Priprema i karakterizacija kompozita polilaktid/klinoptilolit

Pastuović, Anna

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:946371

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA POLILAKTID/KLINOPTILOLIT

ZAVRŠNI RAD

ANNA PASTUOVIĆ

Matični broj: 72

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA POLILAKTID/KLINOPTILOLIT

ZAVRŠNI RAD

ANNA PASTUOVIĆ

Matični broj: 72

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY MATERIALS PROTECTION AND RECYCLING

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYLACTIDE/CLINOPTILOLITE COMPOSITES

BACHELOR THESIS

ANNA PASTUOVIĆ

Parent number: 72

Split, September 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Preddiplomski stručni studij Zaštita i oporaba materijala

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj dana 25. rujna. 2019. godine
Mentor: prof. dr. sc. Branka Andričić
Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA POLILAKTID/KLINOPTILOLIT

Anna Pastuović, 72

Sažetak: Svrha ovog rada je pripremiti kompozite polilaktid/klinoptililot metodom izlijevanja filma i istražiti utjecaj klinoptilolita na svojstva polilaktida (ponašanje u vodi i toplinska razgadnja). Pripremljeni su filmovi kompozita PLA/klinoptilolit u kloroformu s 0, 2, 4, 6, 8 i 10 % klinoptilolita. Analizom FT-IR spektara potvrđen je zaostatak otapala u kompozitima. Primjenom neizotermne termogravimetrije istraživan je utjecaj klinoptilolita na toplinsku postojanost PLA. Rezultati su pokazali da dodatak klinoptilolita poboljšava toplinsku postojanost polilaktida. Kompoziti PLA/klinoptilolit su držani u vodi 5 dana kako bi se utvrdilo dolazi li do procesa apsorpcije vode ili hidrolize polilaktida. Pretpostavlja se da je kod svih kompozita došlo do hidrolize polilaktida, a kod kompozita sa 6 i 8 % klinoptilolita došlo je i do apsorpcije vode.

Ključne riječi: polimeri, kompoziti, PLA, klinoptilolit, TG, FT-IR

Rad sadrži: 46 stranica, 47 slika, 5 tablica, 16 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić – predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol – član
3. Prof. dr. sc. Branka Andričić – član-mentor

Datum obrane: 14. rujna 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Undergraduate professional study, Materials protection and recycling

Scientific area: Tehnical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology sesion no. 28. held on September 25, 2019.
Mentor: Branka Andričić, PhD, full proffesor
Tehnical assistance: Sanja Perinović Jozić, PhD, assistant professor

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYLACTIDE/CLINOPTILOLITE COMPOSITES

Anna Pastuović, 72

Abstract: The purpose of this thesis is to prepare polylactide/clinoptilolite composites by the film casting method and to investigate the influence of clinoptilolite on the properties of polylactide (water behavior and thermal decomposition). Films of PLA/clinoptilolite composites in chloroform with 0, 2, 4, 6, 8 and 10 % clinoptilolite were prepared. Solvent residue in the composites was confirmed by FT-IR spectrum analysis. The influence of clinoptilolite on thermal stability of PLA was investigated using non-isothermal thermogravimetry. The results showed that the addition of clinoptilolite improves the thermal stability of polylactide. PLA/clinoptilolite composites were kept in water for 5 days to determine whether a process of water absorption or hydrolysis of the polylactide occurred. It is assumed that polylactide hydrolysis occurred in all composites, and water absorption occurred in composites with 6 and 8 % clinoptilolite.

Keywords: polymers, composites, PLA, clinoptilolite, TG, FT-IR

Thesis contains: 46 pages, 47 figures, 5 tables, 16 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Nataša Stipanelov Vrandečić, PhD, full professor – chair person
2. Vesna Sokol, PhD, associate professor – member
3. Branka Andričić, PhD, full professor – supervisor

Defence date: September 14, 2020.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Branke Andričić, u razdoblju od veljače do srpnja 2020. godine.

Prvo i iznad svega zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Branki Andričić na strpljenju, zalaganju i stručnoj pomoći tijekom osmišljavanja teme, prijave i izrade ovog završnog rada. Također se zahvaljujem i svim djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju koji su mi prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada uvelike pomogli.

Od srca zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su bili puni podrške i razumijevanja tijekom mog studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti kompozite polilaktid/klinoptilolit.
2. Analizirati dobivene kompozite primjenom infracrvene spektroskopije u svrhu identifikacije zaostalog otapala.
3. Karakterizirati dobivene kompozite primjenom termogravimetrijske analize.

SAŽETAK

Svrha ovog rada je pripremiti kompozite polilaktid/klinoptililot metodom izlijevanja filma i istražiti utjecaj klinoptilolita na svojstva polilaktida (ponašanje u vodi i toplinska razgradnja). Pripremljeni su filmovi kompozita PLA/klinoptilolit u kloroformu s 0, 2, 4, 6, 8 i 10 % klinoptilolita. Analizom FT-IR spektara potvrđen je zaostatak otapala u kompozitima. Primjenom neizotermne termogravimetrije istraživan je utjecaj klinoptilolita na toplinsku postojanost PLA. Rezultati su pokazali da dodatak klinoptilolita poboljšava toplinsku postojanost polilaktida. Kompoziti PLA/klinoptilolit su držani u vodi 5 dana kako bi se utvrdilo dolazi li do procesa apsorpcije vode ili hidrolize polilaktida. Pretpostavlja se da je kod svih kompozita došlo do hidrolize polilaktida, a kod kompozita sa 6 i 8 % klinoptilolita došlo je i do apsorpcije vode.

Ključne riječi: polimeri, kompoziti, PLA, klinoptilolit, TG, FT-IR

SUMMARY

The purpose of this thesis is to prepare polylactide/clinoptilolite composites by the film casting method and to investigate the influence of clinoptilolite on the properties of polylactide (water behavior and thermal decomposition). Films of PLA/clinoptilolite composites in chloroform with 0, 2, 4, 6, 8 and 10 % clinoptilolite were prepared. Solvent residue in the composites was confirmed by FT-IR spectrum analysis. The influence of clinoptilolite on thermal stability of PLA was investigated using non-isothermal thermogravimetry. The results showed that the addition of clinoptilolite improves the thermal stability of polylactide. PLA/clinoptilolite composites were kept in water for 5 days to determine whether a process of water absorption or hydrolysis of the polylactide occurred. It is assumed that polylactide hydrolysis occurred in all composites, and water absorption occurred in composites with 6 and 8 % clinoptilolite.

Keywords: polymers, composites, PLA, clinoptilolite, TG, FT-IR

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 2

2.1. Polimerni materijali 2

2. 1. 1. Biorazgradljivi polimerni materijali 3

2. 2. Polilaktid 6

2. 2. 1. Svojstva polilaktida 8

2. 3. Dodatci polimerima 9

2. 3. 1. Zeolit klinoptilolit 10

2. 4. Kompoziti 11

2. 4. 1. Polimerni kompoziti 12

3. EKSPERIMENTALNI DIO 13

3. 1. Materijal i pribor 13

3. 2. Postupak pripreme kompozita polilaktid/klinoptilolit 15

3. 3. Određivanje debljine filmova kompozita 18

3. 4. Infracrvena spektroskopija 18

3. 5. Neizotermna termogravimetrijska analiza 20

3. 6. Ponašanje kompozita PLA/klinoptilolit u vodi 22

4. REZULTATI 24

4. 1. Određivanje debljine filmova kompozita 24

4. 2. Infracrvena spektroskopija 25

4. 3. Neizotermna termogravimetrijska analiza 29

4. 4. Ponašanje kompozita PLA/klinoptilolit u vodi 39

5. RASPRAVA 41

5. 1. Infracrvena spektroskopija 41

5. 2. Neizotermna termogravimetrijska analiza 42
5. 3. Ponašanje kompozita PLA/klinoptilolit u vodi 43
6. ZAKLJUČAK 44
7. LITERATURA 45

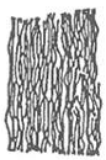
1. UVOD

Polimerni materijali su danas jedni od najčešće korištenih materijala u svijetu. Veliki porast korištenja polimera kao materijala posljedica je njihove niske cijene te dobrih mehaničkih i estetskih svojstava. Polimeri su također otporni prema utjecajima u okolišu i zbog toga predstavljaju odgovarajuću zamjenu tradicionalnim materijalima kao što su staklo, drvo i metali. Svakodnevno korištenje polimera na osnovi petrokemikalija iscrpljuje fosilne izvore i stvara ekološke probleme i zbog toga je sve veća potražnja za biorazgradljivim polimerima i polimerima iz obnovljivih izvora. Biorazgradljivi polimeri razgrađuju se djelovanjem mikroorganizama što predstavlja ekološki najpoželjniji put za razgradnju materijala. Međutim, takvi polimeri imaju i loša svojstva te su još uvijek tema mnogih istraživanja, a traže se znanstvena i tehnološka rješenja kako bi zamijenili tradicionalnu plastiku. Polimer mliječne kiseline tj. polilaktid (PLA) je jedan od najvažnijih biorazgradljivih polimera koji se danas koristi. Predstavlja odličnu alternativu za neke tradicionalne polimere. PLA se dobiva iz laktida koji se može dobiti iz mliječne kiseline mikrobiološkom fermentacijom poljoprivrednih kultura bogatih ugljikohidratima (kukuruz, šećerna trska…). Također, njegova mehanička svojstva, kao što su visoki Youngov modul i čvrstoća, mogu se uspoređivati sa svojstvima polipropilena i polistirena. Glavni problemi za primjenu ovog PLA polimera i njegovu komercijalizaciju su lomljivost i visoka cijena. Kako bi se poboljšala svojstva danas se istražuju mogućnosti modifikacije PLA i mogućnosti dobivanja polimernih kompozita s prirodnim i sintetskim dodatcima. Također se istražuju i mogućnosti dobivanja polimernih mješavina PLA s prirodnim i sintetskim polimerima. Poboljšavajući jedno svojstvo dodatci mogu pogoršati drugo svojstvo pa je potrebno ispitati utjecaj svakog dodatka na svojstva materijala. Zeoliti su hidratizirani alumosilikati koji imaju sposobnost adsorpcije, izmjene iona, hidratacije/dehidratacije i izvrsnu toplinsku postojanost. Mogu biti prirodni i sintetski. Zbog navedenih svojstava interesantno je istražiti njihov utjecaj na svojstva polimera, između ostalih i PLA, koji se koriste npr. kao ambalažni materijali. Stoga je u ovom završnom radu istraživan utjecaj klinoptilolita, prirodnog zeolita, na svojstva PLA.

2. OPĆI DIO

2.1. Polimerni materijali

Polimeri su sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule. Naziv polimer dolazi od grčkih riječi poli (grč. πολγ) = mnogo i meros (grč. μερος) = dio. Švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius je 1833. godine prvi put koristio naziv polimer. Berzelius je definirao polimere kao kemijske spojeve koji imaju jednaki sastav i različitu molekulsku masu.[1] Polimeri su kondenzirani sustavi makromolekula, što znači da postoje u čvrstom i kapljevitom stanju, a ne mogu postojati u plinovitom agregatnom stanju. Polimere je moguće podijeliti temeljem različitih kriterija. Prema podrijetlu polimeri mogu biti prirodni i sintetski. Sintetski polimeri se prema kemijskom sastavu dijele na organske, anorganske i anorgansko-organske. Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja sintetski polimeri mogu biti stupnjeviti (postupni, kondenzacijski) i lančani (adicijski), a prema vrsti ponavljanih jednica homopolimeri i kopolimeri. Što se tiče oblika makromolekula sintetski polimeri mogu biti linearni, granati i umreženi, slika 1, a prema primjenskim svojstvima se dijele na poliplaste (plastomeri i duromeri), elastomere, vlakna, premaze, ljepila, veziva i funkcionalne polimere.[2]

Vrste polimera / Struktura	PLASTOMERI				ELASTOMERI		DUROMERI
	amorfni		kristalasti		elasto-plastomeri	umreženi	
	linearna	granata	linearna		rahlo umrežena		prostorno umrežena
shematski prikaz strukture							
strukturna sređenost	amorfna		djelomice kristalna, izotropna	djelomice kristalna, anizotropna	amorfna do slabo sređena		amorfna

Slika 1. Podjela polimera[3]

Prednosti polimernih materijala u odnosu na druge konstrukcijske materijale su:

- niska gustoća
- dobra kemijska postojanost
- dobra otpornost na trošenje
- mali faktori trenja
- dobro prigušenje vibracija
- dobra toplinska i elektroizolacijska svojstva
- deformabilnost pri povišenim temperaturama
- ekonomična serijska izrada proizvoda.

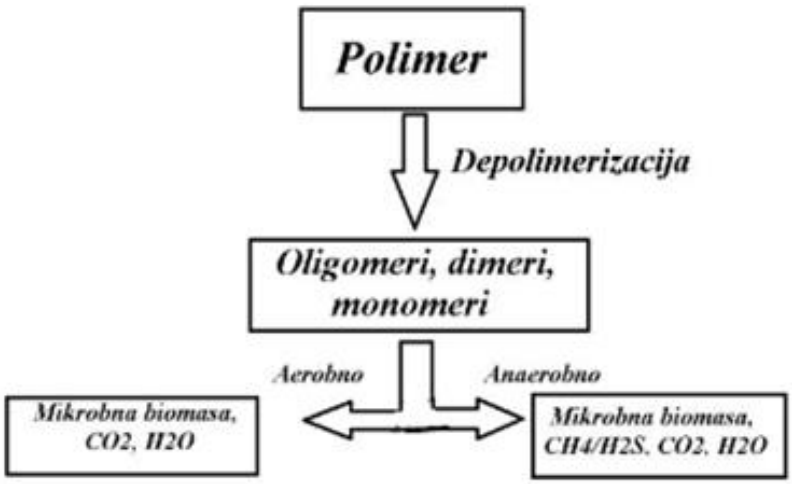
Nedostatci polimernih materijala u odnosu na druge konstrukcijske materijale su:

- ovisnost svojstava o raznim utjecajima
- veća toplinska rastezljivost
- nizak modul elastičnosti
- mala površinska tvrdoća
- podložnost starenju
- mala toplinska provodnost
- utjecaj prerade na svojstva
- neekonomična proizvodnja malih količina proizvoda.[4]

2. 1. 1. Biorazgradljivi polimerni materijali

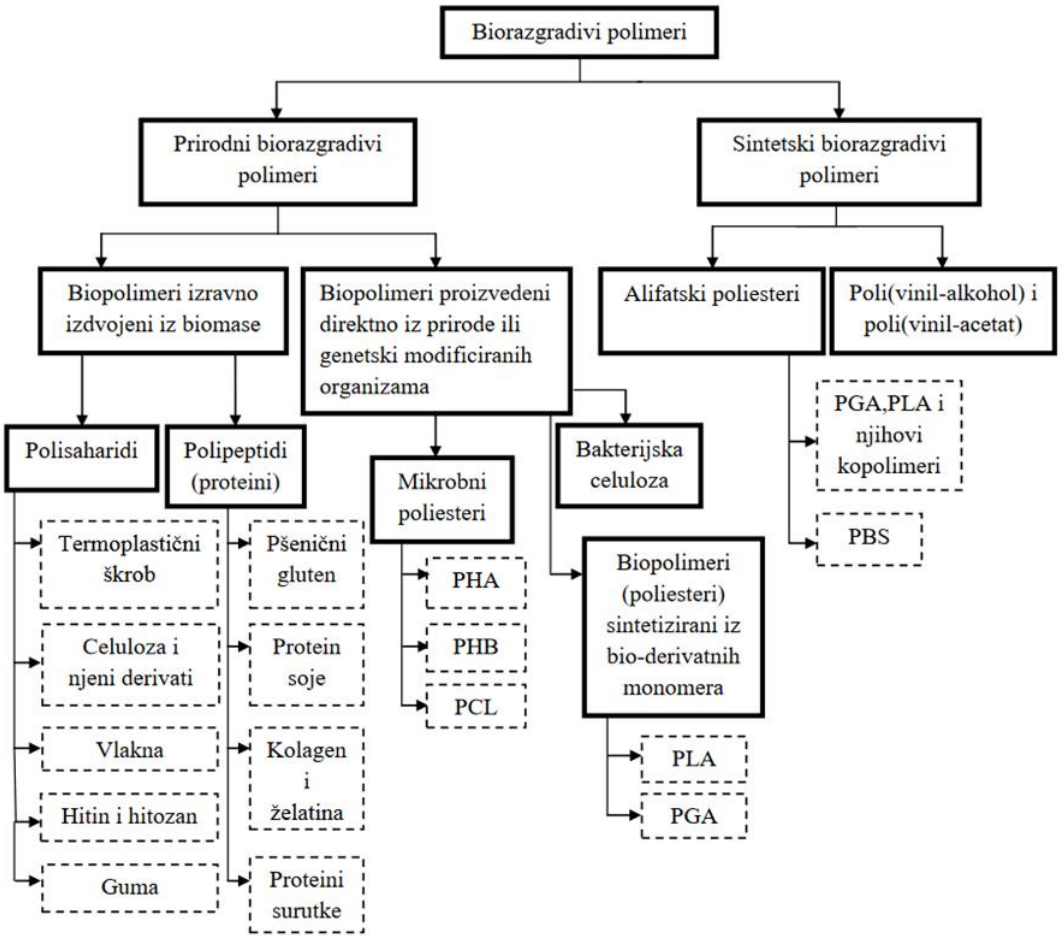
Biorazgradnja ili biološka razgradnja je kemijska razgradnja materijala odnosno polimera izazvana djelovanjem enzima mikroorganizama kao što su bakterije, alge i gljivice. Biorazgradljivi polimeri su razgradljivi polimeri kod kojih je razgradnja rezultat djelovanja prirodnih mikroorganizama (bakterije, alge i gljivice). Biorazgradnja se može odvijati u anaerobnim i aerobnim uvjetima. Produkti razgradnje u anaerobnim uvjetima su ugljični dioksid, metan, biomasa, a u aerobnim uvjetima ugljični dioksid, voda i biomasa. Ukoliko se razgradi 60 - 90 % polimera tijekom 60 do 180 dana polimer je biorazgradljiv. Na brzinu biorazgradnje utječu faktori okoliša (temperatura, prisutnost kisika i vlage) i značajke

polimernog materijala (kemijska struktura, morfologija, molekulna masa, kristalnost i topljivost).[5] Biorazgradnja polimera shematski je prikazana na slici 2.

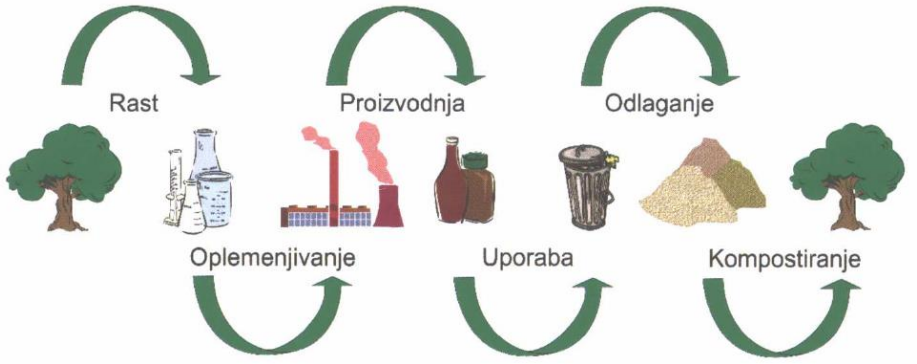


Slika 2. Shematski prikaz razgradnje polimera u aerobnim i anaerobnim uvjetima[6]

Biorazgradljivi polimeri nisu biorazgradljivi tijekom uporabe, ali se nakon uporabe, u povoljnim uvjetima, razgrađuju na niskomolekulske netoksične spojeve i biomasu. Takvi polimeri se razgrađuju u biološkoj okolini: tlu, moru, vodi (rijeke i jezera) i tijelu životinja i ljudi.[7] Komercijalno dostupni biorazgradljivi polimeri mogu se s obzirom na podrijetlo podijeliti u dvije skupine: prirodne biorazgradljive polimere i sintetske biorazgradljive polimere. U prirodne biorazgradljive polimere ubrajaju se biopolimeri izravno izdvojeni iz biomase (škrob, celuloza) i biopolimeri dobiveni biotehnološkim procesom pomoću genetski modificiranih organizama (PHB). U sintetske biorazgradljive polimere ubrajaju se polimeri koji se dobivaju iz monomera porijeklom iz poljoprivrednih kultura (PLA) i polimeri dobiveni iz petrokemikalija (poli(vinil-alkohol), poli(etilen-glikol), poli(ε-kaprolakton)), slika 3. Tijek životnog ciklusa biorazgradljivog polimernog materijala prikazan je na slici 4.



Slika 3. Shematski prikaz biorazgradljivih polimera obzirom na podrijetlo i metodu proizvodnje[6]



Slika 4. Životni ciklus biorazgradljivog polimernog materijala[8]

2. 2. Polilaktid

Polilaktid, linearni dimer laktidne kiseline (2-hidroksipropan-kiselina), prvi je otkrio Pelouze 1845., a kasnije je Nef (1914.) potvrdio prisutnost oligomera laktidne kiseline. Carothers je 1932. predložio postupak dvostupanjske polimerizacije uporabom cikličkog dimera laktidne kiseline. U posljednje vrijeme polilaktid ili polilaktidna kiselina (PLA) se upotrebljavaju u medicini i farmaciji (kiruške rukavice, kiruški konac) te za izradu ambalaže (boce, vrećice, filmovi za pakiranje).

Osnovna svojstva PLA su:

- proizvodnja iz obnovljivih sirovina (kukuruz, šećerna repa, pšenica, krumpir itd.)
- mehanička svojstva mogu se usporediti s onima komercijalnih polimera kao što su polietilen, polipropilen i polistiren
- razgradljivost u ljudskom tijelu i u okolišu
- vrlo niska toksičnost produkata razgradnje.[7]

Na slici 5 prikazan je životni ciklus polilaktida.



Slika 5. Životni ciklus polilaktida[9]

PLA je biorazgradljivi termoplastični alifatski poliester. Proizvodi se polimerizacijom uz otvaranje prstena laktida ili polikondenzacijom iz laktidne (mliječne) kiseline. Laktidna kiselina se dobiva bakterijskom fermentacijom šećera iz kukuruza i šećerne repe ili otpadne biomase poput sirutke i celuloze. Ciklički dimer laktidne kiseline je laktid koji se pojavljuje u tri enantiomerna oblika prikazana na slici 6:

- L-laktid sastavljen od dvije L-laktidne jedinice
- D-laktid sastavljen od dvije D-laktidne jedinice
- mezo-laktid sastavljen od jedne L- i jedne D-laktidne jedinice.[7]



Slika 6. Struktura enantiomernih oblika laktida

Polilaktid i polilaktidna kiselina isti su kemijski spojevi, ali se razlikuju po postupku dobivanja. Polilaktidna kiselina se dobiva polikondenzacijom iz laktidnih (mliječnih) kiselina pri temperaturi od 180 do 200 °C, a dobiveni polimer je niske molekulske mase. Za razliku od polilaktidne kiseline polilaktid se proizvodi postupkom polimerizacije uz otvaranje prstena cikličkog dimera laktidnih kiselina pri temperaturi do 130 °C. Ovim postupkom nastaju polimeri visoke molekulske mase. Prilikom ovih polimerizacija koriste se katalizatori kao što su Lewisove kiseline i metalni alkoksidi.[7]

2. 2. 1. Svojstva polilaktida

Polilaktid se prerađuje poput svakog drugog termoplastičnog polimera i to postupcima ekstruzije, puhanja, injekcijskog prešanja, predenja vlakana, termoformiranja itd. PLA je sklon smanjivanju molekulske mase pri taljenju i osjetljiv je na povišenu temperaturu u prisustvu vlage. Značajke koje utječu na mehanička svojstva i brzinu biorazgradnje PLA su molekulska masa, struktura kristala i morfologija. Polilaktid je pri sobnoj temperaturi tvrd i krt polimer. Staklište PLA se nalazi u temperaturnom intervalu 50-60 °C dok mu je talište u temperaturnom intervalu 175-185 °C. Topljiv je u organskim otapalima poput kloroforma, diklormetana, dioksana, benzena i acetona. Nije topljiv u alkoholima kao što su metanol i etanol. Vrlo važno svojstvo polilaktida je biorazgradljivost jer se sve više teži upotrebi materijala koji nisu štetni za okoliš. Još jedno važno svojstvo za upotrebu polilaktida je propusnost za plinove i pare. Svojstvo propusnosti je vrlo važno kod primjene PLA za ambalažu hrane, razne posude i boce. PLA se može oporabiti na sve tradicionalne načine i to materijalno (recikliranje), kemijski, energijski i kompostiranjem. Kemijska oporaba je najprihvatljiviji način oporabe jer se kemijskom oporabom ponovo stvara mliječna kiselina od koje se mogu napraviti novi proizvodi od PLA. Kompostiranje je najmanje prihvatljiva oporaba jer tada nastaje humus koji ima nisku prodajnu cijenu.[7] Međutim, kemijska oporaba je složen i skup proces.

Komercijalnu primjenu PLA zahvaljuje:

- proizvodnji iz obnovljivih izvora (npr. kukuruz, šećer)
- mehaničkim svojstvima usporedivim sa svojstvima PS
- preradi na opremi za preradu konvencionalnih plastomera
- razgradljivosti u okolišu i ljudskom organizmu
- netoksičnosti razgradnih produkata.[9]

2. 3. Dodatci polimerima

Polimeri se rijetko upotrebljavaju u svom izvornom obliku. Polimerima se dodaju niskomolekulski spojevi, dodatci odnosno aditivi. Ti dodatci modificiraju jedno ili više svojstava polimera. Oni moraju biti djelotvorni u poboljšavanju određenog svojstva, što ovisi o vrsti dodatka, polimeru kojem se dodaje, o procesu homogenizacije te ukupnom mehanizmu djelovanja. Dodatci ne smiju hlapiti, migrirati prema površini i stvarati agregate ili kristalne nakupine te je poželjno da su niske toksičnosti. Poboljšavajući jedno svojstvo dodatci mogu narušavati druga svojstva polimera i zbog toga je prilikom odabira dodatka važno obratiti pažnju na njegovo ukupno djelovanje. Dodatci se svrstavaju u sljedeće skupine: modifikatori mehaničkih svojstava, dodatci za povećanje postojanosti, dodatci za poboljšanje preradbe, modifikatori optičkih svojstava, modifikatori površinskih svojstava i dodatci za smanjenje gorivosti.[1] Temeljni dodatci polimernim materijalima navedeni su u tablici 1.

Tablica 1. Temeljni dodatci polimernim materijalima[1]

Dodatak	**Maseni udjel / %**	**Dodatak**	**Maseni udjel / %**
Antioksidansi	0,01 – 2,0	Preradbeni dodatci	0,5 – 5,0
Svjetlosni stabilizatori	0,1 – 1,0	Dodatci za smanjenje gorivosti	1,0 – 20
Toplinski stabilizatori	0,1 – 2,0	Omekšavala	do 25
Antistatici	0,1 – 1,0	Ojačala	25 – 40
Bojila	0,02 – 3,0	Punila	do 50

Omekšavala ili plastifikatori se uglavnom dodaju plastomerima i manje elastomerima, a smanjuju međumolekulske sile. Rezultat je porast slobodnog volumena i gibljivosti makromolekula što doprinosi elastičnosti materijala. Također, snižava se i staklište i

viskoznost taljevine, čime se olakšava preradba. Polimerni materijali se bojaju organskim bojilima i organskim/anorganskim pigmentima. Pigmenti se dodaju u masu i njihove čestice moraju biti malih dimenzija. Punila i ojačala su anorganski ili organski dodatci. Mogu biti fino dispergirani praškasti ili vlaknasti materijali u polimernoj matrici. Smanjuju ukupnu cijenu koštanja polimernog materijala, a s druge strane poboljšavaju određena svojstva (čvrstoća, žilavost, tecivost taljevine, električna i toplinska vodljivost). Antistatici sprječavaju nastajanje elektrostatičkog naboja, a voda je najjednostavniji antistatik. Antioksidansi se dodaju zbog usporavanja ili zaustavljanja oksidacijske razgradnje. Više od 90 % antioksidansa se koristi u proizvodnji PE, PP, PS i ABS. Toplinski stabilizatori poboljšavaju toplinsku postojanost tijekom preradbe i uporabe, a svjetlosni stabilizatori sprječavaju prodiranje svjetlosti, posebno ultraljubičaste svjetlosti. Dodatci za smanjenje gorivosti utječu na smanjenje dodirne površine s kisikom, na proces pirolitičke razgradnje te na mehanizme procesa gorenja.[1]

2. 3. 1. Zeolit klinoptilolit

Naziv zeolit dolazi od grčkih riječi zein (grč. ζειν) = vreti ili kipjeti i lithos (grč. λιθος) = stijena. Švedski mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt je 1756. godine otkrio prvi prirodni mineral zeolita. Zeoliti su alumosilikati koji se mogu naći u vulkanskim sedimentnim stijenama, slanim alkalnim jezerima i tlima te u dubokim morskim sedimentima. Nastaju reakcijom vulkanskog stakla, pepela i vode pri različitom tlaku i temperaturi. Poznato je 50 vrsta minerala zeolita, a najviše ima kabazita, klinoptilolita, mordenita, erionita, heulandita i filipsita. Klinoptilolit je najrasprostranjeniji i najviše korišteni mineral prirodnog zeolita. Toplinski je stabilan iznad 500 °C. Klinoptilolit je prisutan u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla s udjelom 60-90 %. Brojna su nalazišta klinoptilolita u svijetu. U Hrvatskoj su nalazišta klinoptilolita u požeškoj kotlini na sjevernom dijelu planine Papuk i na sjeverozapadnom dijelu Hrvatskoga zagorja na širem području Maceljske gore. Zeoliti su hidratizirani alumosilikati, prostorno-mrežaste strukture sastavljene od SiO_4 i AlO_4 tetraedara spojenih preko zajedničkih atoma kisika. To su mikroporozni materijali jer rešetku zeolita čine kanali dimenzije 0,2-1 nm. U strukturi

zeolita se nalazi zeolitna voda koja zagrijavanjem napušta zeolit. Zeoliti posjeduju karakteristična svojstva koja su važna za njihovu upotrebu: toplinska stabilnost, kemijska otpornost, molekulska sita i katalitička svojstva. Također, pokazuju i adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva. Danas se zeoliti sve više modificiraju kako bi se poboljšala adsorpcijska i ionoizmjenjivačka svojstva i kako bi se pronašli još neki novi načini primjene zeolita. Zahvaljujući svojim adsorpcijskim, ionoizmjenjivačkim, katalitičkim, biološkim, mehaničkim i toplinskim svojstvima imaju raznovrsnu primjenu u industriji, poljoprivredi, obradi otpadnih voda, remedijaciji okoliša i medicini.[10]

2. 4. Kompoziti

Kompoziti su materijali sastavljeni od dvaju ili više materijala različitih svojstava. Kompoziti se sastoje od dvije komponente: matrice i ojačala. Matrica štiti punilo od vanjskih utjecaja i ima važnu ulogu u prijenosu opterećenja na punilo. Ojačalo može biti u obliku vlakna ili čestica. Ojačalo se naziva punilom kada je u obliku čestica. Zadaća ojačala je da bude glavni nosivi element kompozita odnosno da poveća modul elastičnosti i čvrstoću te smanji rastezljivost materijala matrice. Da bi materijal bio kompozitni, granica između matrice i ojačala mora biti makroskopski ili mikroskopski vidljiva. S obzirom na vrstu materijala od kojeg je matrica izrađena kompoziti se dijele na polimerne, metalne i keramičke. Kompoziti se proizvode da bi se dobili materijali takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. Ponekad je primarni razlog proizvodnje kompozita sniziti cijenu koštanja materijala. Kompoziti imaju široku primjenu: oprema za kućanstvo, elektronika, sportska oprema, vozila, vojna, zračna i svemirska tehnika.[11] U prirodi su prisutni kompoziti poput drva ili kosti. Drvo je sastoji od vlakana celuloze i lignina, a kost se sastoji od kolagena i drugih proteina te od soli kalcijeva fosfata.[12]

2. 4. 1. Polimerni kompoziti

Polimerni kompoziti su višefazni sustavi koji se sastoje od polimerne matrice i anorganskih ili organskih dodataka. Polimerna matrica predstavlja kontinuiranu fazu koja okružuje organski ili anorganski dodatak. Dakle, polimerni kompoziti su smjese polimera s organskim ili anorganskim dodatcima određenog geometrijskog oblika (vlakna i čestice). Dodatci u obliku vlakana mogu biti kontinuirani (duga vlakna) i diskontinuirani (kratka vlakna). S obzirom na kemijski sastav dodatci mogu biti organski i anorganski, a s obzirom na ulogu u kompozitu dijele se na ojačala, punila i ojačavajuća punila. Ojačala su tvrđa i kruća u odnosu na polimere te povećavaju module (modul elastičnosti i modul pohrane energije) i tvrdoću kompozita. Punila su dodatci koji zbog svojih geometrijskih karakteristika površine ili kemijskog sastava mogu samo povećati module polimernih materijala, a čvrstoću ne mijenjaju ili čak smanjuju. Njihov najvažniji doprinos je smanjenje cijene koštanja gotovog proizvoda. Ojačavajuća punila su dodatci čiji je cilj poboljšanje mehaničkih svojstava polimernih materijala, osobito čvrstoće. Na svojstva polimernih kompozita utječu sljedeći parametri: svojstva aditiva, sastav kompozita, interakcija komponenata na granicama faza i metoda proizvodnje polimernih kompozita. Dodatci se dodaju u polimerne materijale zbog modifikacije ili poboljšanja svojstava materijala, sniženja cijene koštanja konačnog proizvoda, poboljšanja i bolje kontrole procesa prerade polimera.[12]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3. 1. Materijal i pribor

U svrhu priprave PLA kompozita korišteni su:

- granule PLA 3100HP (NatureWorks, SAD), slika 8

- kloroform (Lach-Ner, Hrvatska)

- prirodni zeolit klinoptilolit (veličina čestica: 10 mikrona, 85-95 % klinoptilolita), (Rota Mining Corporation, Turska), slika 7

- vodovodna voda.

Potreban laboratorijski pribor i uređaji:

- analitička vaga

- staklene čaše

- satno stakalce

- sušionik

- eksikator

- magnetska miješalica

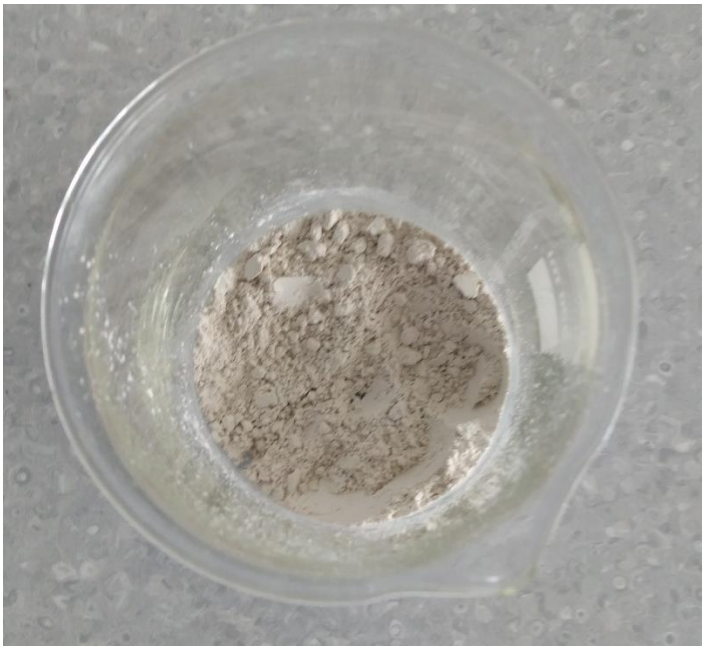
- Petrijeve zdjelice

- digestor

- digitalni mikrometar (Mitutoyo)

- FT-IR spektrometar Spectrum One (Perkin-Elmer, SAD)

- termogravimetar Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, USA).



Slika 7. Klinoptilolit



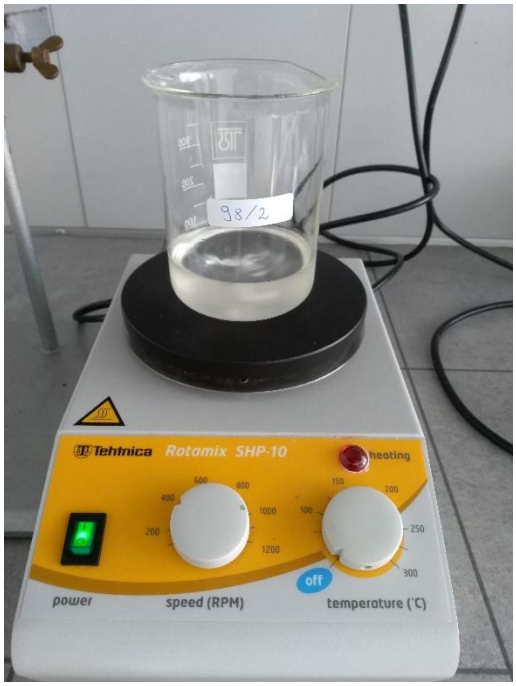
Slika 8. Granule PLA

3. 2. Postupak pripreme kompozita polilaktid/klinoptilolit

Za pripremu kompozita upotrijebljeni su granule PLA, kloroform i klinoptilolit. Prije izrade kompozita klinoptilolit je sušen u sušioniku dva sata pri 105 °C kako bi se uklonila prisutna vlaga. U staklene čaše od 250 mL stavljeno je 2,5 g PLA i 100 mL kloroforma. Na svaku čašu napisana je oznaka uzorka. Čaše su prekrivene aluminijskom folijom i ostavljene da odstoje 24 sata kako bi se granule PLA otopile. Otopina PLA u kloroformu je miješana na magnetskoj miješalici 10 minuta brzinom 350 okretaja u minuti. Nakon toga otopini PLA u kloroformu dodan je osušeni klinoptilolit i miješano je na magnetskoj miješalici 60 minuta brzinom 350 okretaja u minuti, slika 9. Kompoziti PLA/klinopltilolit pripremljeni su u omjeru 100/0, 98/2, 96/4, 94/6, 92/8, 90/10. U tablici 2 prikazan je sastav PLA/klinoptilolit kompozita. U Petrijeve zdjelice stavljeno je po 20 mL otopine PLA u koloroformu s klinoptilolitom svih kompozita (za svaki kompozit po dva uzorka). Filmovi su dobiveni isparavanjem otapala tijekom 24 sata pri temperaturi okoline u digestoru. Na slikama 10-15 prikazani su filmovi kompozita polilaktid/klinoptilolit.

Tablica 2. Sastav kompozita PLA/klinoptilolit

Uzorak	**Oznaka**	**PLA/klinoptilolit / %**	**PLA/klinoptilolit / g**	**Volumen kloroforma / mL**
100/0	PLA_100_0	100/0	2,50/0,00	100
98/2	PLA_98_2	98/2	2,45/0,05	100
96/4	PLA_96_4	96/4	2,40/0,10	100
94/6	PLA_94_6	94/6	2,35/0,15	100
92/8	PLA_92_8	92/8	2,30/0,20	100
90/10	PLA_90_10	90/10	2,25/0,25	100



Slika 9. Magnetska miješalica tijekom homogenizacije otopine PLA u kloroformu s klinoptilolitom



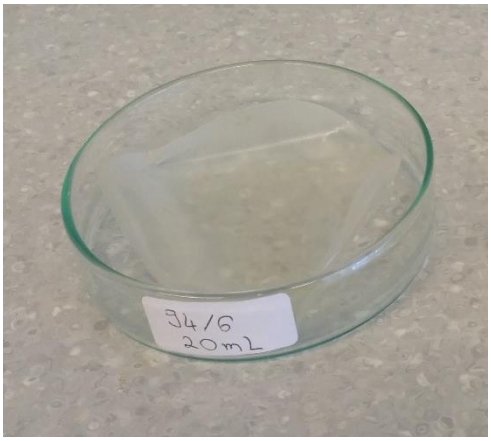
Slika 10. Kompozit PLA/klinoptilolit 100/0



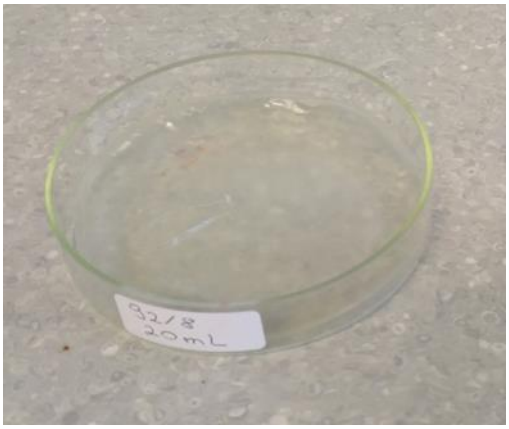
Slika 11. Kompozit PLA/klinoptilolit 98/2



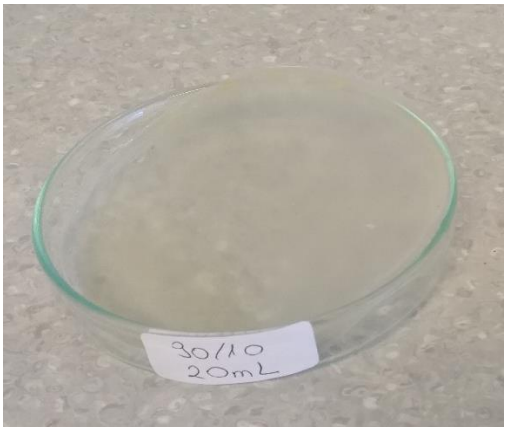
Slika 12. Kompozit PLA/klinoptilolit 96/4



Slika 13. Kompozit PLA/klinoptilolit 94/6



Slika 14. Kompozit PLA/klinoptilolit 92/8



Slika 15. Kompozit PLA/klinoptilolit 90/10

3. 3. Određivanje debljine filmova kompozita

Osušeni filmovi kompozita su izvađeni iz Petrijevih zdjelica. Digitalnim mikrometrom (slika 16) je na tri mjesta izmjerena debljina svakog filma i izračunata je srednja vrijednost debljine filma.



Slika 16. Digitalni mikrometar Mitutoyo

3. 4. Infracrvena spektroskopija

Za određivanje zaostalog otapala u kompozitima PLA/klinoptilolit korištena je infracrvena spektroskopska analiza provedena FT-IR spektrometrom Spectrum One (Perkin-Elmer, SAD), slika 17. FT-IR spektrogrami uzoraka (u obliku tankih filmova) PLA/klinoptilolit snimljeni su tehnikom vodoravne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, *HATR*) na kristalu cinkovog selenida (ZnSe). Snimanje je provedeno pri rezoluciji 4 cm^{-1}, u području valnih brojeva 4000-650 cm^{-1}. Uzorak je stavljen na kristal cinkov selenid (slike 18 i 19), osiguran je dobar kontakt između uzorka i kristala pomoću poklopca i ručice za primjenu sile na uzorak te provedeno snimanje.



Slika 17. FT-IR spektrometar Spectrum One (Perkin-Elmer, SAD) s dodatkom za snimanje HATR tehnikom[13]



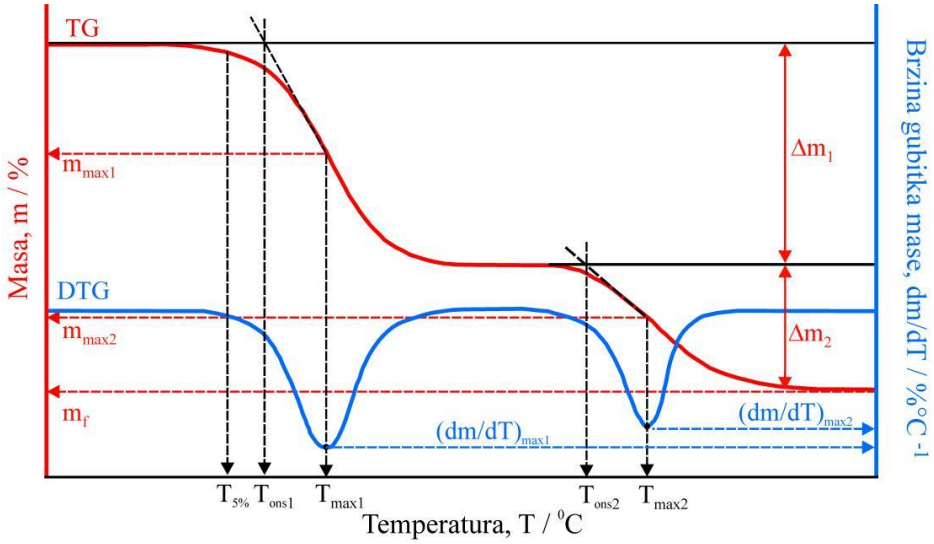
Slika 18. Komponenta dodatka za HATR s kristalom cinkovog selenida za čvrste uzorke[13]



Slika 19. Komponenta dodatka za HATR s kristalom cinkovog selenida za praškaste i kapljevite uzorke[13]

3. 5. Neizotermna termogravimetrijska analiza

Toplinska razgradnja PLA i kompozita istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom (TG) analizom, termogravimetrom Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, USA), slika 21. Masa ispitaka bila je oko 11 mg. TG analiza provedena je u temperaturnom području od 50 do 550 °C u struji dušika (protok je 20 $cm^3\,min^{-1}$) pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}. Rezultati neizotermne termogravimetrijske analize su termogravimetrijska (TG) krivulja i derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG krivulja (slika 20, crvena krivulja) predstavlja promjenu mase ispitaka u ovisnosti o temperaturi, a DTG krivulja (slika 20, plava krivulja) predstavlja brzinu promjene mase ispitaka s temperaturom. Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao jedan ili više oštrih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase, a na DTG krivulji u obliku jednog ili više pikova.



Slika 20. Određivanje značajki TG i DTG krivulja[7]

Iz TG (crvena) i DTG (plava) krivulja mogu se odrediti sljedeće značajke:

- temperatura početka razgradnje ispitka (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 pojedinom razgradnom stupnju, Δm / g ili %
- ostatna masa ispitka na kraju procesa toplinske razgradnje, m_f / g

Toplinska postojanost polimera i polimernih materijala najčešće se definira temperaturom početka razgradnje ispitka.[7]



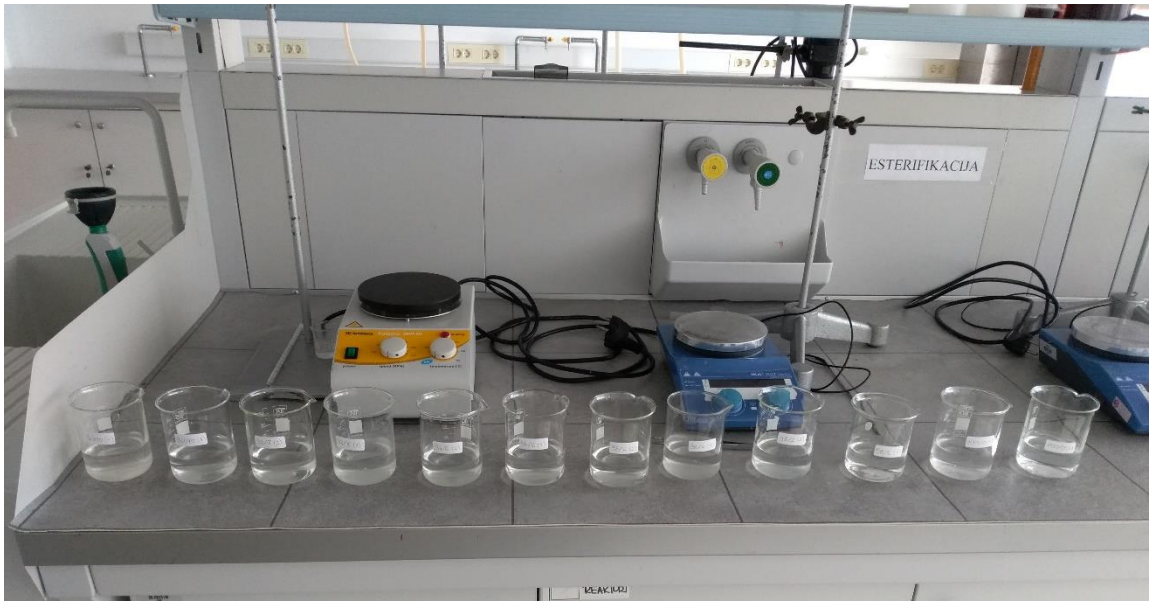
Slika 21. Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, USA)

3. 6. Ponašanje kompozita PLA/klinoptilolit u vodi

Iz filmova kompozita izrezana su po dva uzorka dimenzija 4x4 cm (slika 22) i izvagana na analitičkoj vagi (m_0). Svaki uzorak je stavljen u čašu sa 100 ml vodovodne vode pri sobnoj temperaturi 25,5 °C, slika 23. Na svakoj čaši je napisana oznaka uzorka. Nakon 24 sata uzorci su izvađeni iz vode, pažljivo obrisani papirnatim ručnikom i izvagani ($m_{x\ dan}$). Uzorci su ponovno vraćeni u vodu i postupak je ponavljan sve dok dva uzastopna mjerenja nisu bila ista.



Slika 22. Uzorci kompozita PLA/klinoptilolit prije stavljanja u vodu



Slika 23. Uzorci kompozita PLA/klinoptilolit u vodi

4. REZULTATI

4. 1. Određivanje debljine filmova kompozita

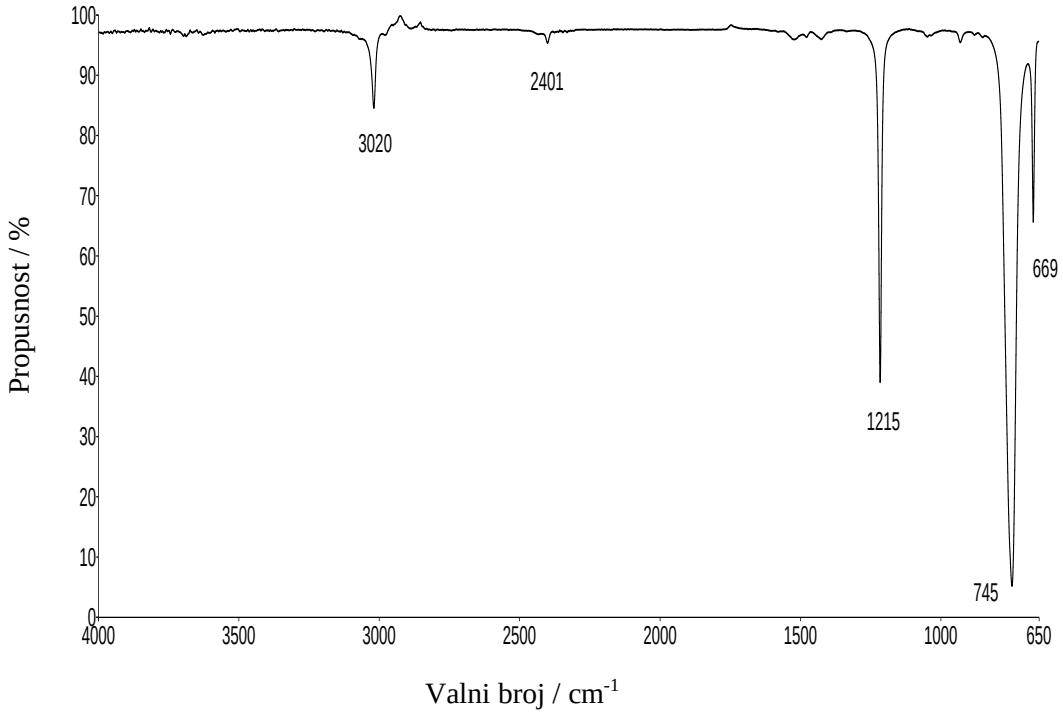
Debljina dobivenih filmova kompozita PLA/klinoptilolit prikazana je u tablici 3:

Tablica 3. Debljina filmova kompozita

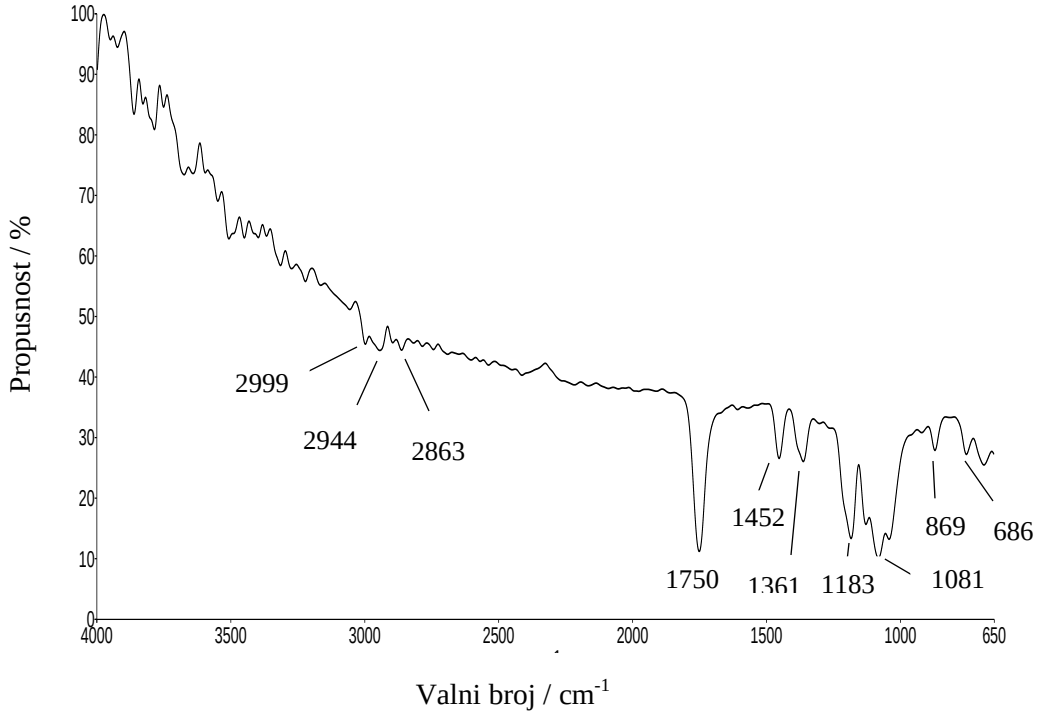
Uzorak	**Oznaka**	**Broj uzorka**	**Debljina filma / mm**			
			I	**II**	**III**	**Srednja vrijednost**
100/0	PLA_100_0	1.	0,076	0,074	0,075	0,075
		2.	0,072	0,077	0,073	0,074
98/2	PLA_98_2	1.	0,090	0,088	0,090	0,089
		2.	0,092	0,084	0,086	0,087
96/4	PLA_96_4	1.	0,084	0,085	0,090	0,086
		2.	0,100	0,092	0,098	0,097
94/6	PLA_94_6	1.	0,094	0,097	0,100	0,097
		2.	0,096	0,102	0,098	0,099
92/8	PLA_92_8	1.	0,112	0,115	0,107	0,111
		2.	0,109	0,114	0,110	0,111
90/10	PLA_90_10	1.	0,111	0,112	0,109	0,110
		2.	0,112	0,114	0,111	0,112

4. 2. Infracrvena spektroskopija

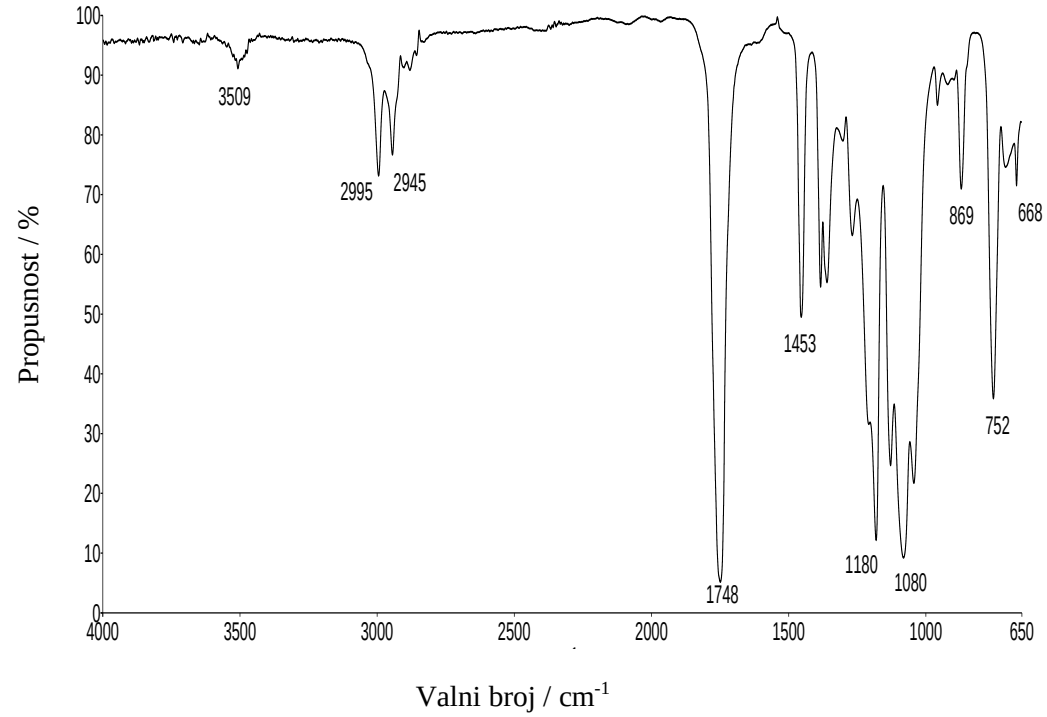
Na slikama 24-31 prikazani su FT-IR spektri izvornog polilaktida, kloroforma i kompozita PLA/klinoptilolit s ciljem određivanja zaostatka otapala odnosno kloroforma u kompozitima.



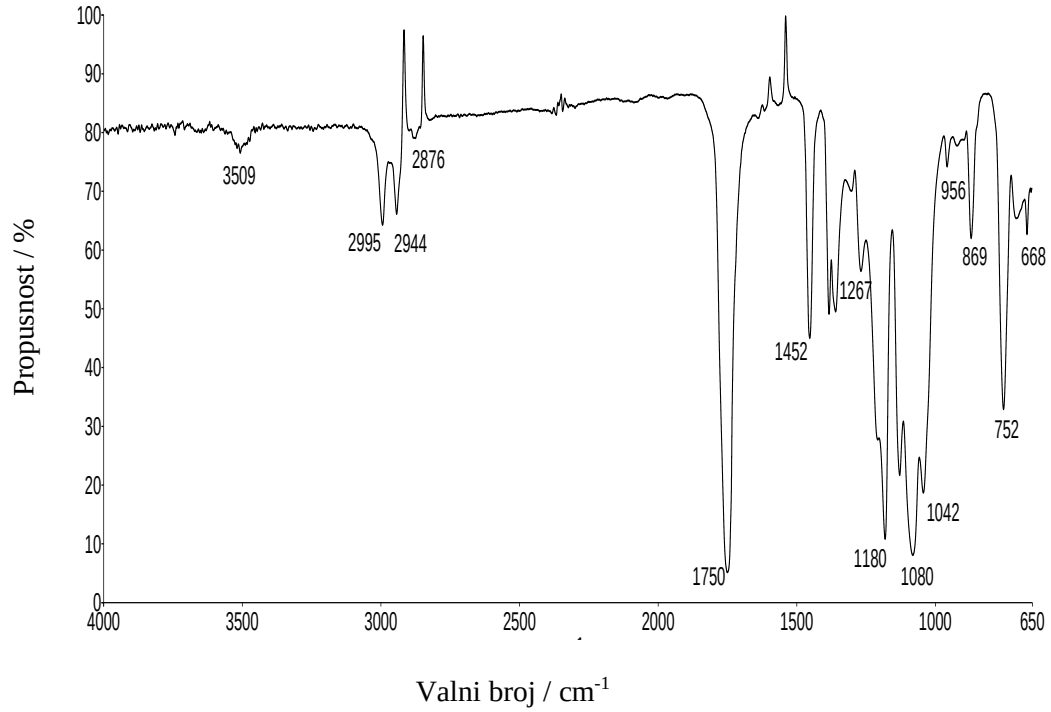
Slika 24. FT-IR spektar kloroforma



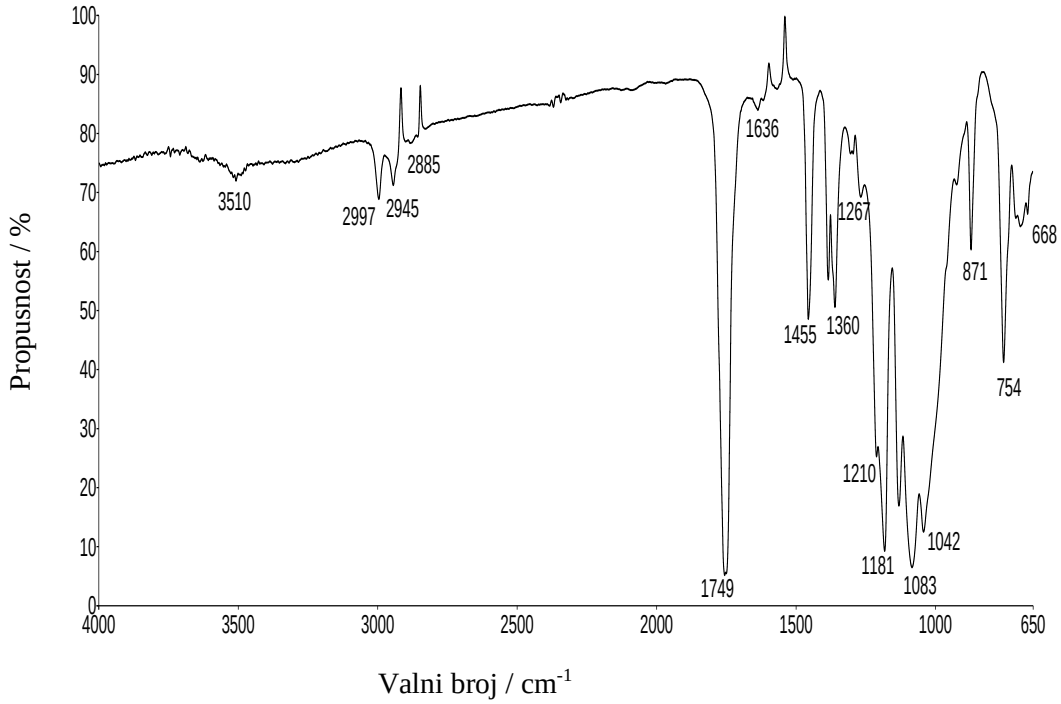
Slika 25. FT-IR spektar izvornog PLA



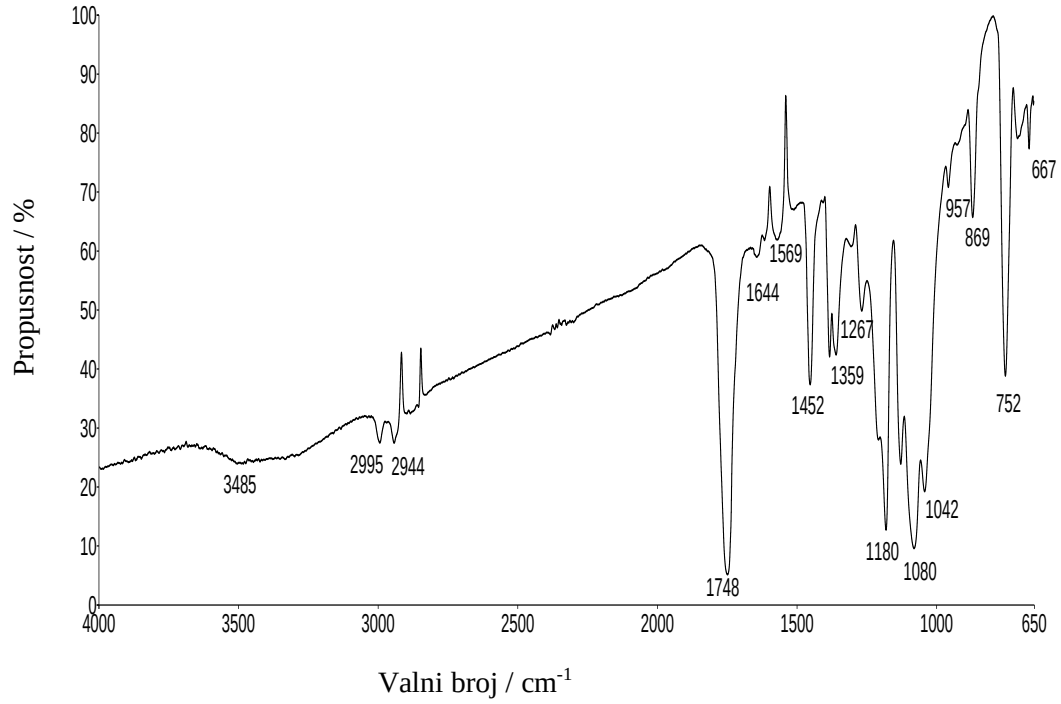
Slika 26. FT-IR spektar kompozita PLA/klinoptilolit 100/0



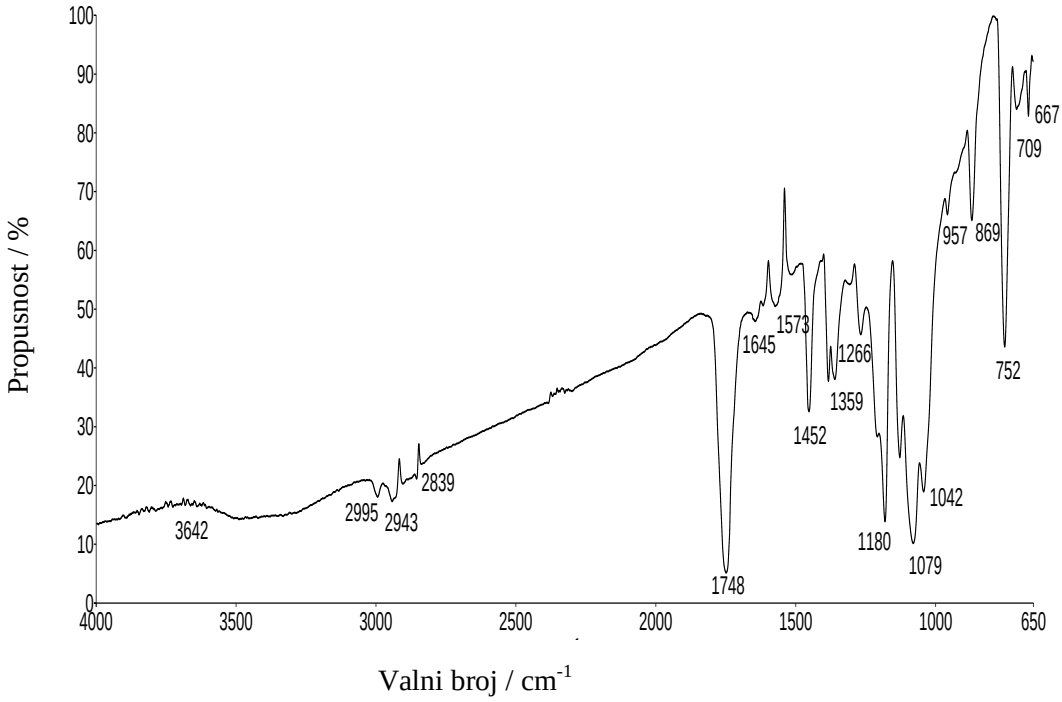
Slika 27. FT-IR spektar kompozita PLA/klinoptilolit 98/2



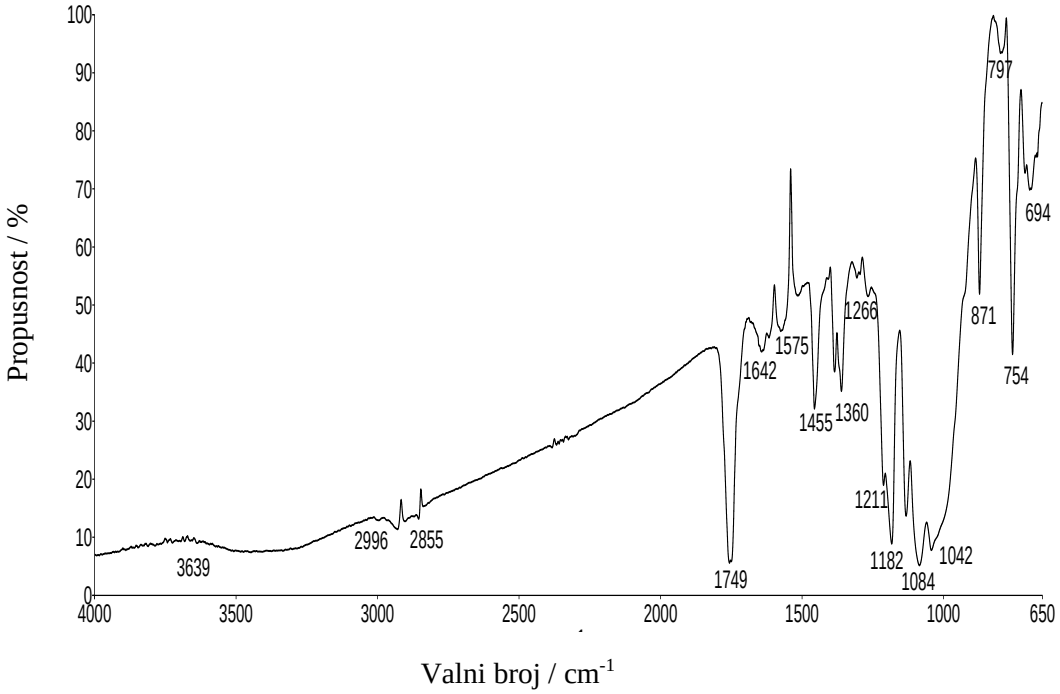
Slika 28. FT-IR spektar kompozita PLA/klinoptilolit 96/4



Slika 29. FT-IR spektar kompozita PLA/klinoptilolit 94/6



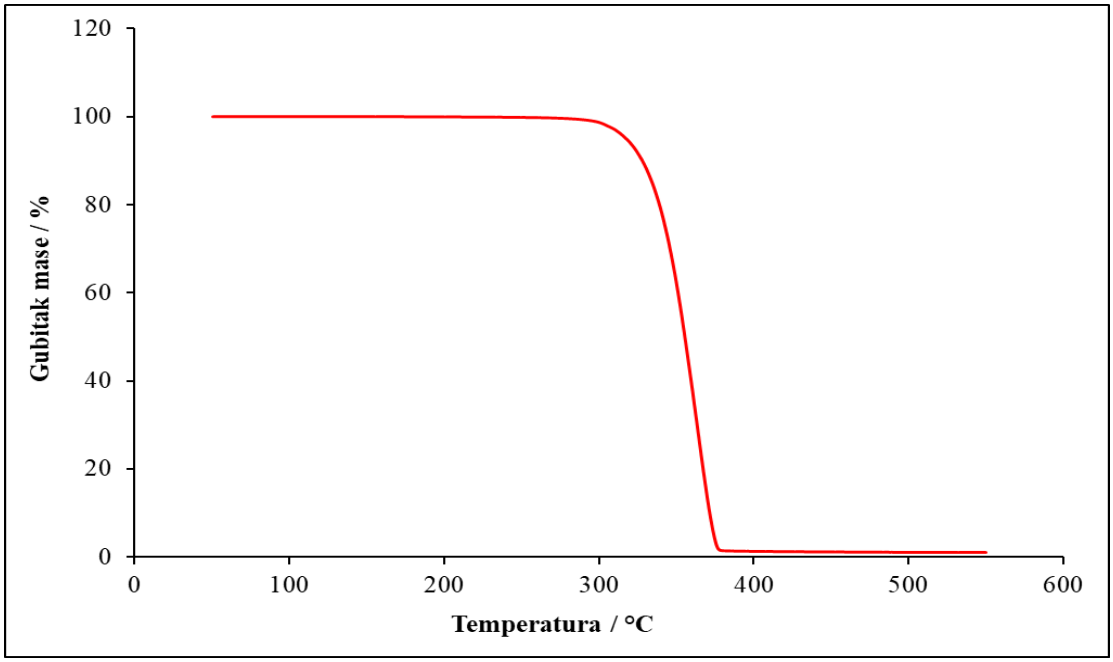
Slika 30. FT-IR spektar kompozita PLA/klinoptilolit 92/8



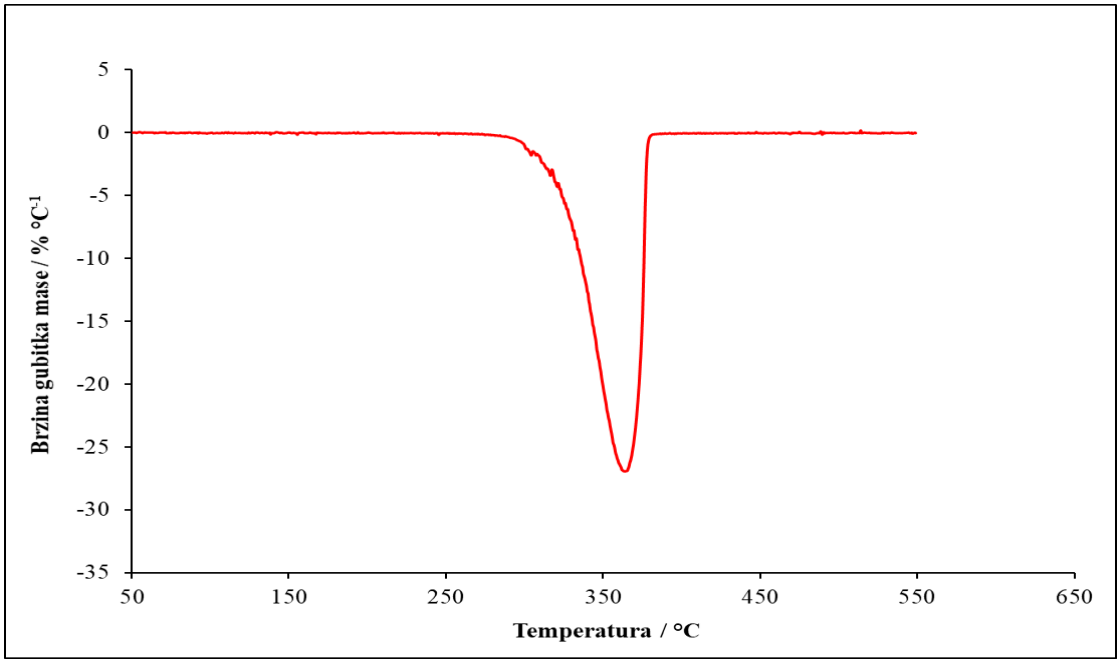
Slika 31. FT-IR spektar kompozita PLA/klinoptilolit 90/10

4. 3. Neizotermna termogravimetrijska analiza

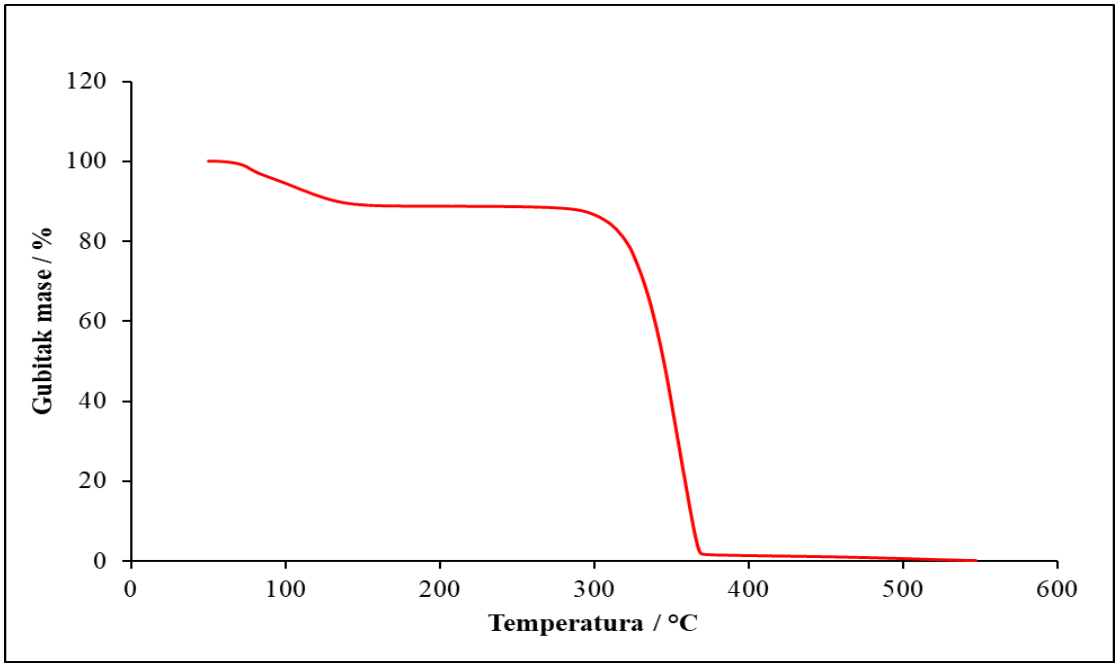
Nakon provedene neizotermne termogravimetrijske analize obrađene su termogravimetrijske (TG) i derivirane termogravimetrijske (DTG) krivulje granula polilaktida i pripremljenih kompozita. Dobivene TG i pripadajuće DTG krivulje su prikazane na slikama 32-47. U tablici 4 su prikazane ostale značajke dobivene analizom TG i DTG krivulja procesa neizotermne toplinske razgradnje.



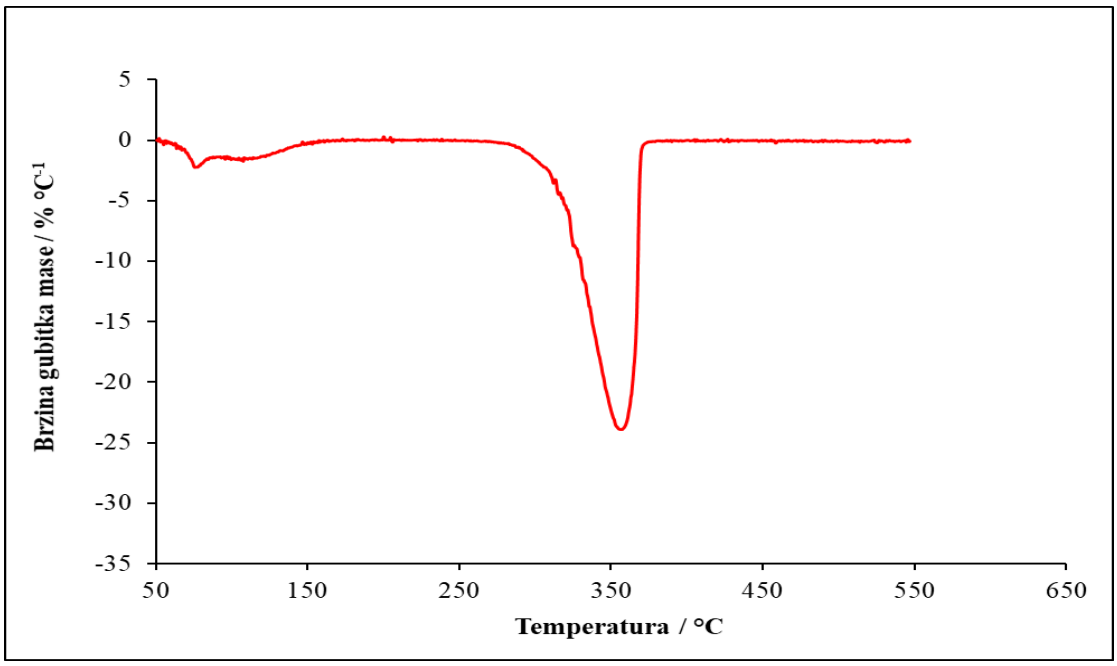
Slika 32. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje izvornog polilaktida pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



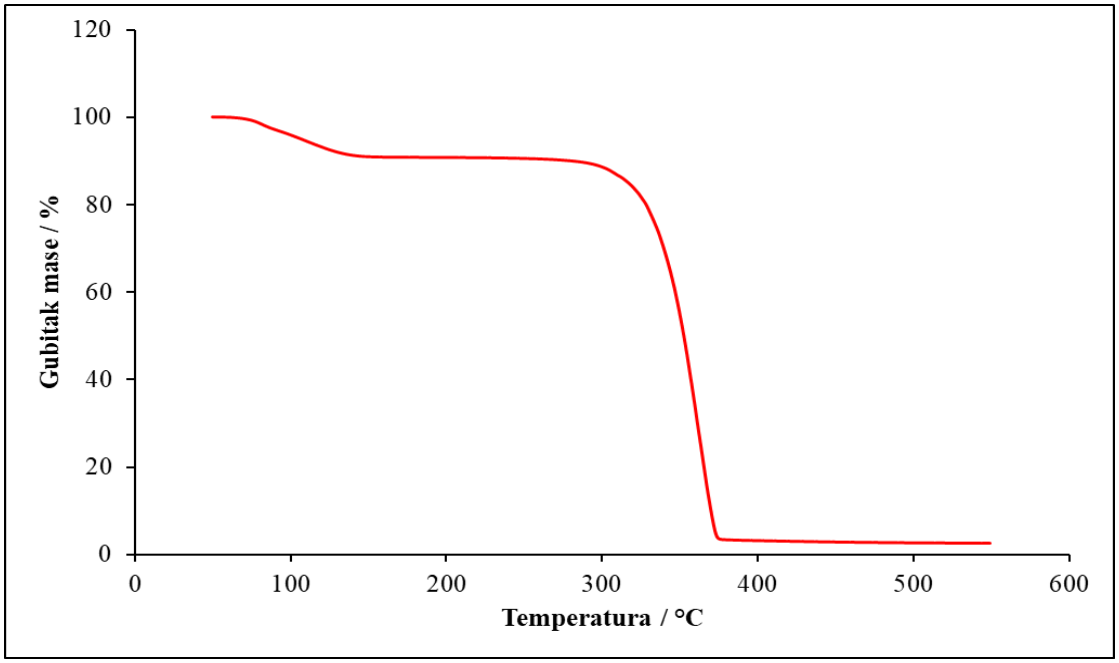
Slika 33. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje izvornog polilaktida pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



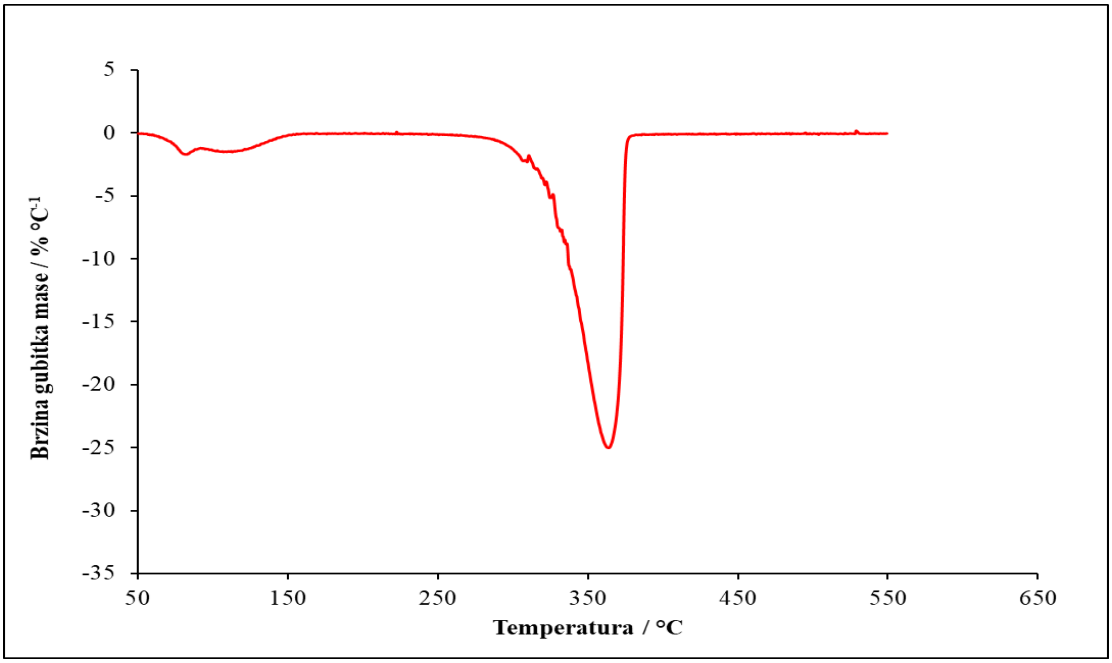
Slika 34. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/klinoptilolit 100/0 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



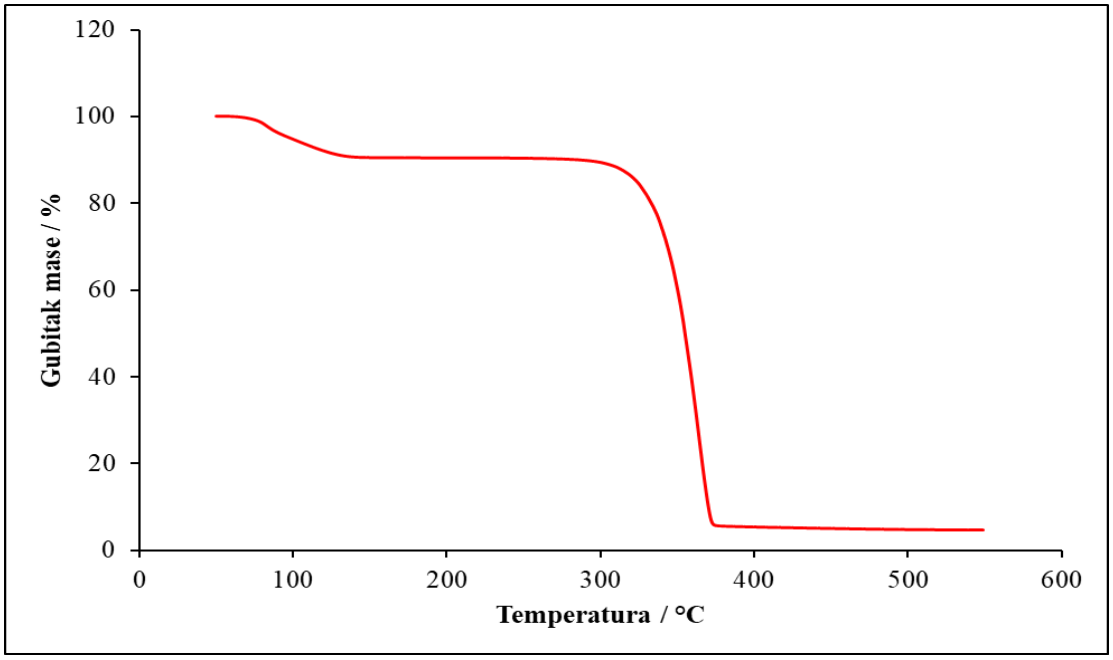
Slika 35. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/klinoptilolit 100/0 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



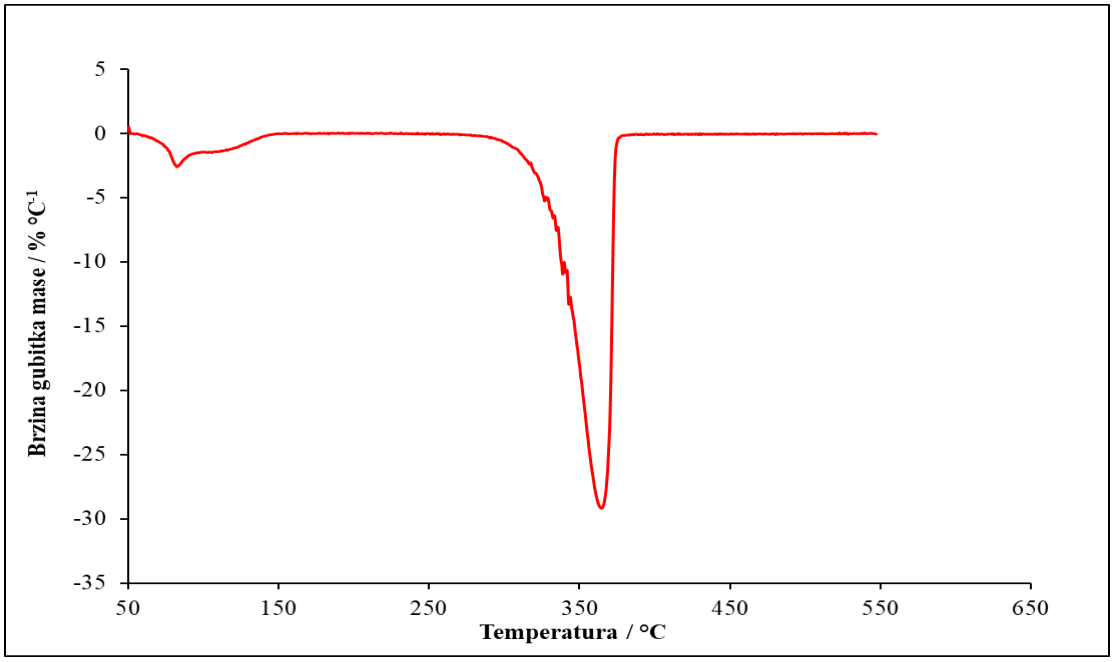
Slika 36. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/klinoptilolit 98/2 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



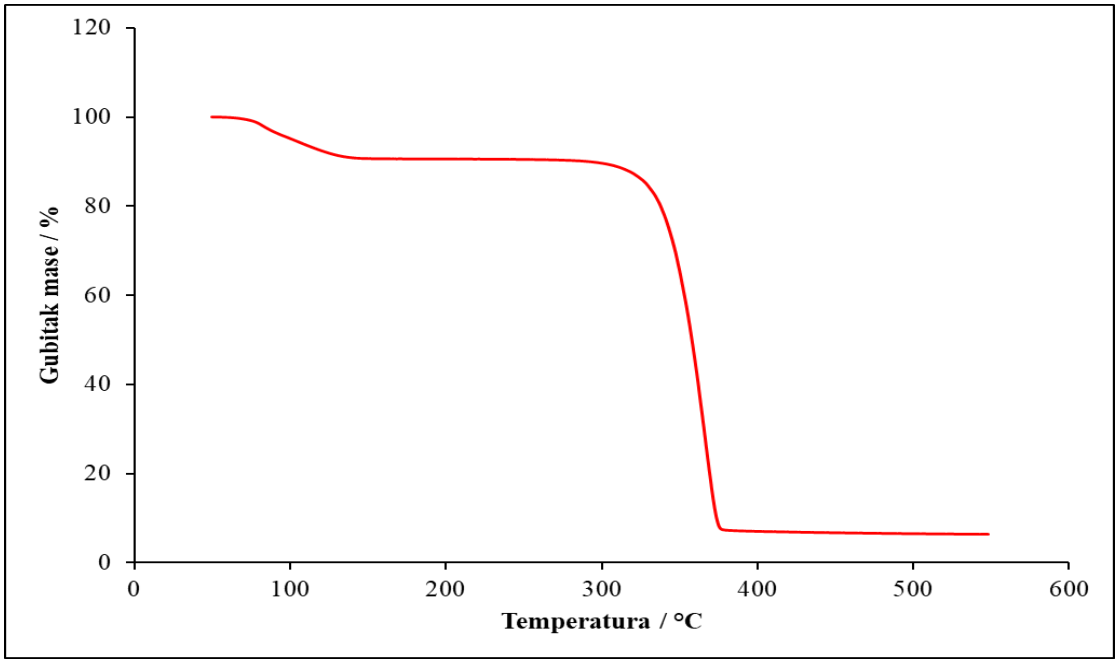
Slika 37. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/klinoptilolit 98/2 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



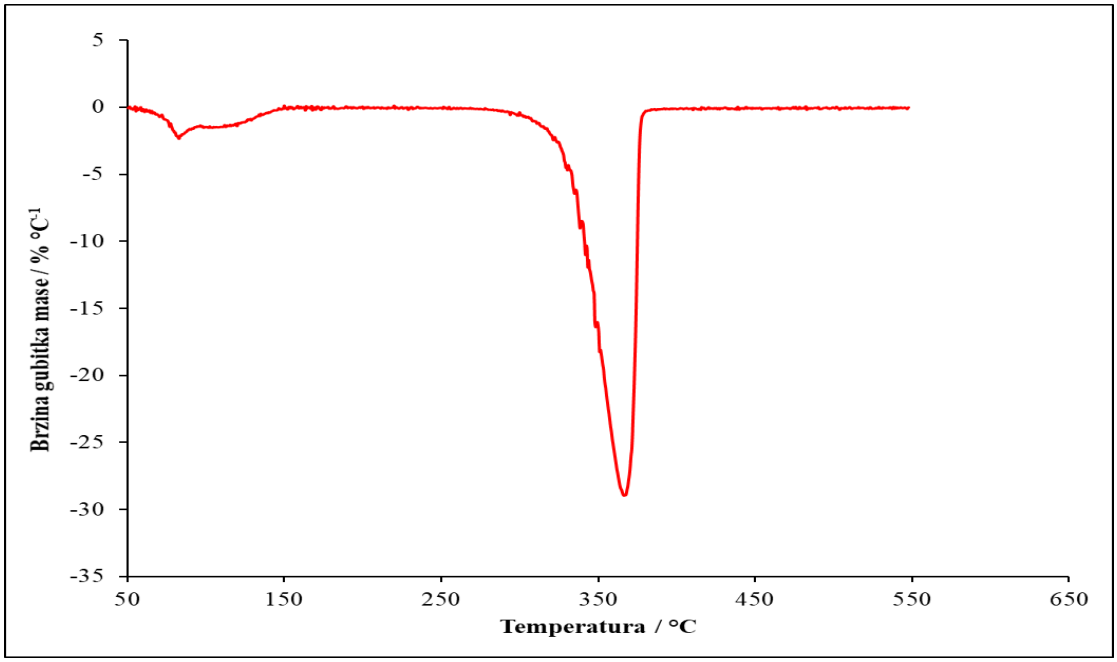
Slika 38. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/klinoptilolit 96/4 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



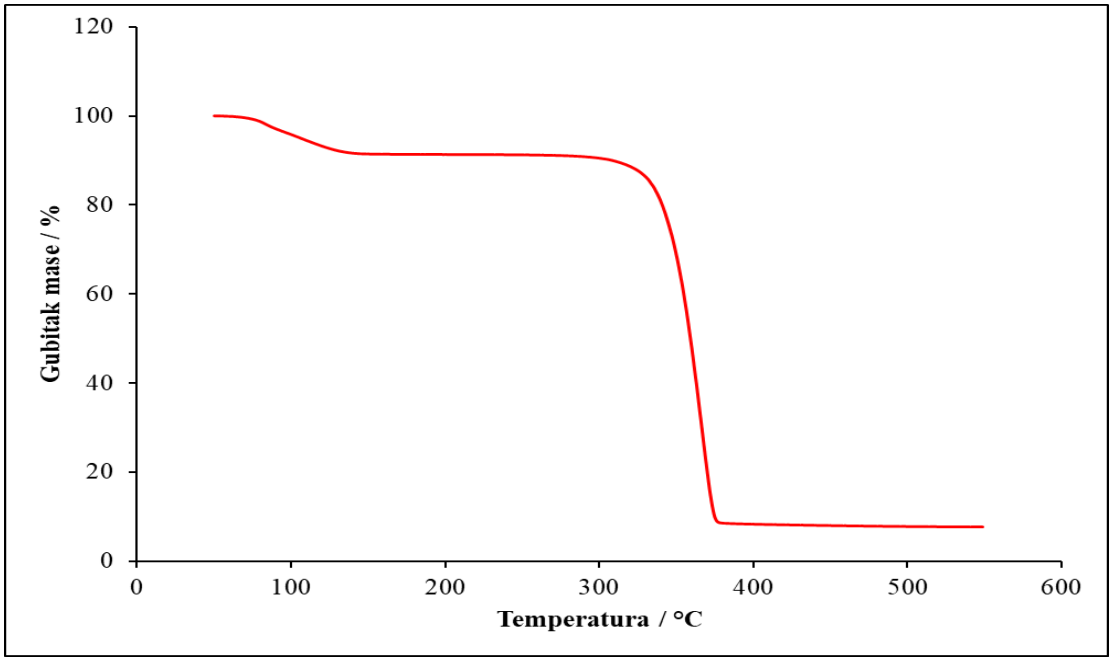
Slika 39. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/klinoptilolit 96/4 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



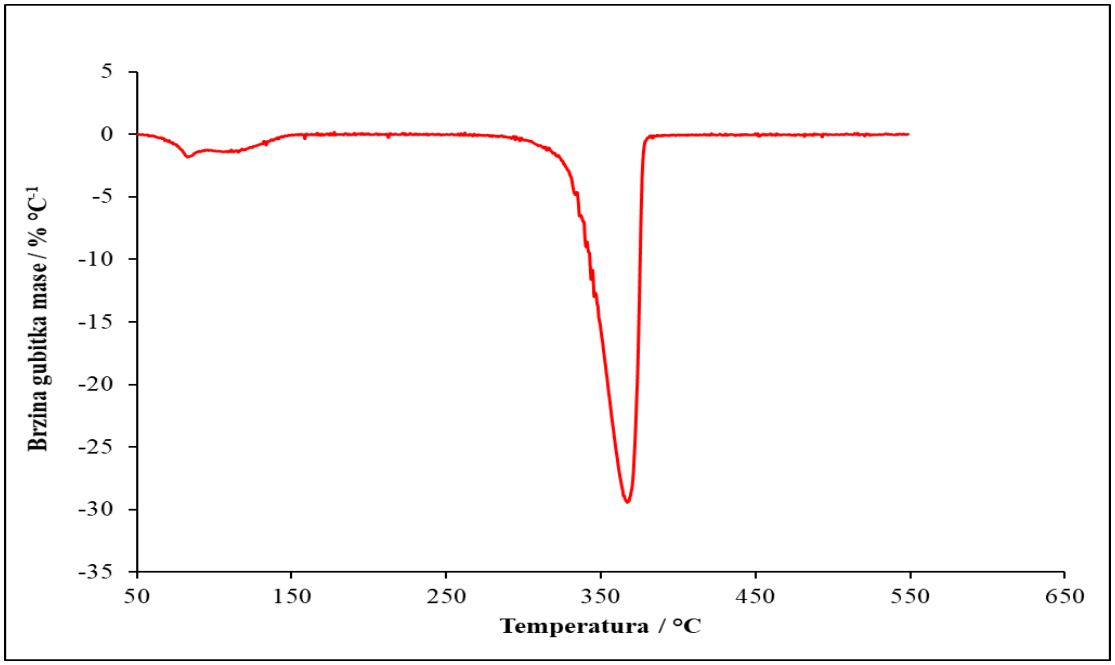
Slika 40. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/klinoptilolit 94/6 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



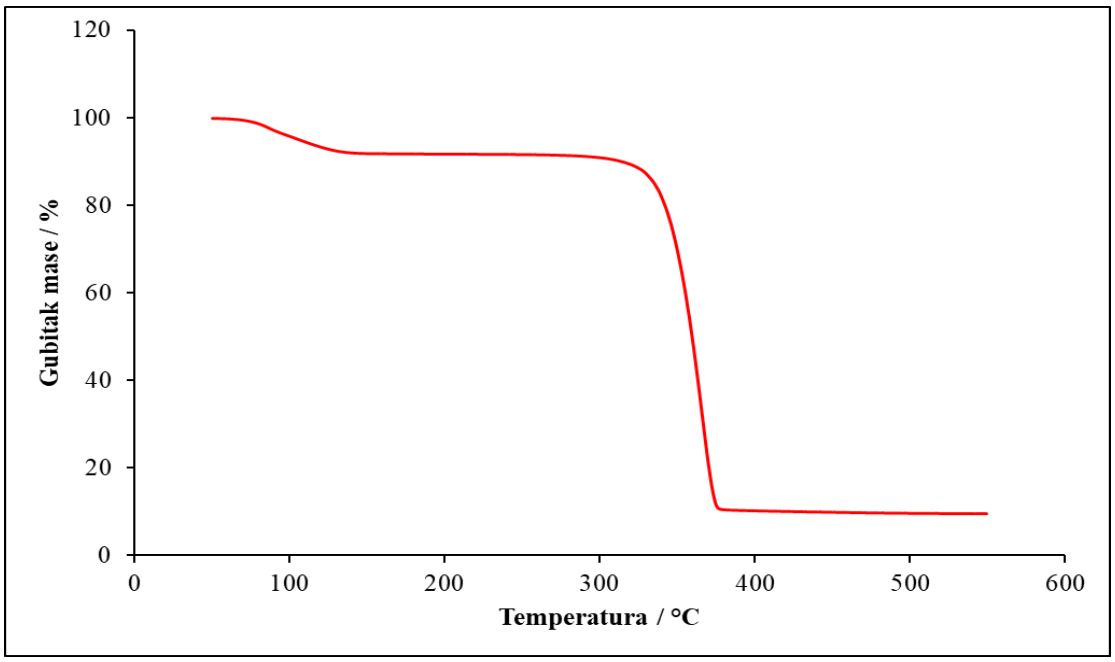
Slika 41. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/klinoptilolit 94/6 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



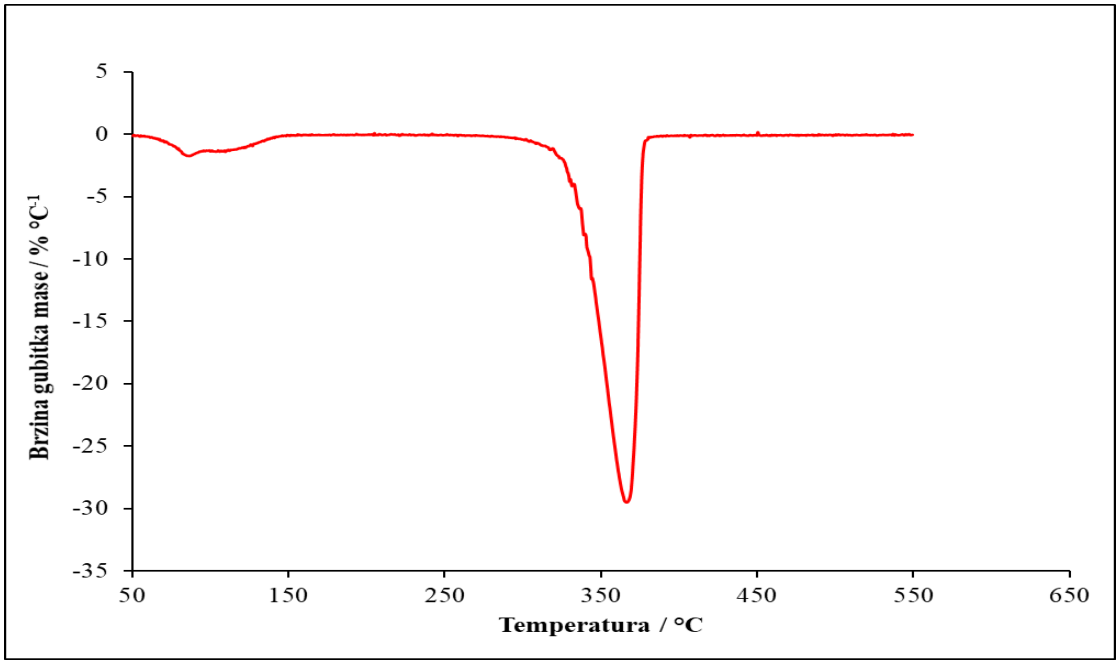
Slika 42. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/klinoptilolit 92/8 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



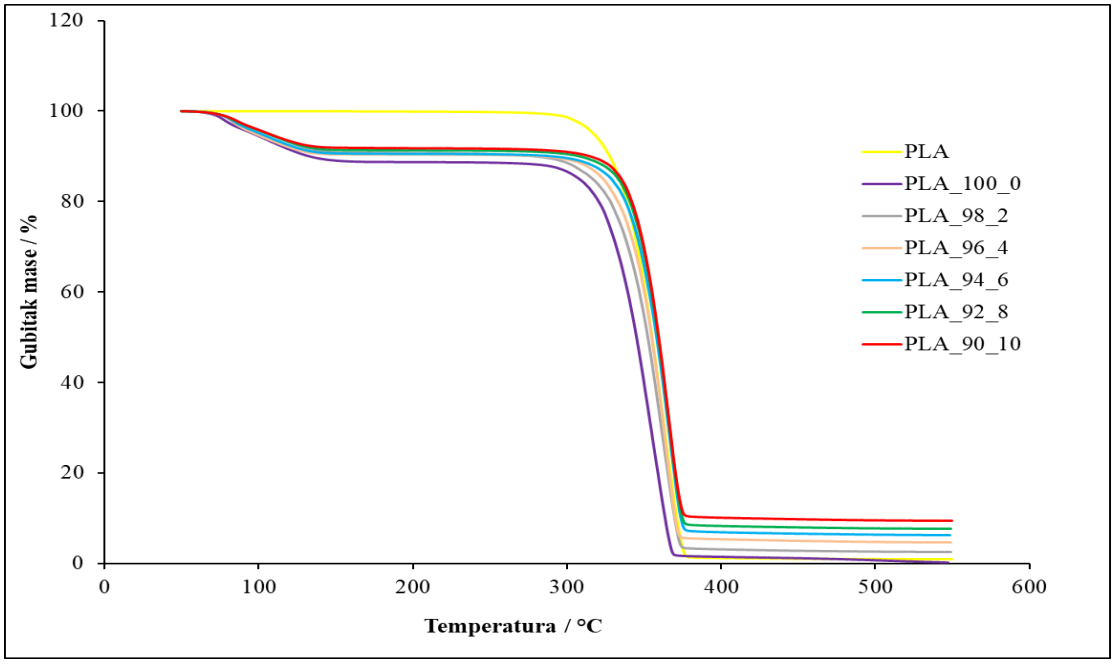
Slika 43. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/klinoptilolit 92/8 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



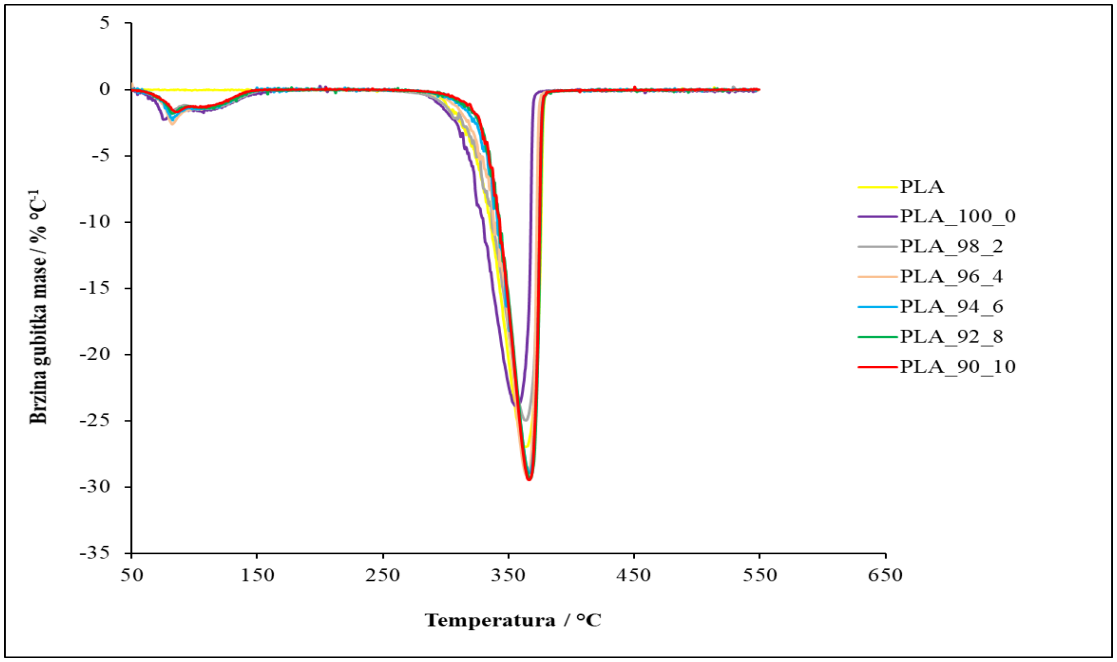
Slika 44. TG krivulja neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/klinoptilolit 90/10 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



Slika 45. DTG krivulja neizotermne toplinske razgradnje kompozita PLA/klinoptilolit 90/10 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



Slika 46. TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PLA i kompozita PLA/klinoptilolit 100/0, 98/2, 96/4, 94/6, 92/8 i 90/10 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}



Slika 47. DTG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PLA i kompozita PLA/klinoptilolit 100/0, 98/2, 96/4, 94/6, 92/8 i 90/10 pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}

Tablica 4. Karakteristične temperature i ostale značajke TG i DTG krivulja procesa neizotermne toplinske razgradnje PLA i kompozita PLA/klinoptilolit

Uzorak: PLA								
Stupanj razgradnje	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	m_{onset} / %	T_{max} / °C	m_{max} / %	$(dm/dt)_{max}$ / % min^{-1}	Δm / %	m_f /%
1	317	336	100	364	28	27	99	1
Uzorak: PLA/klinoptilolit 100/0								
Stupanj razgradnje	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	m_{onset} / %	T_{max} / °C	m_{max} / %	$(dm/dt)_{max}$ / % min^{-1}	Δm / %	m_f / %
1	96	68	100	77	98	2	4	
2		91	96	109	93	2	7	
3		328	89	357	24	24	88	0,2
Uzorak: PLA/klinoptilolit 98/2								
Stupanj razgradnje	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	m_{onset} / %	T_{max} / °C	m_{max} / %	$(dm/dt)_{max}$ / % min^{-1}	Δm / %	m_f / %
1	107	72	100	82	98	1	3	
2		94	97	108	95	1	6	
3		335	90	364	24	25	88	2
Uzorak: PLA/klinoptilolit 96/4								
Stupanj razgradnje	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	m_{onset} / %	T_{max} / °C	m_{max} / %	$(dm/dt)_{max}$ / % min^{-1}	Δm / %	m_f / %
1	98	75	100	83	98	3	5	
2		95	95	114	93	1	5	
3		342	90	365	24	29	86	5

Tablica 4. Nastavak

Uzorak: PLA/klinoptilolit 94/6								
Stupanj razgradnje	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	m_{onset} / %	T_{max} / °C	m_{max} / %	$(dm/dt)_{max}$ / % min^{-1}	Δm / %	m_f / %
1	101	74	100	83	98	2	4	
2		96	96	112	94	2	5	
3		344	90	367	26	29	84	6
Uzorak: PLA/klinoptilolit 92/8								
Stupanj razgradnje	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	m_{onset} / %	T_{max} / °C	m_{max} / %	$(dm/dt)_{max}$ / % min^{-1}	Δm / %	m_f / %
1	106	73	100	83	98	2	4	
2		97	96	115	94	1	5	
3		345	91	367	28	29	84	8
Uzorak: PLA/klinoptilolit 90/10								
Stupanj razgradnje	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	m_{onset} / %	T_{max} / °C	m_{max} / %	$(dm/dt)_{max}$ / % min^{-1}	Δm / %	m_f / %
1	106	73	100	87	98	2	4	
2		98	96	110	95	1	4	
3		345	92	367	30	29	82	9

4. 4. Ponašanje kompozita PLA/klinoptilolit u vodi

Promjena mase kompozita zbog apsorbirane vode i/ili hidrolize polilaktida za svaki uzorak kompozita PLA/klinoptilolit tijekom 5 dana prikazana je u tablici 5:

Tablica 5. Promjena mase kompozita PLA/klinoptilolit tijekom 5 dana

Uzorak	**Oznaka**	**Broj uzorka**	**Masa uzorka / g**	**Masa uzorka / g**					**Ukupna promjena mase / %**
			m_0	$m_{1\ dan}$	$m_{2\ dan}$	$m_{3\ dan}$	$m_{4\ dan}$	$m_{5\ dan}$	
100/0	PLA_100_0	1.	0,145	0,144	0,143	0,142	0,141	0,141	2,76
		2.	0,178	0,176	0,175	0,174	0,173	0,173	2,81
98/2	PLA_98_2	1.	0,143	0,142	0,141	0,140	0,140	0,140	2,10
		2.	0,178	0,177	0,176	0,176	0,175	0,175	1,69
96/4	PLA_96_4	1.	0,197	0,196	0,195	0,195	0,194	0,194	1,52
		2.	0,137	0,136	0,136	0,135	0,134	0,134	2,19
94/6	PLA_94_6	1.	0,164	0,162	0,162	0,161	0,161	0,161	0,02
		2.	0,149	0,148	0,147	0,145	0,147	0,150	0,67
92/8	PLA_92_8	1.	0,100	0,099	0,099	0,098	0,098	0,098	0,02
		2.	0,144	0,143	0,142	0,140	0,142	0,140	0,03
90/10	PLA_90_10	1.	0,163	0,161	0,160	0,159	0,159	0,159	0,02
		2.	0,156	0,154	0,153	0,152	0,152	0,152	2,56

5. RASPRAVA

Dobiveni filmovi s 0 % klinoptilolita su potpuno prozirni dok su filmovi s 2, 4, 6, 8 i 10 % mutni. Što je veći udio klinoptilolita filmovi su mutniji i poprimaju blijedo žućkastu boju. Filmovi su jako tanki i lako savitljivi. Čestice zeolita u dobivenim filmovima su vidljive golim okom i nepravilno su raspoređene. Površina filmova je glatka.

5. 1. Infracrvena spektroskopija

Analiza FT-IR spektara istraživanih uzoraka provedena je kako bi se provjerio zaostatak otapala tj. kloroforma u dobivenim kompozitima PLA/klinoptilolit. FT-IR spektri kloroforma, PLA te dobivenih kompozita prikazani su na slikama 24-31.

FT-IR spektar PLA prikazan je na slici 25. PLA pripada skupini poliestera pa se uočavaju vrpce karakteristične za estere kao što je jaka i široka vrpca asimetričnog istezanja –C=O veze pri 1750 cm^{-1}. Pri 1452 cm^{-1} javlja se vrpca asimetrične deformacijske vibracije CH_3 skupine. Vrpca simetrične deformacijske vibracije CH_3 skupine i ravninske deformacijske vibracije CH veze javlja se pri 1361 cm^{-1}. Pri 1081 cm^{-1} javljaju se vibracije karakteristične za simetrično istezanje C-O-C skupine.[7]

FT-IR spektar kloroforma prikazan je na slici 24. Vrpca pri 3020 cm^{-1} predstavlja istezanje C-H veze, a vrpca pri 1215 cm^{-1} njihaljnu vibraciju C-H veze. Vrpce pri 745 i 669 cm^{-1} su vrpce karakteristične za simetrično, odnosno asimetrično istezanje u $C\text{-}Cl_3$ skupini. Na slikama 30-35 prikazani su FT-IR spektri kompozita. Karakteristična vrpca kloroforma koja se pojavljuje pri 669 cm^{-1} je prisutna na spektrima kompozita. Na temelju vrpce pri 669 cm^{-1} se zaključuje da je u kompozitima zaostalo otapala tj. kloroforma.[14]

5. 2. Neizotermna termogravimetrijska analiza

Toplinska razgradnja provedena je pri brzini zagrijavanja 10 °C min^{-1}. TG i pripadajuće DTG krivulje su prikazane na slikama 32-47. Općenito, PLA se razgrađuje u jednom stupnju razgradnje brzo i gotovo potpuno (vrijednost ostatne mase iznosi 1 %) pri temperaturi iznad 300 °C, što se može vidjeti na slikama 32 i 33 te tablici 4. Vrijednosti temperature pri kojoj ispitak izgubi 5 % početne mase ($T_{5\%}$), temperature početka razgradnje (T_{onset}) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) su 317, 336 i 364 °C, tablica 4. Na DTG krivulji PLA (slika 33) se osim temeljnog stupnja razgradnje vide i mali gubitci mase na samom početku razgradnje odnosno mala ″ramena″ na glavnom stupnju razgradnje u temperaturnom području od 300 do 350 °C što se može pripisati procesu depolimerizacije katalizirane ostatnim aluminijem iz procesa polimerizacije polilaktida.[15] Na slikama 46 i 47 prikazane su TG i DTG krivulje svih uzoraka.

Kompoziti PLA/klinoptilolit razgrađuju se u tri stupnja razgradnje, slike 34-45. Prvi stupanj razgradnje pojavljuje se pri 68-75 °C (tablica 4) i pretpostavlja se da se odnosi na isparavanje otapala jer se ne pojavljuje u čistom PLA. Drugi stupanj se uočava kao ″rame″ pri 91-98 °C, tablica 4. Pretpostavka je da predstavlja isparavanje otapala iz mase PLA, koje je kontrolirano brzinom difuzije. Zaostalo otapalo u filmovima pogoršava toplinsku postojanost PLA jer je temperatura početka razgradnje (T_{onset}) i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) granula PLA 336 °C odnosno 364 °C, dok su za uzorak filma PLA/klinoptilolit 100/0 te vrijednosti 328 °C odnosno 357 °C. Treći stupanj s najvećim gubitkom mase javlja se pri 335-345 °C (tablica 4) te predstavlja razgradnju PLA. Toplinska postojanost PLA poboljšava se dodatkom klinoptilolita jer se početna temperatura razgradnje i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje pomiču prema višim temperaturama. Tako npr. za kompozit PLA/klinoptilolit 98/2 vrijednosti T_{onset} i T_{max} za treći stupanj razgradnje iznose 335 i 364 °C, dok za kompozit PLA/klinoptilolit 90/10 te vrijednosti iznose 345 i 367 °C, tablica 4. Vrijednosti mase ispitaka pri temperaturi početka razgradnje (m_{onset}) za pojedini stupanj razgradnje su prikazane u tablici 4. Masa ispitaka pri temperaturi početka razgradnje (m_{onset}) za prvi stupanj razgradnje se ne mijenja s povećanjem sadržaja klinoptilolita jer predstavlja isparavanje zaostalog otapala, dok se za drugi i treći stupanj razgradnje smanjuje. Vjerojatno klinoptilolit utječe i na brzinu difuzije

otapala iz unutrašnjosti prema površini uzorka. Maksimalna brzina razgradnje polilaktida se snižava s udjelom klinoptilolita manjim od 4 %, a povećava se s udjelom klinoptilolita većim od 4 %, što se može vidjeti iz tablice 4. U tablici 4 su također prikazane vrijednosti ostatne mase (m_f) polilaktida i kompozita PLA/klinoptilolit. Vrijednost ostatne mase (m_f) povećava se povećanjem sadržaja klinoptilolita jer su zeoliti toplinski postojani u istraživanom temperaturnom području (50-550 °C).

5. 3. Ponašanje kompozita PLA/klinoptilolit u vodi

Polilaktid, kao i većina polimera, nije topljiv u vodi kada ima dovoljno veliku molekulsku masu, ali zbog hidrolize esterskih skupina nastaju molekule manjih molekulskih masa, oligomeri i monomeri koji su topljivi u vodi.[7] PLA ima svojstvo hidrofilnosti koje je odgovorno za njegovu umjerenu razgradnju u skladu s vlagom i temperaturom. Prva faza razgradnje polilaktida je obično smanjenje molekulske mase procesom hidrolize. Hidroliza se odvija nasumičnim cijepanjem esterskih –C–O– veza molekulama vode. Prema teoriji, PLA je stabilan u vodi pri temperaturi 15-40 °C i apsorbira malu količinu vode. Dodatak punila može promijeniti ponašanje kompozita, a apsorpcija vode u polaktidnim kompozitima pri prethodno navedenim temperaturama može uzrokovati promjene njihovih svojstava ovisno o sadržaju punila.[16] Budući da prirodni zeolit klinoptilolit ima svojstvo adsorpcije i otpuštanja vode, može se očekivati da je ponašanje ovih kompozita, odnosno promjena njihove mase u vodi, rezultat dvaju suprotnih procesa: apsorpcije vode na klinoptilolitu i nastajanja niskomolekulskih produkata hidrolize topljivih u vodi. Tijekom pet dana stajanja u vodi masa PLA i kompozita PLA/klinoptilolit se smanjila. Gubitci mase su vrlo mali, tako da mogu biti i rezultat pogreške. Međutim, postoji određena pravilnost i to u smislu da se povećanjem udjela klinoptilolita gubitak mase kompozita u vodi smanjuje. To može značiti da se u vodi dio PLA ipak hidrolizira i otapa te da klinoptilolit na neki način spriječava hidrolizu PLA. Za potvrdu hidrolize i nastanka niskomolekulskih fragmenata potrebno bi bilo primijeniti druge instrumentne tehnike.

6. ZAKLJUČAK

- Provedena FT-IR spektroskopska analiza dokazala je da otapalo nije u potpunosti isparilo iz filmova PLA i filmova kompozita na temelju vrpce pri 669 cm^{-1} koja je karakteristična za kloroform. Neke se vrpce preklapaju pa se bez dodatnih instrumentalnih tehnika ne može sigurno potvrditi zaostatak otapala.
- Analizom TG i DTG krivulja neizotermne termogravimetrijske analize uočeno je da se izvorni PLA razgrađuje u jednom stupnju dok se kompozitni filmovi PLA/klinoptilolit dobiveni izlijevanjem filmova iz kloroforma razgrađuju u tri stupnja.
- Toplinska postojanost PLA se poboljšava dodatkom klinoptilolita jer se početne temperature trećeg stupnja razgradnje pomiču prema višim temperaturama.
- Toplinska razgradnja polilaktida se usporava s dodatkom klinoptilolita manjim od 4 %, a ubrzava se s dodatkom klinoptilolita većim od 4 %.
- Nakon pet dana stajanja u vodi kod svih PLA/klinoptilolit kompozita došlo je do manjeg gubitka mase, pretpostavlja se zbog prevladavajuće pojave hidrolize polilaktida. Kod kompozita sa 6 i 8 % klinoptilolita gubitak mase je manji, vjerovatno zbog toga što apsorpcija vode na klinoptilolitu postaje izraženija od hidrolize.

7. LITERATURA

1. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, HDKIT, Zagreb, Zagreb, 1997., str. 1, 110-116, 468-487.
2. *M. Erceg*, Procesi polimerizacije, predavanja u pdf obliku, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
3. URL: http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Podjela%20polimeria.pdf (13.7.2020.)
4. URL: http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Svojstva%20polimeria.pdf (13.7.2020.)
5. URL:https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/DiMP_2_predavanje_2016_2017_ljetni_sem%5B1%5D.pdf (15.7.2020.)
6. URL: https://zir.nsk.hr/islandora/object/fkit:126/preview (15.7.2020.)
7. *S. Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012., str. 8-13, 18, 41-41, 176-177.
8. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010., str. 94.
9. *M. Jakić*, Prerada i oporaba polimera, predavanja u pdf obliku, 2. dio, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
10. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita – analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014., str. 12-20, 51-53.
11. *J. Macan*, Kompozitni materijali, interna skripta za studente, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017., str. 1-4.
12. *M. Xanthos*, Functional Fillers for Plastic, WILEY – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010., str. 3-16.
13. *N. Stipanelov Vrandečić, M. Jakić*, Premazi, skripta za vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
14. URL: http://vpl.astro.washington.edu/spectra/chcl3.htm (4.8.2020.)
15. *Y. Aoyagi, K. Yamashita, Y. Doi*, Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly[(S)-lactide] Polym. Degrad. Stabil. 76 (2002) 53-59.

16. *B. S. Ndazi, S. Karlsson*, Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures, eXPRESS Polymer Letters Vol. 5, No. 2 (2011) 119-131, doi: 10.3144/expresspolymlett.2011.13