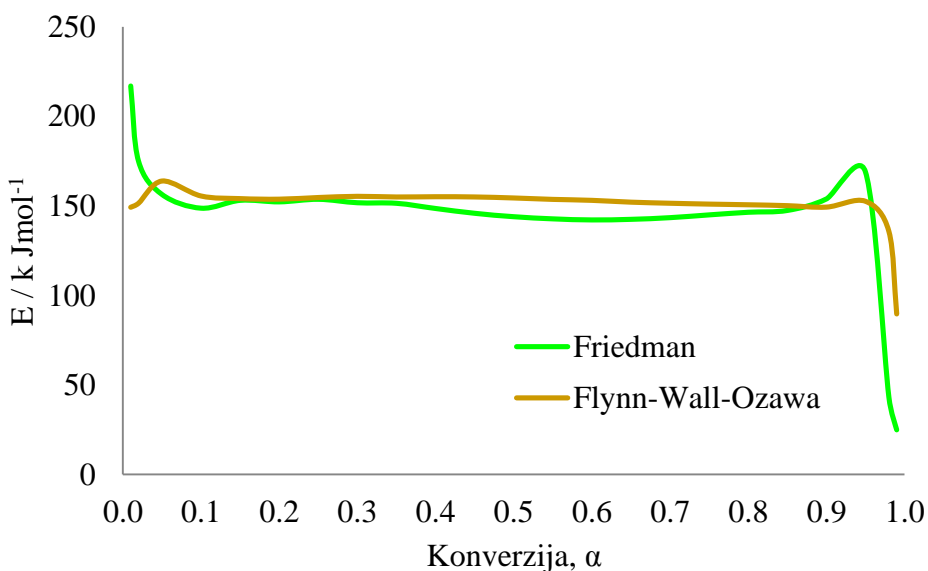
Slika 24. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PLA/PEO mješavina različitog sastava u inertu pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}

Obzirom da je temeljem karakterističnih značajki TG razgradnje čistih polimera zaključeno kako PEO pokazuje superiorniju toplinsku stabilnost u odnosu na PLA, bilo je očekivano kako će dodatak PEO-a poboljšati toplinsku stabilnost PLA/PEO mješavina. Međutim rezultati dobiveni istraživanjem ne slažu se s pretpostavkom da bi dodatak PEO-a trebao povećati toplinsku stabilnost PLA/PEO mješavina, naprotiv može se zaključiti da dodatak PEO-a smanjuje njihovu stabilnost. Bijarimi i sur. istraživali su svojstva ekstrudiranih PLA/PEG mješavina, te su primjenom TG analize zaključili da su PLA/PEG mješavine pokazale manji T_{onset} , manju temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje i nižu konačnu temperaturu razgradnje nego čisti PLA.³⁶

Do istog zaključka došli su Ruch i sur.³⁸ koji su istraživali utjecaj prisutnosti PEG-a na toplinsku stabilnost PLA. Termogravimetrijska mjerenja pokazala su da se dodatkom PEG-a u polimernu matricu PLA-a snižava početna temperatura razgradnje i temperatura razgradnje pri 50 mas% gubitka mase u odnosu na čisti PLA. Istraživanje Husseina i sur.³⁷ također potvrđuje da PEG smanjuje toplinsku stabilnost PLA.

3.3. Kinetička analiza

Kinetička analiza reakcija u čvrstom stanju od praktičnog je interesa za velik broj procesa, a posebno za toplinsku razgradnju polimera i polimernih mješavina. Cilj kinetičke analize je kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Reakcijska kinetika procesa dinamičke toplinske razgradnje može se opisati reakcijskim modelom $f(\alpha)$, energijom aktivacije E i predeksponencijalnim faktorom A koji zajedno čine kinetički *triplet*. Međutim, zbog složenosti takve kinetičke analize, u ovom radu provedeno je samo određivanje prividne E , kao i utvrđivanje ovisnosti E o α procesa dinamičke razgradnje mješavina PLA/PEO. Kinetička analiza procesa dinamičke razgradnje PLA/PEO mješavina temelji se na podacima termogravimetrijske analize, odnosno eksperimentalnim TG krivuljama (slike 17-23) snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja i iz njih izračunatim temperaturama pri kojima su postignute odabrane konverzije. Prividne energije aktivacije određene su primjenom izokonverzijskih metoda kinetičke analize koje ne zahtijevaju poznavanje ni pretpostavljanje kinetičkog modela, ali omogućavaju određivanje funkcijske ovisnosti E o α .



Slika 25. Ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji PLA/PEO 100/0 mješavine prema FR i FWO metodi

Kinetička analiza procesa TG razgradnje PLA/PEO mješavina temelji se na eksperimentalnim podacima za svaku pojedinu brzinu zagrijavanja i iz njih izračunatim

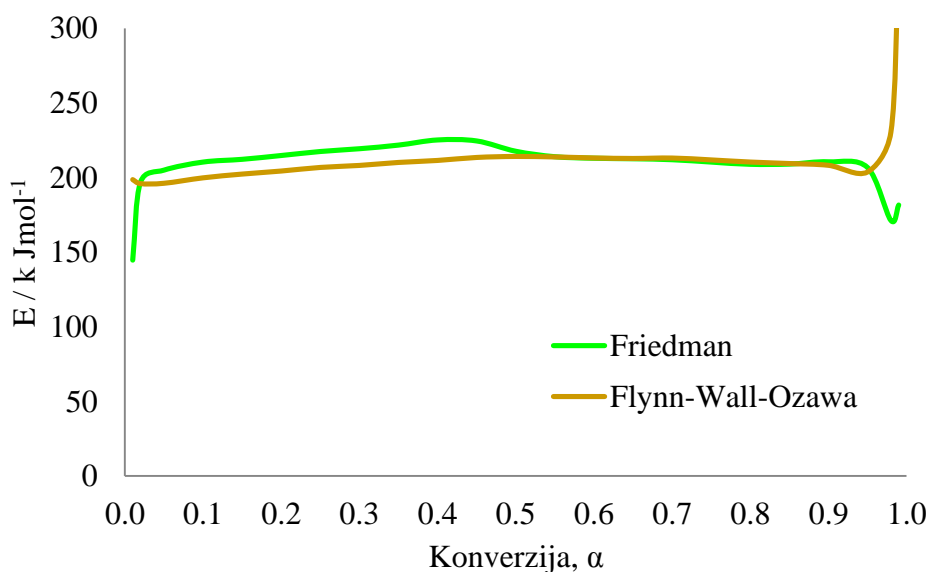
temperaturama pri kojima su postignute odabrane konverzije. Primjenom FWO (jednadžba 7) i FR (jednadžba 8) metode eksperimentalni podatci se, ovisno o primijenjenoj metodi, lineariziraju u odgovarajućem koordinatnom sustavu, kako je objašnjeno u poglavlju 1.8.2.1. Iz nagiba pravaca izračunate su vrijednosti E za svaki α , te su na slikama 25-31 prikazane ovisnosti E procesa dinamičke razgradnje PLA/PEO mješavina o α . U tablici 6 prikazane su prosječne vrijednosti energija aktivacije izračunate FR metodom, a u tablici 7 prosječne vrijednosti energija aktivacije izračunate FWO metodom. Zabilježene razlike vrijednosti E dobivene primjenom FR i FWO metode posljedica su aproksimacija koje koristi pojedina metoda pri rješavanju temperaturnog integrala u jednadžbi 6.

Tablica 6. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa TG razgradnje PLA/PEO mješavine izračunate FR metodom

PLA/PEO	Konverzija, α	E/kJmol⁻¹
100/0	0,01-0,1	148,69
	0,1-0,9	153,84
	0,9-0,99	24,92
80/20	0,01-0,75	132,5
	0,75-0,95	197,04
	0,95-0,99	0,00
60/40	0,01-0,6	137,34
	0,6-0,95	189,7
	0,95-0,99	91,64
50/50	0,01-0,5	169,81
	0,5-0,65	209,69
	0,65-0,99	121,86
40/60	0,01-0,4	135,35
	0,4-0,95	201,85
	0,95-0,99	168,61
20/80	0,01-0,25	226,92
	0,25-0,9	208,55
	0,9-0,99	79,95
0/100	0,01-0,02	196,9
	0,02-0,95	206,73
	0,95-0,99	181,58

TG analizom (slika 17) zaključeno je da se PLA razgrađuje u jednom stupnju razgradnje u temperaturnom području od 300-400 °C. Na slici 25 prikazana je ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji čistog PLA prema FR i FWO metodi. Vidljivo je da u većem području konverzije (0,1 – 0,9) E ne ovisi o α te bi se vrlo lako moglo zaključiti kako se toplinska razgradnja čistog PLA odvija kroz jedan razgradni stupanj, što je u skladu s rezultatima TG analize. Međutim, uzevši u obzir cijelo područje konverzije (0,0 – 1,0) nije moguće zanemariti uočena odstupanja ovisnosti E o α na samom početku i kraju područja konverzije (tablice 6 i 7). Stoga, slika 25 ukazuje

na složenost mehanizma razgradnje, odnosno može se zaključiti kako se čisti PLA razgrađuje kroz tri stupnja razgradnje. Badia i sur.⁵⁰ istraživali su kinetiku toplinske razgradnje čistog PLA u inertnoj atmosferi. Potonji autori zaključuju kako se PLA razgrađuje u jednom razgradnom stupnju. Međutim, bitno je napomenuti kako su autori došli do ovog zaključka promatrajući isključivo područje konverzije (0,2 – 0,7) gdje se odvija najveći gubitak mase (300 – 400 °C).



Slika 26. Ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji PLA/PEO 0/100 mješavine prema FR i FWO metodi

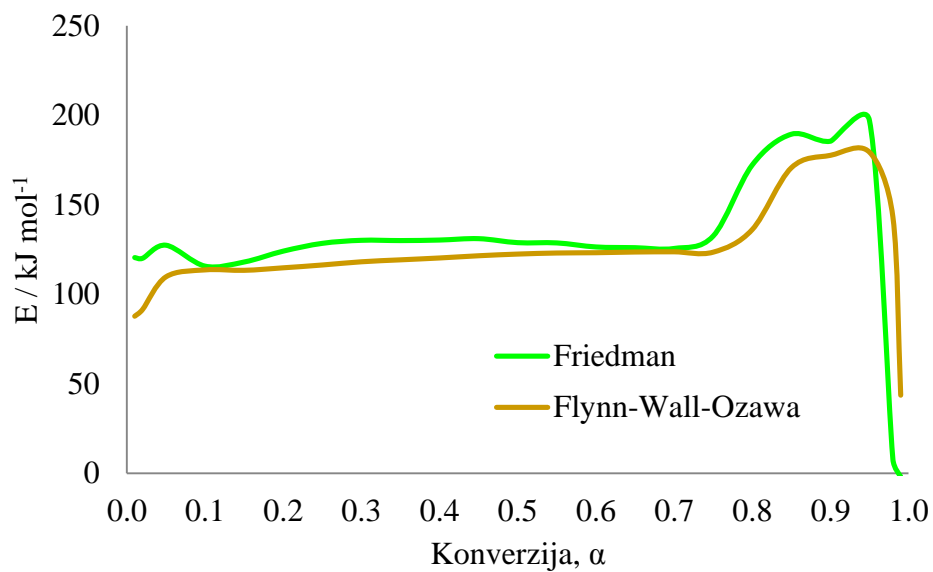
S druge strane, ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji čistog PEO prema FR i FWO metodi (slika 26) također ukazuje kako se toplinska razgradnja čistog PEO-a u većem području konverzije (0,05 – 0,95) odvija kroz isključivo jedan razgradni stupanj. Navedeni zaključak je u skladu s rezultatima TG analize i osobito s rezultatima FWO metode. Međutim, uzevši u obzir cijelo područje konverzije, kao i u slučaju čistog PLA, može se zaključiti kako se čisti PEO razgrađuje kroz tri stupnja razgradnje.

Tablica 7. Prosječne vrijednosti energije aktivacije procesa TG razgradnje PLA/PEO mješavine izračunate FWO metodom

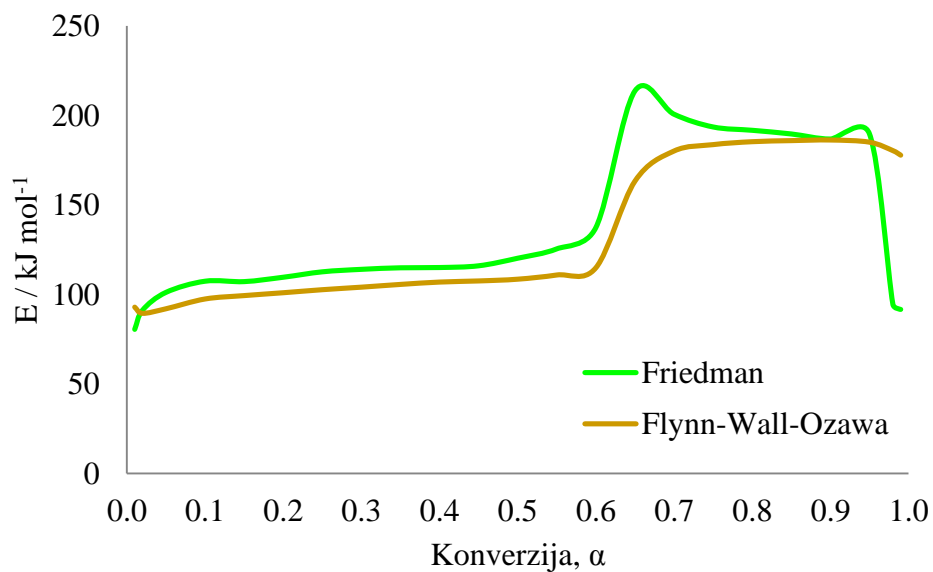
PLA/PEO	Konverzija,	E/ kJmol⁻¹
100/0	0,01-0,1	155,5
	0,1-0,9	149,29
	0,9-0,99	89,65
80/20	0,01-0,75	123,57
	0,75-0,95	179,37
	0,95-0,99	43,66
60/40	0,01-0,6	114,88
	0,6-0,65	163,25
	0,65-0,99	177,77
50/50	0,01-0,5	130,62
	0,5-0,6	226,54
	0,6-0,99	212,95
40/60	0,01-0,5	176,9
	0,5-0,6	186,19
	0,6-0,99	240,77
20/80	0,01-0,2	83,53
	0,2-0,25	203,6
	0,25-0,9	208,74
	0,9-0,99	288,57
0/100	0,01-0,95	203,66
	0,95-0,99	342,81

U literaturi se mogu pronaći istraživanja⁵¹ temeljem kojih su autori zaključili kako se toplinska razgradnja PEO-a u inertnoj atmosferi odvija u jednom stupnju razgradnje. Međutim, bitno je naglasiti da su autori navedenih istraživanja kinetičku analizu proveli uzimajući u obzir dio područja konverzije koji odgovara najvećem gubitku mase PEO-a (350 – 450 °C). S druge strane, Jakić i sur.⁵² proveli su kinetičku analizu čistog PEO-a temeljem koje su zaključili kako se toplinska razgradnja PEO-a odvija kroz čak četiri stupnja razgradnje. Potonji autori su do ovih zaključaka došli primjenom NETZSCH Thermokinetics 3.1 softvera uzimajući u obzir cijelo područje konverzije.

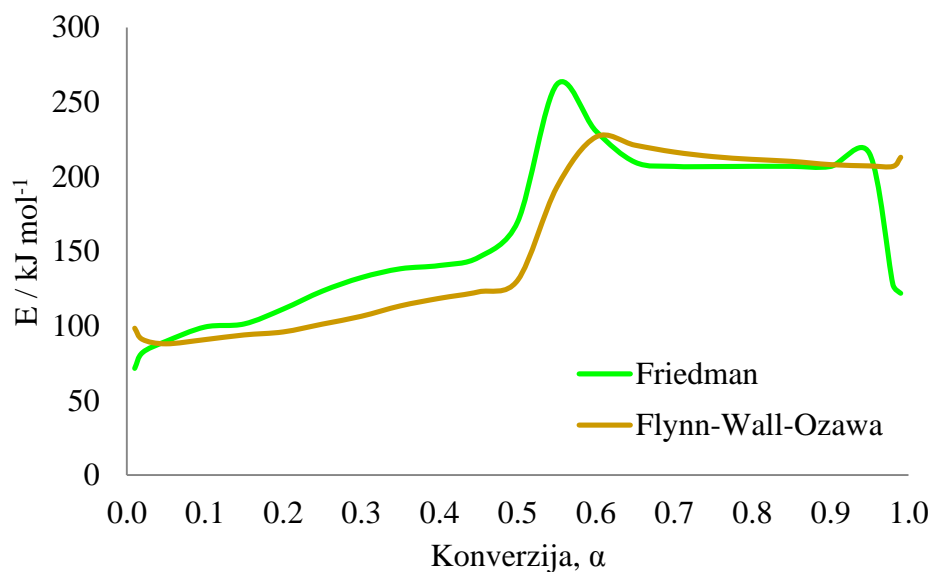
Ovisnosti prividne energije aktivacije TG razgradnje PLA/PEO mješavina ostalih sastava o konverziji prikazane su na slikama 27-31. Primjenom dinamičke TG analize zaključeno je kako se toplinska razgradnja istraživanih PLA/PEO mješavina ostalih sastava odvija kroz dva razgradna stupnja, slike 19-23. Detaljnim uvidom u ovisnost E o α , kao i temeljem podataka iz tablica 6 i 7 može se zaključiti kako se toplinska razgradnja PLA/PEO mješavina ostalih sastava odvija kroz najmanje tri stupnja razgradnje.



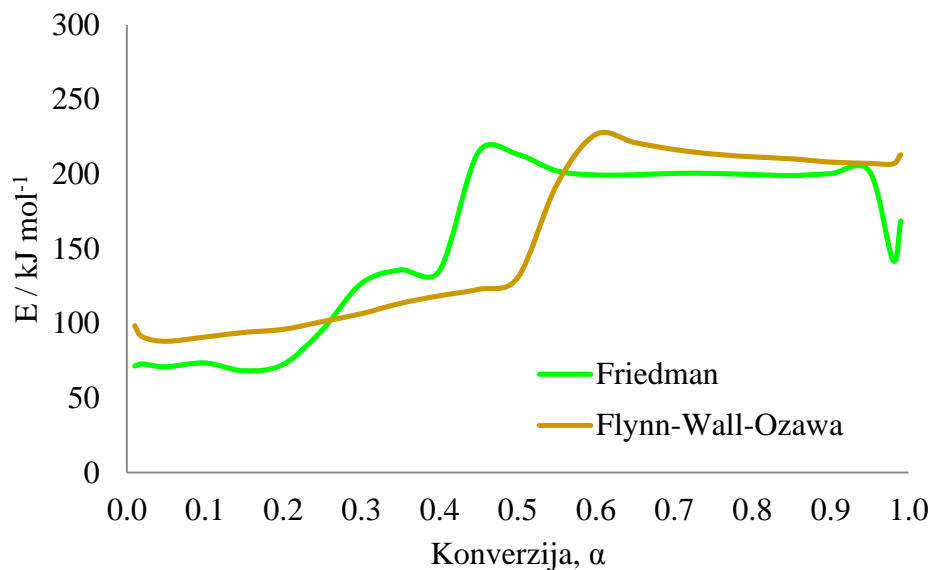
Slika 27. Ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji PLA/PEO 80/20 mješavine prema FR i FWO metodi



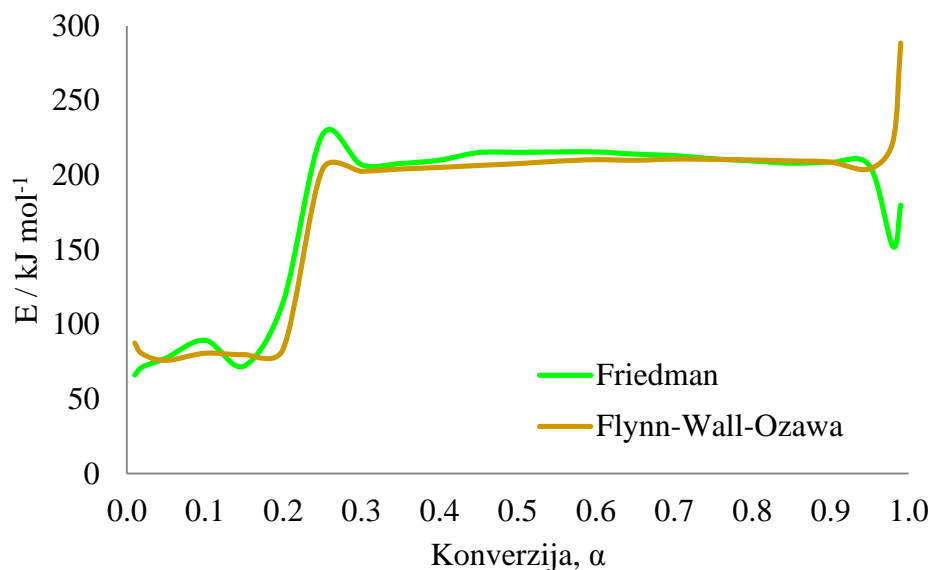
Slika 28. Ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji PLA/PEO 60/40 mješavine prema FR i FWO metodi



Slika 29. Ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji PLA/PEO 50/50 mješavine prema FR i FWO metodi

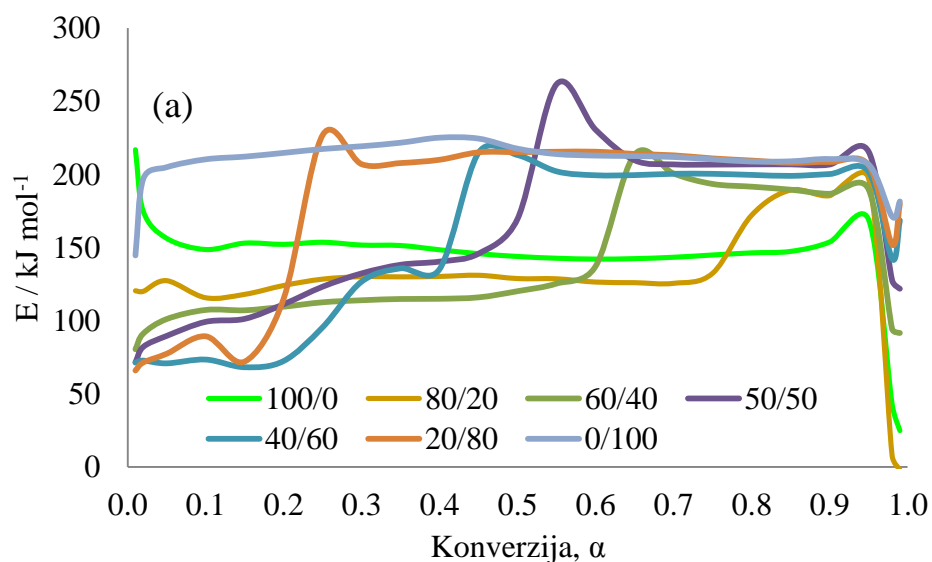


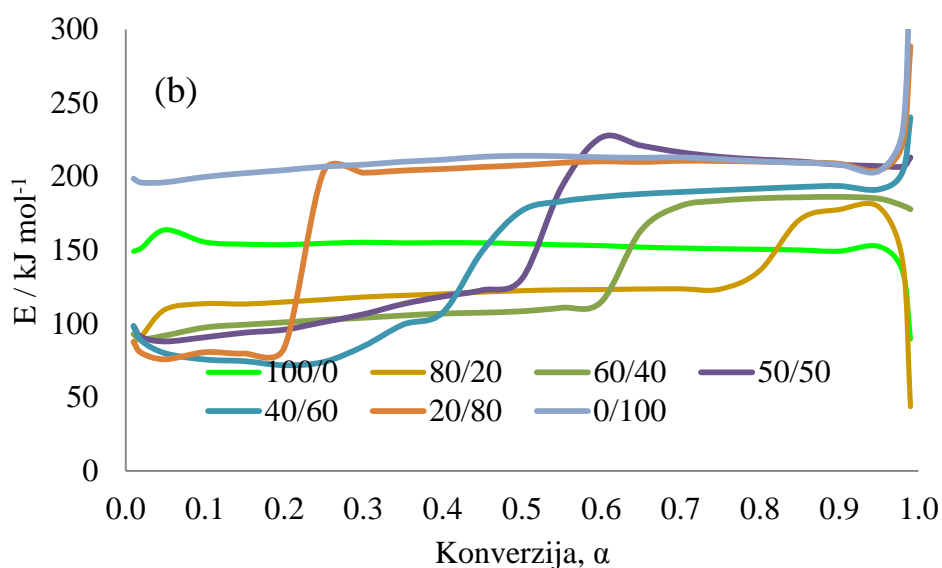
Slika 30. Ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji PLA/PEO 40/60 mješavine prema FR i FWO metodi



Slika 31. Ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji PLA/PEO 20/80 mješavine prema FR i FWO metodi

Temeljem podataka dobivenih primjenom TG analize u poglavlju 3.2 zaključeno je da se povećanjem udjela PEO-a u PLA/PEO mješavinama vrijednosti karakterističnih temperatura smanjuju, osobito u prvom stupnju razgradnje. U skladu s rezultatima istraživanja iz dostupne literature³⁴⁻³⁸ dodatkom PEO-a uočeno je značajno smanjenje toplinske stabilnosti istraživanih mješavina.





Slika 32. Ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji PLA/PEO mješavina prema FR (a) i FWO metodi (b)

Na slici 32 prikazane su ovisnosti energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji PLA/PEO mješavina svih sastava prema FR i FWO metodi. Može se uočiti da čisti PEO pokazuje najviše vrijednosti energije aktivacije u cijelom području konverzije čime se potvrđuje superiornija toplinska stabilnost u odnosu na čisti PLA. Međutim, detaljnim uvidom može se zaključiti kako dodatak PEO-a uzrokuje značajno smanjenje vrijednosti energije aktivacije u prvom stupnju razgradnje svih PLA/PEO mješavina ostalih sastava, neovisno o primijenjenoj metodi (tablice 6 i 7). Niža vrijednost aktivacijske energije procesa toplinske razgradnje polimernog materijala nedvojbeno označava manju toplinsku stabilnost. Dobiveni rezultati su u skladu s zaključcima TG analize iz poglavlja 3.2.

4. ZAKLJUČAK

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- ✓ PLA/PEO mješavine različitih sastava uspješno su pripravljene na laboratorijskom ekstruderu, pri čemu tijekom ekstrudiranja nije došlo do značajne toplinske razgradnje tako pripremljenih uzoraka.
- ✓ Dinamička TG razgradnja čistog PLA u dušiku odvija se u temperaturnom području od 300 °C do 400 °C kroz jedan razgradni stupanj, dok se čisti PEO također razgrađuje u jednom stupnju razgradnje u temperaturnom području 350-450 °C.
- ✓ Dinamička TG razgradnja PLA/PEO mješavina ostalih sastava odvija se kroz dva razgradna stupnja pri svim brzinama zagrijavanja, pri čemu dodatak PEO-a smanjuje toplinsku stabilnost PLA u istraživanim mješavina.
- ✓ Primjenom FR i FWO izokonverzijskih metoda kinetičke analize izračunate su vrijednosti prosječne energije aktivacije toplinske razgradnje čistih polimera i njihovih mješavina u cijelom području konverzije. Detaljnim uvidom u ovisnost E o α utvrđeno je da se istraživane mješavine svih sastava razgrađuju kroz najmanje tri razgradna stupnja.
- ✓ Čisti PEO pokazuje najviše vrijednosti energije aktivacije u cijelom području konverzije čime se potvrđuje superiornija toplinska stabilnost u odnosu na čisti PLA. Međutim, dodatak PEO-a uzrokuje značajno smanjenje vrijednosti E u prvom stupnju razgradnje svih PLA/PEO mješavina ostalih sastava, neovisno o primijenjenoj metodi.
- ✓ Niža vrijednost aktivacijske energije procesa toplinske razgradnje polimernog materijala nedvojbeno označava manju toplinsku stabilnost, odnosno, rezultati kinetičke analize su u skladu sa zaključcima TG analize.

5. LITERATURA

1. *S. Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2012) str. 1 - 17, 39 – 40
2. *A. J. Nijenhuis, E. Colstee, D. W. Grijpma, A. J. Pennings*, *Polymer*, v. 37, p. 5849, 1996.
3. *S. Kim et al.*, Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and organo-clay materials, *Colloids and Surfaces A: Physico chem. Eng. Aspects* **313-314** (2008) 216-219.
4. *N. P. Desai and J. A. Hubbell*, *Biomaterials* 1991, 12, 144
5. *N. P. Desai, and J. A. Hubbell*, *Macromolecules* 1992, 25, 226
6. *A. Steinbüchel (ur.)*, *Biopolymers: General Aspects and Special Applications* **10**, Wiley-VCH, Weinheim (2003) str. 265-374.
7. <http://pubs.sciepub.com/jaem/5/1/2/> (13.05.2019.)
8. <http://www.unternehmen-region.de/de/571.php> (13.05.2019.)
9. *R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji (ur.)*, *Poly(LactidAcid) : Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2010) str. 3-5, 11-16, 28-37, 64-65, 69-80
10. *A. Kazalac*, Utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polilaktida, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2015, str. 3 - 13
11. *I. Radoš*: „3D ispis“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2014., diplomski rad
12. <https://sc01.alicdn.com/kf/HTB1FOwzfmYH8KJjSspdq6ARgVXaH.jpg> (13.05.2019.)
13. https://www.researchgate.net/figure/A-variety-of-bioabsorbable-implants-for-use-in-spine-applications-Notes-Copyright-C_fig1_282531837 (13.05.2019)
14. *I. Pillin, Y. Grohens*, *Polymer* :Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?, *Polymer Engineering & Science* **47** (2006) str. 4676-4682.
15. *S. Jacobsen, H. G. Fritz*, *Polymer*: Filling of poly(lactic acid) with native starch, *Polymer Engineering & Science* **36** (1996) str. 2799-2804.
16. *M. Shibata, Y. Someya, M. Orihara and M. Miyoshi*, Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactide) nanocomposites with organo-modified montmorillonites, *J. Appl. Polym. Sci* **99** (2009) str. 2594-2602.

17. N. Wang, X. Zhang, X. Ma, J. Fang, Polymer Degradation and Stability: Influence of carbon black on the properties of plasticized poly(lactic acid) composites **93** (2008) str. 1004-1052.
18. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/polyethyleneoxide123452532268311?lang=en®ion=HR>. (3. 3. 2019.)
19. M. Crowley, J. K. F. Zhang and W. McGinity, *Biomaterials*: Stability of polyethylene oxide in matrix tablets prepared **23** (2002) str. 4241-4248.
20. J. M. Marentette, G. R. Brown, The crystallization of poly(ethylene oxide) in blends with neat and plasticized poly(vinyl chloride), *Polymer* **39** (1998) str. 1415.
21. A. M. Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Europ. polimer journal*, 42 (2006) str. 21-42.
22. A. Stephan, K. Nahm, Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, *Polymer* **26** (2006) str. 5952-5964
23. S. Kim et al., Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethyleneoxide) and organo-clay materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **313-314** (2008) 216-219.
24. N. S. Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić, Kinetic analysis of the degradation of poly(ethyleneglycol) and poly(ethyleneoxide)s of different molecular weight, *Thermochimica Acta* **498** (2010) 71-80.
25. M. M. Crowley et al. Stability of polyethyleneoxide in matrix tablets prepared by hot-melt extrusion, *Biomaterials* **23** (2002) 4241-4248.
26. J. F. Pinto, K. F. Wunder and A. Okoloekwe, Evaluation of the Potential Use of Poly(ethyleneoxide) as Tablet- and Extrudate-Forming Material, *AAPS PharmSci* **6** (2) Article 15 (2004).
27. B. Balakrishnan and A. Jayakrishnan, Chemical Modification of Poly(Vinyl Chloride) using Poly(Ethylene Glycol) to Improve Blood Compatibility, *Trends Biomater. Artif. Organs*, Vol **18** (2) (2005).
28. A. M. Stephan and K. S. Nahm, Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, *Polymer* **47** (2006) 5952-5964.
29. T. L. Krause and G. D. Bittner, Rapid morphological fusion of severed myelinated axons by polyethylene glycol, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **87** (4) (1990) 1471-1475.

30. D. E. Corpet, G. Parnaud, M. Delverdier, G. Peiffer, S. Taché, Consistent and fast inhibition of colon carcinogenesis by polyethylene glycol in mice and rats given various carcinogens, *Cancerres.* **60** (12) (2000) 3160-3164.
31. H. Ahn *et al.*, Process simulation of a dual-stage Selexol unit for pre-combustion carbon capture at an IGCC power plant, *Energy Procedia* **63** (2014) 1751-
32. B. Balakrishnan and A. Jayakrishnan, Chemical Modification of Poly(VinylChloride) using Poly(EthyleneGlycol) to Improve Blood Compatibility, *Trends Biomater. Artif. Organs*, Vol **18** (2) (2005).
33. M. Jakić, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinilklorid)/poli(etilen-oksidi), doktorski rad (2014) KTF-Split
34. A. J. Nijenhuis, E. Colstee, D. W. Grijpma and A. J. Pennings, High molecular weight poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties, University of Groningen, Netherlands, 1996
35. K. Sungsanit, N. Kao, S. N. Bhattacharya, Properties of Linear Poly(Lactic Acid)/Polyethylene Glycol Blends, *Polim. eng. sci.*, 52:108–116, 2012.
36. M. Bijarimi, S. Ahmad, R. Rasid, M. A. Khushairi, and M. Zakir, Poly(lactic acid) / Poly(ethylene glycol) blends: Mechanical, thermal and morphological Properties, AIP Conference Proceedings **1727**, 020002 (2016); doi: 10.1063/1.4945957
37. B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, M. Z. Hussein, Plasticized Poly(lactic acid) with Low Molecular Weight Poly(ethylene glycol): Mechanical, Thermal, and Morphology Properties, Department of Chemistry, Faculty of Science, Malaysia, (2013), DOI: 10.1002/app.39742
38. F. Hassouna, J-M. Raquez, F. Addiego, P. Dubois, V. Toniazzo, D. Ruch, New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion, *European Polymer Journal* 47 (2011) 2134–2144
39. Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* 130: 4576–4580, 2013
40. T. Kovačić, B. Andričić (2010): Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split
41. P. Budrugaec, Some methodological problems concerning the kinetic analysis of nonisothermal data for thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials, *Polym. Degrad. Stab.* **89** (2005) 265-273.
42. S. Vyazovkin *et al.*, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimic Acta* **520** (2011) 1-19.

43. *P. Budrugaec*, Thermal degradation of glass reinforced epoxy resin and polychloroprene rubber: the correlation of kinetic parameters of isothermal accelerated aging with those obtained from non-isothermal data, *Polym. Degrad. Stab.* **74** (2001) 125–132.
44. *M. Erceg*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007, str. 29-39.
45. *P. Budrugaec, E. Segal*, Some methodological problems concerning nonisothermal kinetic analysis of heterogeneous solid-gas reactions, *I. J. Chem. Kinet.* **33** (2001) 564-573.
46. *T. Ozawa*, Estimation of activation energy by isoconversion methods, *Thermochem. Acta* **203** (1992) 159-165.
47. *A. Stoilova*, Priprava i analiza toplinskih svojstava kompozita polilaktidna kiselina/magnezijev hidroksid, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016., str.20-21.
48. *I. C. McNeill, H. A. Leiper*, *Polym. Degrad. Stab.* **11** (1985) 267–285.
49. *K. Pielichowski, J. Njuguna*, Thermal Degradation of Polymeric Materials, *Rapra Technology Limited* (2005) str. 1-3, 40, 129, 149-150.
50. *J. D. Badía, L. Santonja-Blasco, R. Moriana, R. Ribes-Greus*, Thermal analysis applied to the characterization of degradation in soil of polylactide: II. On the thermal stability and thermal decomposition kinetics. *Polym Degrad Stab.* 2010;95:2192–99
51. *N.S. Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić*, Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight. *Thermochemic Acta* 2010;498(1-2):71-80.; Madorsicy SL, Strauss S, Thermal degradation of polyethylene oxide and polypropylene oxide. *J Polym Sci* 1959;36(130):183-194
52. *M. Jakić, N.S. Vrandečić, M. Erceg*, Kinetic analysis of the non-isothermal degradation of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blends, *J. Therm. Anal Calorim.* 123 (2016) 1513-1522