Priprema i karakterizacija mješavina polilaktidna kiselina/poli(etilen-oksid)

Slatina, Tina

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:167:532398

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

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 MJEŠAVINA POLILAKTIDNA KISELINA/ POLI(ETILEN-OKSID)

DIPLOMSKI RAD

TINA SLATINA
Matični broj: 211

Split, listopad 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: MATERIJALI

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

DIPLOMSKI RAD

TINA SLATINA
Matični broj: 211

Split, listopad 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY ORIENTATION MATERIALS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYLACTID ACID/POLY(ETHYLENE OXIDE) BLENDS

DIPLOMA THESIS

TINA SLATINA

Parent number: 211

Split, October 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije, 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
Pomoć pri izradi: Doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

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

Tina Slatina, 211

Sažetak:
Svrha ovog rada bila je pripremiti uzorke mješavina PLA/PEO te utvrditi mješljivost temeljem istraživanja interakcija PLA-a s PEO-om u mješavinama različitih sastava. Mješavine PLA/PEO različitih sastava pripremljene su na laboratorijskom ekstruderu pri čemu tijekom ekstrudiranja nije došlo do toplinske razgradnje. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC, primijenjena je za određivanje karakterističnih prijelaza čistih polimera i njihovih mješavina, s ciljem utvrđivanja mješljivosti komponenata u mješavini. Staklište PLA, kao kriterij za procjenu mješljivosti, nije bilo moguće odrediti zbog preklapanja s endotermnim pikom taljenja PEO-a. Stoga su tališta čistih polimera promatrana kao kriterij mješljivosti. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da su mješavine PLA/PEO djelomično mješljive, odnosno samo pri većem udjelu jedne (80/20) ili druge komponente u mješavini (20/80). Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, FTIR, potvrđeno je postojanje interakcija u mješavinama PLA/PEO. Najznačajniji pomaci karakterističnih vrpci uočeni su samo u mješavinama s većim udjelom jedne (80/20) ili druge komponente u mješavini (20/80).

Ključne riječi: polilaktidna kiselina, poli(etilen-oksid), diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija

Rad sadrži: 60 stranica, 33 slike, 7 tablica, 61 literaturnu referencu

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. Sc. Mario Nikola Mužek– 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 Technology Split
Gratuate 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: Ph. D. Miće Jakić, Assistant Professor
Technical assistance: Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYLACTID ACID/POLY(ETHYLENE OXIDE) BLENDS

Tina Slatina,211

Abstract:
The purpose of this study was to prepare PLA/PEO blends and determine miscibility based on PLA interaction with PEO in blends of different composition. Blends of PLA/PEO of different compositions were prepared on the laboratory extruder without thermal degradation. Differential scanning calorimetry, DSC, was applied to determine the characteristic transitions of pure polymers and their blends in order to determine the miscibility of the components in the blend. Evaluation of miscibility with glass transition metod could not be applied to the PLA/PEO blend because the melting endothermic of PEO and the glass transition of PLA, T_g of PLA, were overlapped. In these cases, the melting temperature, T_m depression method can be used. From these results it can be concluded that PLA/PEO blends are partially miscible, or only in the higher proportion of one (80/20) or other component in the blend (20/80). Infrared Fourier transform spectroscopy, FTIR, confirmed the existence of interactions in the PLA/PEO blends. The most significant shifts of characteristic bands were observed only in blends with a higher proportion of one (80/20) or other component in the blend (20/80).

Keywords: polylactid acid, poly(ethylene) oxide, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy

Thesis contains: 60 pages, 33 figures, 7 tables, 61 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Mario Nikola Mužek, Assistant Professor – chair person
2. Ph. D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor – member
3. Ph. D. Miće Jakić, Assistant Professor – supervisor

Defence date: October 30 2019.

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

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

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Mići Jakiću na sugestijama i savjetima pri izradi ovog rada.

Posebno hvala mojoj obitelji na podršci i razumijevanju tijekom školovanja.

Također, veliko hvala prijateljima koji su razdoblje studiranja učinili najljepšim razdobljem u mom životu.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pripremiti mješavine polilaktidna kiselina/poli(etilen-oksid) različitih sastava na laboratorijskom ekstruderu.

2. Odrediti utjecaj sastava na toplinske karakteristike tako pripremljenih mješavina primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije.

3. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom istražiti možebitne interakcije u sustavu pripremljenih mješavina.

SAŽETAK

Svrha ovog rada bila je pripremiti uzorke mješavina PLA/PEO te utvrditi mješljivost temeljem istraživanja interakcija PLA-a s PEO-om u mješavinama različitih sastava. Mješavine polilaktid/poli(etilen-oksid) različitih sastava pripremljene su na laboratorijskom ekstruderu pri čemu tijekom ekstrudiranja nije došlo do toplinske razgradnje tako pripremljenih mješavina. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC, primijenjena je za određivanje karakterističnih prijelaza čistih polimera i njihovih mješavina, s ciljem utvrđivanja mješljivosti komponenata u mješavini. Staklište PLA, kao kriterij za procjenu mješljivosti, nije bilo moguće odrediti zbog preklapanja s endotermnim pikom taljenja PEO-a. Stoga su tališta čistih polimera promatrana kao kriterij mješljivosti. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da su mješavine PLA/PEO djelomično mješljive, odnosno samo pri većem udjelu jedne (80/20) ili druge komponente u mješavini (20/80). Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, FTIR, potvrđeno je postojanje interakcija u mješavinama PLA/PEO. Najznačajniji pomaci karakterističnih vrpci uočeni su samo u mješavinama s većim udjelom jedne (80/20) ili druge komponente u mješavini (20/80).

Ključne riječi: polilaktidna kiselina, poli(etilen-oksid), diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija

SUMMARY

The purpose of this study was to prepare PLA/PEO blends and determine miscibility based on PLA interaction with PEO in blends of different composition. Blends of PLA/PEO of different compositions were prepared on the laboratory extruder without thermal degradation. Differential scanning calorimetry, DSC, was applied to determine the characteristic transitions of pure polymers and their blends in order to determine the miscibility of the components in the blend. Evaluation of miscibility with glass transition metod could not be applied to the PLA/PEO blend because the melting endothermic of PEO and the glass transition of PLA, T_g of PLA, were overlapped. In these cases, the melting temperature, T_m depression method can be used. From these results it can be concluded that PLA/PEO blends are partially miscible, or only in the higher proportion of one (80/20) or other component in the blend (20/80). Infrared Fourier transform spectroscopy, FTIR, confirmed the existence of interactions in the PLA/PEO blends. The most significant shifts of characteristic bands were observed only in blends with a higher proportion of one (80/20) or other component in the blend (20/80).

Keywords: polylactid acid, poly(ethylene oxide), differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 4
1.1. BIORAZGRADNJA I BIORAZGRADLJIIVI POLIMERI 5
1.2. Polilaktidna kiselina 7
1.2.1. Svojstva polilaktidne kiseline 9
1.2.2. Prednosti i nedostaci polilaktida 12
1.2.3. Modifikacija polilaktida 13
1.3. Poli(etilen-oksid) 14
1.4. Dosadašnja istraživanja mješavina PLA/PEO (PEG) 16
1.5. Metode karakterizacije 18
1.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC 18
1.5.2. Infracrvena spektroskopija 23
2. EKSPERIMENTALNI DIO 27
2.1. Materijali 28
2.2. Priprema mješavina 28
2.2.1. Priprava praha polilaktidne kiseline 29
2.2.2. Priprava uzoraka 30
2.3. Karakterizacija mješavina 30
2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 31
2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 32
3. REZULTATI I RASPRAVA 33
3.1. Priprema mješavina 34
3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 34
3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 44
4. ZAKLJUČAK 53
5. LITERATURA 55

UVOD

Danas je industrija postala veliki onečišćivač nusproduktima pa čak i samim proizvodima nakon uporabe, ostavljajući neizbrisiv trag na okoliš. Otpad i njegovo nagomilavanje znatno utječu na kvalitetu života ljudi i ostalih živućih organizama. Proizvodnja sintetskih polimera na bazi petrokemikalija značajno je doprinijela razvoju modernog društva. Međutim s vremenom se ipak shvatilo da osim značajnih prednosti postaju problem nakon uporabe na odlagalištima otpada, a posebice ako su odbačeni u okoliš. Isto tako treba uzeti u obzir ograničene zalihe fosilnih goriva iz kojih se dobivaju petrokemikalije te ekonomske aspekte povezane sa sanacijom plastičnog otpada. Iz svih navedenih razloga jasno je zašto su istraživanja usmjerena prema dobivanju sirovina za sintezu polimera iz obnovljivih izvora te na sintezu biorazgradljivih polimera. Sinteza polimera iz obnovljivih izvora privlači sve veću pažnju prvenstveno zbog brige o okolišu te ograničenih naftnih resursa. Biorazgradljivi polimeri sličnih su svojstava kao polimeri dobiveni iz petrokemikalija, nisu biorazgradljivi tijekom uporabe, ali nakon uporabe mogu se razgraditi na niskomolekulske netoksične spojeve čime se štiti okoliš i smanjuju emisije štetnih tvari. Može se reći da biorazgradljivi polimeri predstavljaju novije područje u znanosti polimera i polimerne tehnike koji nalaze široku primjenu kao ambalažni materijali, u poljoprivredi, farmaciji i medicini. Do danas u svijetu je najveći stupanj komercijalizacije postigla proizvodnja polilaktida ili polilaktidne kiseline (PLA), biorazgradljivog polimera dobivenog iz mliječne kiseline koja se proizvodi biotehnološkim procesom iz biljaka bogatih škrobom.[1] Iako je interes velik, glavni razlog je što proizvodnja sintetskih biorazgradljivih polimera manja od očekivane je visoka cijena.[2] Ukupna cijena proizvodnje može se smanjiti dodatkom različitih punila uz zadržavanje potpune biorazgradljivosti na kraju životnog ciklusa. Osim visoke cijene, nedostatak biorazgradljivih polimernih materijala su mala čvrstoća te fleksibilnost. Dodatkom omekšavala smanjuje se viskoznost taljevine odnosno olakšava preradljivost polimera, snižava se modul elastičnosti i staklište (T_g) polimernih izradaka, čime postižu željenu fleksibilnost.[1] Biokompatibilnost, razgradivost i netoksičnost produkata razgradnje zajedno s dobrim mehaničkim svojstvima čine PLA odličnim materijalom za različite namjene pa se tako PLA danas koristi u medicini kao kirurški konac, dijalizi, farmaciji, automobilskoj industriji, zrakoplovstvu, za proizvodnju ambalaže, a u novije vrijeme i kod 3D printa.[3] Osnovni ciljevi prikazanih istraživanja usmjereni su ka poboljšanju preradbenih svojstava i proširenju moguće primjene PLA modifikacijom pogodnim

biorazgradljivim omekšavalom te dodatkom biorazgradljivog punila, odnosno težnji prema 100% biorazgradljivom materijalu. Poli(etilen-oksid), PEO, je privukao pozornost kao ekološki prihvatljivi materijal zahvaljujući vodotopljivosti. Pokazuje izvrsnu preradljivost i izvanredna mehanička svojstva. Primjenu nalazi u biomedicini zbog niske toksičnosti i dobre biokompatibilnosti, proizvodnji papira i premaza, kao komponenta ambalažnih materijala i poljoprivrednih filmova, u tekstilnoj industriji, kao čvrsti elektrolit u baterijama.[4]

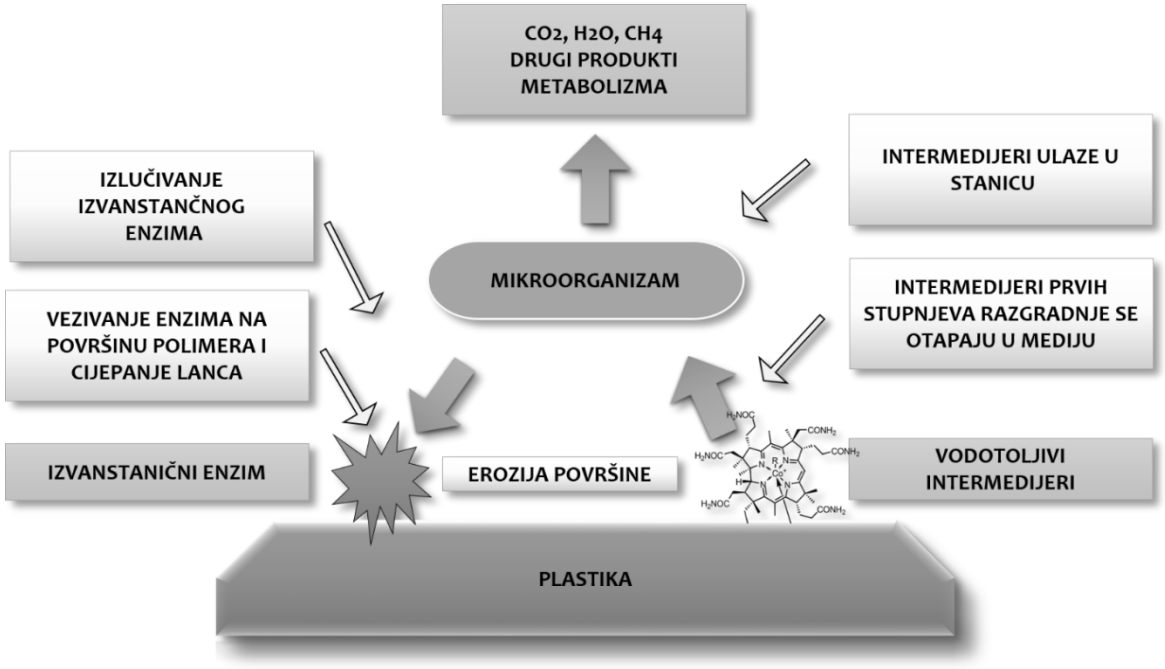
U ovom radu mješavine polilaktidna kiselina/poli(etilen-oksid) različitih sastava pripremljene su ekstrudiranjem na laboratorijskom ekstruderu, najčešće korištenim postupkom praoblikovanja u polimernoj industriji. Svrha ovoga rada bila je odrediti utjecaj sastava na toplinske karakteristike pripremljenih mješavina primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije. Također, primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, istražiti i možebitne interakcije u sustavu tako pripremljenih mješavina.

1. OPĆI DIO

1.1. BIORAZGRADNJA I BIORAZGRADLJIIVI POLIMERI

Biorazgradnja je kemijski proces razgradnje materijala djelovanjem mikroorganizama, kao što su gljivice, alge, bakterije, koja se odvija u okolišu, što uključuje tlo, mora, rijeke, jezera te ljudsko i životinjsko tijelo pri čemu nastaju netoksični niskomolekulski spojevi (H_2O, CO_2, CH_4) i biomasa.[5] Biorazgradljivi polimerni materijal može se definirati kao razgradivi polimer kod kojeg se primarni mehanizam razgradnje odvija metaboličkim djelovanjem mikroorganizama.

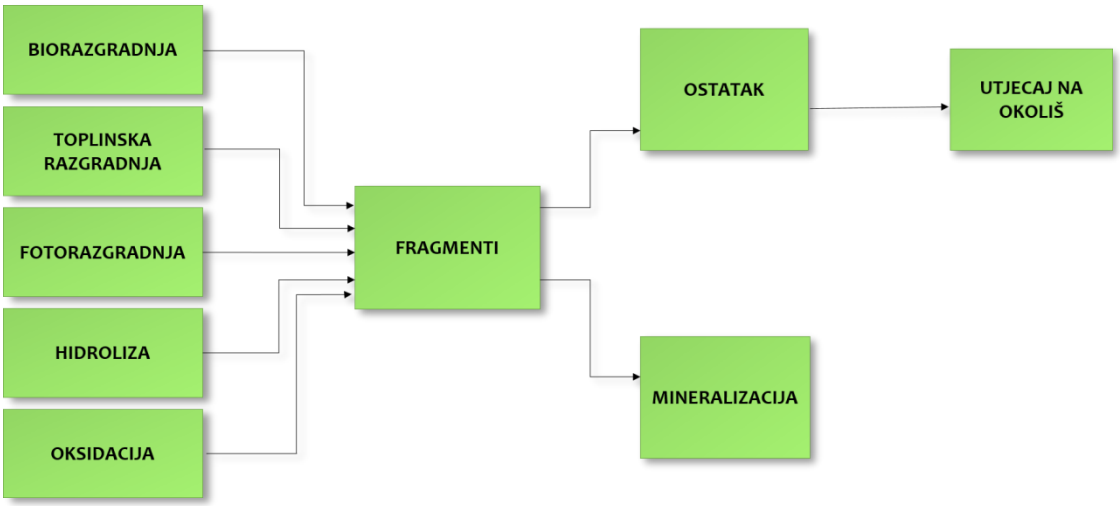
Mikroorganizmi imaju važnu ulogu u biorazgradnji polimernog materijala koja se ne odvija na jednostavan način.[6] Kako je polimer netopljiv u vodi, mikroorganizmi ne mogu unijeti polimerni materijal u stanicu i iz tog razloga mikroorganizmi izlučuju izvanstanične enzime koji depolimeriziraju izvan stanice.[1]



Slika 1. Biorazgradnja polimera uz pomoć mikroorganizama[7]

Na brzinu razgradnje biorazgradljivog polimera, kidanjem primarnih ili sekundarnih veza čime dolazi do smanjena duljine polimernih lanaca, utječu molekulska masa, pokretljivost lanca, kemijska struktura, kristalnost, stereoizomerija, ravnoteža između

hidrofilnosti i hidrofobnosti, itd.[6,8] Osim djelovanja enzima na biorazgradnju paralelno ili kao prvi stupanj razgradnje su prisutni i nebiotički fizikalni ili kemijski procesi kao što su hidroliza, toplinska razgradnja, oksidacija, fotooksidacija te mnogi drugi međusobno povezani procesi prikazani na slici 2.[7]



Slika 2. Međusobna povezanost procesa razgradnje polimera u okolišu[1]

Biorazgradljivi polimeri mogu se podijeliti u skladu s njihovim kemijskim sastavom, podrijetlom i načinom dobivanja, metodama prerade, ekonomskom važnosti, primjenom itd. Komercijalno dostupni biorazgradljivi polimeri mogu se ovisno o podrijetlu podijeliti u četiri skupine:

- ✓ polimeri izolirani iz biomase (iz poljoprivrednih kultura),
- ✓ polimeri dobiveni mikrobnim djelovanjem (intercelularni i ekstracelularni polimeri),
- ✓ sintetski polimeri dobiveni iz poljoprivrednih kultura,
- ✓ sintetski polimeri iz petrokemikalija.[9]

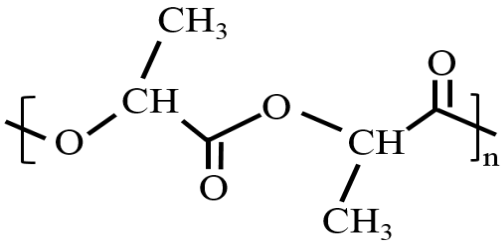
U polimere izolirane iz biomase ubrajaju se škrob, celuloza, fiobrin, keratin, kolagen, kazein itd. Poli(3-hidroksibutirat) je bakterijski polimer odnosno polimer kojeg sintetiziraju bakterije kao intracelularni materijal, dok su ekstracelularni polimeri različiti bakterijski polisaharidi (pululan, ksantan, glukan itd.). Predstavnik sintetskih polimera dobivenih iz monomera porijeklom iz poljoprivrednih kultura je polilaktid. U skupinu sintetskih polimera dobivenih iz petrokemikalija spadaju poli(etilen/butilen/sukcinat/adipat), poli(butilen/sukcinat/karbonat), polikaprolakton, poli(butilen/sukcinat/tereftalat), poli(etilen-sukcinat), poli(vinil-alkohol) itd.[9]

Poboljšanje medicinskih postupaka kao i samo očuvanje okoliša doprinosi primjena ovih polimera kao biomedicinskih polimera. Miješanjem dva ili više biorazgradljivih polimera ili dodavanjem omekšavala i/ili punila dobivaju se materijali željnih svojstava.

1.2. Polilaktidna kiselina

Polilaktidna kiselina (PLA) biorazgradljivi je termoplastični poliester. Unutar nekoliko desetaka godina PLA i njegovi kopolimeri intenzivno se istražuju kako bi klasične polimere dobivene iz fosilnih goriva zamijenili biorazgradljivim polimerima, koji mogu konkurirati jednakim, ako ne i boljim kemijskim, mehaničkim i biološkim svojstvima.[10] Posebnost PLA je ta što se dobiva iz obnovljivih izvora energije, smanjujući emisiju štetnog CO_2 u okoliš, dok se mehanička svojstva mogu usporediti s onim komercijalnim polimerima kao što su polietilen, polipropilen i polistiren. Biokompatibilnost, razgradivost i netoksičnost produkata razgradnje čine PLA odličnim materijalom za različite namjene. Za proizvodnju PLA-a može se upotrijebiti i otpad nakon prerade poljoprivrednih proizvoda (melasa, sirutka, ostaci pri preradi voća i povrća). Važno je napomenuti kako se za proizvodnju PLA-a ipak troše fosilne sirovine, ali su količine od 30 do 50% manje nego za širokoprimjenjive polimere, što pak smanjuje emisiju CO_2 za 50-70%.[2]

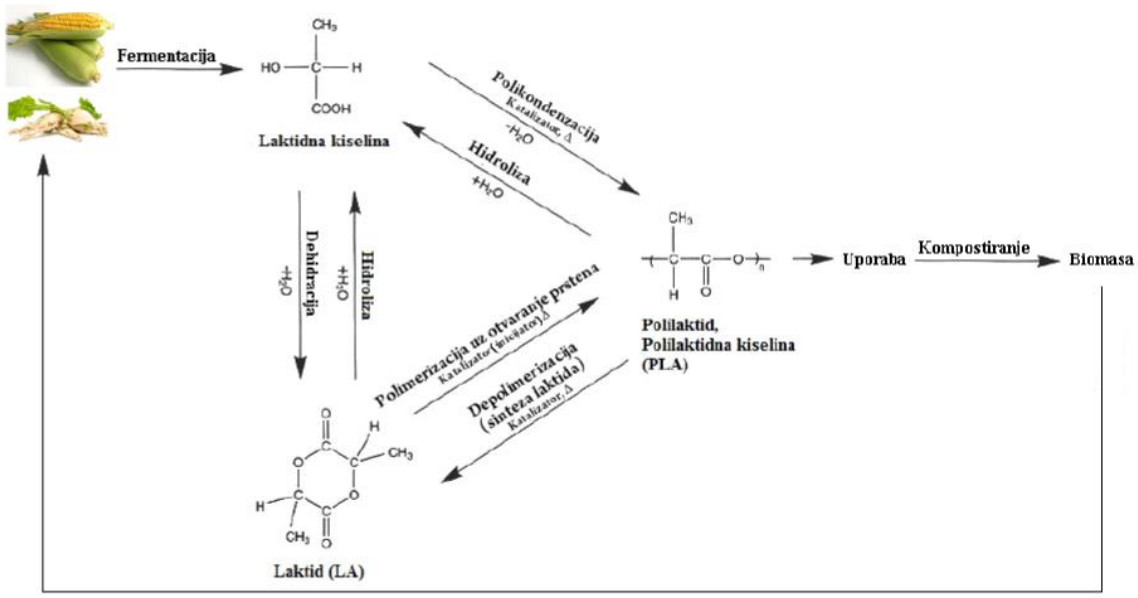
PLA je alifatski termoplastični kristalasti poliester sintetiziran polikondenzacijskom reakcijom iz laktidne (mliječne) kiseline ili polimerizacijom uz otvaranje prstena laktida.[11] Strukturna formula PLA prikazana je na slici 3.



Slika 3. Kemijska struktura polilaktida

Polilaktid i polilaktidna kiselina su isti kemijski produkti, ali se međusobno razlikuju po postupku dobivanja.

Polilaktidna kiselina se dobiva polikondenzacijom iz laktidne kiseline čime nastaje polimer niske molekulske mase. Reakcijom nastaje voda koja se mora neprekidno odvoditi iz reakcijskog sustava kako bi se izbjegla transesterifikacija. Dok se polilaktidna kiselina dobiva pri visokim temperaturama (od 180 do 200°C) polilaktid se proizvodi polimerizacijom pri nižim temperaturama (manjim od 130 °C) uz otvaranje prstena cikličkog dimera laktidnih kiselina.[6] Cijena ovog postupka proizvodnje je viša jer je potrebna dimerizacija laktidne kiseline što povisuje cijenu proizvodnje polimera, ali se proizvodnja lakše kontrolira uz nastaju polimera visoke molekulske mase.[12] Životni ciklus i postupci sinteze PLA prikazani su na slici 4.[1]



Slika 4. Životni ciklus i postupci sinteze PLA-a[7]

PLA se prerađuje kao i svaki konvencionalni termoplastični polimer postupcima ekstruzije, puhanja, injekcijskog prešanja, termoformiranja, predenjem vlakana, formiranjem filmova itd.[1]

1.2.1. Svojstva polilaktidne kiseline

PLA je proziran, bezbojan, termoplastični materijal pri sobnoj temperaturi te vrlo sličan polistirenu (PS) i može se obrađivati kao i većina termoplastičnih polimera u obliku vlakana i filmova.[1] Molekula PLA ima oblik polimernog heliksa, s ortorompskom jediničnom ćelijom.[14].

Svojstva ovog polimera ovise o izomerima laktidne kiseline koji ulaze u proces polimerizacije, temperaturi, vremenu zagrijavanja i hlađenja te o molekulskoj masi.[13] PLA se javlja u tri enantiomerna oblika ovisno o formi laktida pa tijekom polimerizacije otvaranjem prstena mogu nastati tri različita polimera – poli(L-laktidna kiselina) ili PLLA, poli(D-laktidna kiselina) ili PDLA i poli(DL-laktidna kiselina) ili PMLA koji se razlikuju po brzini razgradnje, fizikalna i mehaničkim svojstvima.[10] Stereokemijski sastav PLA ima značajan utjecaj i na temperaturu taljenja, kao i stupanj kristalizacije.[14] Polimeri na osnovi laktidne kiseline pokazuju specifična svojstva u odnosu na ostale polimere zbog strukturnih osobina. Stoga toplinska, mehanička i svojstva biorazgradljivosti ovise o odabiru i raspodjeli stereoizomera u polimernom lancu. Važan faktor koji utječu ponajviše na biorazgradnju PLA su upravo fizička i kemijska struktura polimera.

Pri sobnoj temperaturi PLA je tvrd i krt polimer s temperaturom staklastog prijelaza u području od 50 do 60 °C i talištem u području od 175 do 185 °C, ovisno o sadržaju L- i D-laktidne kiseline ili L,L i D,D-laktida upotrijebljenih pri polimerizaciji.[15] Polimer sintetiziran od čistog L,L- ili D,D- laktida je kristalan, s visokim udjelom kristalne faze, dok je čisti mezo-laktid amorfan polimer.[16] PLA može kristalizirati u tri strukturna oblika α, β i γ koje karakterizira različita konformacija heliksa i simetrija ćelije, a nastaju prilikom različite toplinske ili mehaničke obrade polimera.[1] U tablici 1 prikazana su fizikalna, mehanička i toplinska svojstva nekih komercijalno dostupnih polilaktida.

Tablica 1. Svojstva PLA[17]

	Nature Works PLA	*Biomer* L900
Fizikalna svojstva		
Maseni protok taljevine (g/10 min)	4,3 – 2,4	3 - 6
Gustoća (g/cm^3)	1,25	1,25
Zamućenje	2,2	
Indeks žutila	20 - 60	
Mehanička svojstva		
Rastezna čvrstoća pri popuštanju, (MPa)	53	70
Istezanje pri popuštanju (%)	10 -100	2,4
Modul savijanja (MPa)	35 - 450	3600
Toplinska svojstva		
Postojanost oblika pri zagrijavanju (°C)	40 – 45; 135	
VICAT temperatura omekšavanja (°C)		56
Staklište (°C)	55 – 56	
Talište (°C)	120 - 170	

Polilaktid je krti materijal koji puca već pri manjim vanjskim opterećenjima. Korištenjem različitih stereoizomera kod priprave PLA, mehanička svojstva pri sobnoj temperaturi ne pokazuju velika odstupanja.[18] Mehanička svojstva PLA i brzina biorazgradnje uvelike ovise o molekulskoj masi, strukturi kristala i morfologiji.[1] Povećanjem kristalnosti poboljšavaju se mehanička svojstva PLA, ali istovremeno dolazi do smanjenja brzine razgradnje.[18] Svojstva visoke čvrstoće i krutosti pogoduju širokoj primjeni polilaktida, no kako ne zadovoljava svojstvo žilavosti i propusnosti plinova, velika je pažnja usmjerena na pripravu i primjenu mješavina PLA u kojima dolazi do poboljšanja potrebnih svojstava.[17] Modul elastičnosti PLA-a veći je od 3500 N mm^{-2}, rastezna čvrstoća je oko 60 N mm^{-2}, a produljenje prije pucanja samo 3%.[16] Kod primjene PLA kao ambalažnog materijala za hranu te razne posude i boce propusnost na pare i plinove je od velike važnosti. Brzina propuštanja vodene pare amorfnih filmova PLA-a (172 g mm^{-2} po danu pri 25

°C) veća je od brzine za kristalaste filmove PLA-a s visokim udjelom kristalne faze (82 g mm^{-2} po danu pri 25°C).[11]

PLA se otapa u različitim otapalima. Neka od njih su kloroform, metilen diklorid, dioksan, benzen i aceton u kojima je potpuno topljiv, dok su alkoholi kao metanol i etanol neotapala za PLA.[13]

Pri oplemenjivanju i praoblikovanju polimera važno je poznavati reološka svojstva PLA.[19] Prevođenjem polimera u talinu najbolje se ispituju reološka svojstva PLA, a da se pritom ne naruše mehanička svojstva materijala. Jedan od važnih parametara ispitivanja reologije materijala je stabilnost taline. Stabilnost taline kontrolira se smanjenjem molekulnske mase tijekom vremena pri visokim temperaturama, presudne za preradu materijala.[12] Reološka mjerenja važna su za ispitivanje i razumijevanje interakcije PLA u višefaznim smjesama. Budući da se PLA komercijalno široko primjenjuje stoga je potrebno poznavati i toplinsku postojanost, procese razgradnje. Toplinskom razgradnjom nastaju laktidi i hlapljivi produkti kao što su ciklički oligomeri laktidne kiseline, ugljikov dioksid i monoksid, acetalaldehid, ketoni i drugi.[20,21] Intramolekularna transesterifikacija je dominantan put toplinske razgradnje PLA.

Svojstvo koje određuje područje njegove primjene koje je ujedno i najvažnije je biorazgradljivost. U većini slučajeva PLA se u prirodi razgrađuje neenzimatskom hidrolizom, ali je potvrđena i biorazgradnja.[22] Zbog velike molekulske mase netopljiv je u vodi, pri čemu hidrolizom esterskih skupina nastaju polimeri niže molekulske mase, oligomeri i monomeri topljivi u vodi.[11]

PLA se može reciklirati, kemijski oporabiti tako da je glavni mehanizam neenzimatska hidroliza od polimera do oligomera i mliječne kiseline. Oporabljuje se i energijski i kompostiranjem i razgradnjom u okolišu. Najprihvatljiviji način je kemijska hidroliza kojom nastaje mliječna kiselina od koje se mogu ponovno mogu načiniti prorizvodi od PLA, dok je najneprihvatljiviji način kompostiranje. Energijskom oporabom PLA dobiva se toplinska energija, a kompostiranjem humus, što je premala cijena za mogućnosti koje taj materijal ima. Oporaba PLA-a nema štetan utjecaj na okoliš.[1]

1.2.2. Prednosti i nedostaci polilaktida

Zbog biokompatibilnosti, visoke mehaničke čvrstoće i krutosti PLA je pogodan biomedicinski materijal za implantate gdje se može resorbirati, kao zavoj za rane, implant za fiksiranje kostiju i kao nosač lijekova. U tkivu ne izaziva toksičnost ni kancerogenost te ne ometa zarastanje tkiva produktima razgradnje.[23] Uspoređujući ga s ostalim biopolimerima poli(etilen-glikol), poli(ε-kaprolakton), poli(hidroksi alkanoati), PLA ima bolju toplinsku preradljivost. Mehanička svojstva PLA se mogu usporediti sa širokoprimjenjivim polimerima poput polietilena (PE), polipropilena (PP) i polistirena (PS).[1] Dobiva se iz obnovljivih izvora energije, kompostabilan je, biorazgradljiv i može se oporabiti bez utjecaja na okoliš. Prilikom proizvodnje PLA troše se fosilne sirovine u količinama od 30 do 50% manje u odnosu na širokoprimjenjive polimere (ekonomski prihvatljiv polimer), a time se smanjuje i emisija ugljikovog dioksida od 50 do 70%.[24]

Iako je PLA ekološki prihvatljiv biorazgradljivi polimer s odličnim svojstvima biokompatibilnosti, obradivosti i manjom potrošnjom energije, postoje nedostatci koje onemogućavaju korištenje ovog polimera u pojedinim područjima. Najčešći nedostatci su loša mehanička svojstva. Krt je materijal, vlačna čvrstoća i modul elastičnosti usporedivi su mu s poli(etilen-tereftalatom), no ima slabiju žilavost. Iz toga razloga ima ograničenu primjenu ako je potrebna plastična deformacija na višim razinama naprezanja (vijci, ploče za fiksaciju loma). Vrlo spora razgradnja PLA uvjetuje primjenu u biomedicini, a brzina razgradnje ovisi o kristalnosti, molekulskoj masi, raspodjeli molekulske mase, morfologiji, o brzini difuzije vode u polimer i o sadržaju stereoizomera. PLA kemijski je inertan materijal pa je u odsustvu bočnih lanaca otežana njegova modifikacija na površini i u masi. Relativno je hidrofoban materijal, s kontaktnim kutem vode oko 80% zbog čega ima nizak stanični afinitet i može izazvati upalni proces kod živućih organizama kao odgovor na kontakt s biološkim tekućinama.[14] Nije pogodan materijal za visokotemperaturne procese jer pokazuje nisko staklište.

1.2.3. Modifikacija polilaktida

Kao i svaki polimerni materijal, PLA pokazuje određene nedostatke pri čemu se njegova svojstva mogu poboljšati modifikacijom. PLA se može modificirati miješanjem s jednim ili više različitih polimera, ali i dodatkom različitih punila, ojačavala, omekšavala, itd. Cilj je dobiti polimerni materijal boljih svojstava od polaznih komponenti, ali mora biti i cjenovno prihvatljiv. U znanstvenim krugovima se sve više pobuđuje svijest o zaštiti okoliša zbog čega su istraživanja usmjerena k tome. Uporabom recikliranih drvenih vlakana u kombinaciji s PLA poboljšavaju se mehanička i toplinska svojstava.[25] Istraživanja su pokazala da vlakna kenafa poboljšavaju mehanička svojstava, ali isto tako ubrzavaju njegovu kristalizaciju jer djeluju kao nukleacijski agensi.[26] Ako se PLA pomiješa s celuloznim 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 polipropilen, polistiren i poli(etilen-tereftalat).

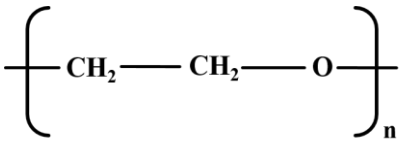
Osnovna uloga ojačavala je modifikacija mehaničkih svojstava. Organska ojačavala ili punila imaju sve veću prednost u odnosu na anorganske zbog niske gustoće, visoke žilavosti, prihvatljive čvrstoće, biorazgradljivosti, niske cijene i manje uporabe neobnovljivih izvora.[1] Jedan od nedostataka PLA je njegova krtost, a da bi se ona umanjila potrebno ga je omekšati. 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: poli(etilen-glikol), poli(propilen-glikol), epoksidirani poli(propilen-glikol), esteri nezasićenih masnih kiselina, glukozomonoesteri, 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.[27] 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 istezanje uz značajno sniženje staklišta, dok se najviša vrijednost modula elastičnosti ostvaruje dodatkom estera nezasićenih masnih kiselina.[28,29]

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 staklište PLA-a, ali mehanička svojstva su bolja pri primjeni ostalih omekšavala.[30] Ispitivanje mješavine PLA i poli(etilen-oksida) pokazala su dobra mehanička svojstva. Povećanjem udjela PEO-a u mješavini smanjuje se vlačna čvrstoća, povećava produljenje do loma uz sniženje staklišta.

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.[31] Isto tako omekšavanjem kompozita PLA/montmorilonit diglicerin-tetraacetatom s oligomerom etilen-glikolom snižava se staklište PLA-a tako što omekšavalo omogućuje pokretljivost lanaca PLA pri čemu se povećava kristalnost PLA.[32] Montmorilonitna omekšavala djeluju kao nukleacijski agensi i uzrokuju neznatno povišenje staklišta.[1] Citrati i poli(1,3-butilen-adipat) kao omekšavala kompozita PLA/čađa poboljšavaju interakciju čađe i polimera i rastezna svojstva PLA, dok čađa ograničava migraciju omekšavala pod utjecajem topline.[33]

1.3. Poli(etilen-oksid)

Poli(etilen-oksid), PEO je polieter široke primjene, od industrijske proizvodnje do medicine, strukturne formule prikazane na slici 5.



Slika 5. Strukturna makromolekule PEO

PEO je također poznat i kao poli(etilen-glikol), PEG i poli(oksi-etilen), POE. Naziv PEG upotrebljava se za polimere molekulske mase ispod 20 000 g mol^{-1}, PEO za polimere molekulske mase iznad 20 000 g mol^{-1}, dok se POE koristi za polimere bilo koje molekulske mase. Struktura makromolekula PEO izgrađena je od ponavljanih

jedinica —CH_2—CH_2—O— u kojoj kisikov atom omogućava miješanje s drugim polimerima s kojima se povezuje vodikovim vezama. Nestabilan je jer podliježe utjecaju zraka ili kisika te dolazi do njegove oksidacijske razgradnje, a povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju razgradnja se ubrzava.[35] Topljiv je u vodi u svim omjerima pri sobnoj temperaturi te u organskim otapalima kao što su kloroform, dikloretan, benzen i toluen. Otopine ovog polimera većih molekulskih masa su vrlo viskozne već pri malim koncentracijama dok pri koncentracijama većim od 20% otopina postaje elastični gel. Molekulska masa PEO-a određuje svojstva te područje primjene.

Relativno je jeftin, komercijalno dostupan na tržištu u širokom rasponu molekulskih masa od 20 000 do 8 000 000 g mol^{-1}. PEO je djelomično kristalan polimer, visokog stupnja kristaličnosti (iznad 70%), tališta 57 – 73 °C ovisno o molekulskoj masi, s temperaturom staklastog prijelaza pri -55 °C.[36] Primjenu pronalazi u medicini i farmaceutskoj industriji pri izradi tableta s kontroliranim otpuštanjem aktivne komponente lijeka. Budući da je vodotopljiv i neagresivan koristi se kao djelotvorno otapalo i povećava apsorpciju preko kože i tako povećava učinkovitost pojedinih dodatka te se stoga koristi u kozmetici.[35] Folije izrađene od PEO-a su idealne kao vodotopljivi ambalažni materijal koji se koristi u kućanstvu, industriji, poljoprivedi. Budući da PEO nije toksičan te pokazuje svojstva električne vodljivosti koristi se kao polimerni elektrolit u proizvodnji krutih Li-ionskih baterija, gdje se polimerna baterija formira u obliku sendvič strukture, tako da je polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode.[37] Zbog svoje djelomično kristalne strukture, niskog tališta te niske vodoljivosti od svega 10^{-6} Scm^{-1} predstavlja veliki nedostatak primjene PEO-a kao polimernog elektrolita.[38] Taj nedostatak može se poboljšati kopolimerizacijom s drugim polimerima čime se povećava udio amorfne faze u kojoj se i odvija gibanje iona. Vodljivost PEO-a može se povećati i dodatkom različitih metalnih soli te pripremom polimernih nanokompozita.[39] PEO pokazuje veliku toplinu taljenja pa se u novije vrijeme koristi kao materijal za pohranu toplinske energije. Primjenjuje se još kao enzimaski inhibitor, reološki modifikator, površinski aktivna tvar.[4]

Poli(etilen–glikol) je vrlo sličan PEO-u, a razlikuju se u molekulskoj masi, odnosno duljini polimernog lanca. Stoga se naziv PEG odnosi na oligomere i polimere molekulne mase do 20 000 g mol^{-1}, a PEO na polimere molekulske mase veće od 20 000 g mol^{-1}. Međutim, ne razlikuju se samo po duljini lanca već i po

krajnjim skupinama: PEO ima metilensku skupinu, - CH_3, a PEG ima hidroksilnu skupinu, - OH. PEG može biti kapljevina ili lako topljiva tvar. PEO i PEG imaju identična kemijska svojstva, a razlikuju se u fizikalnim svojstvima pa tako pronalaze primjenu u različitim područjima. PEG ima nisku toksičnost pa se upotrebljava u medicini. Upotrebljava se i kao pomoćna tvar u farmaceutskim proizvodima. Također, istražuje se njegova primjena u izradi zaštitnih prsluka i tetovaža za nadzor dijabetesa.[40]

1.4. Dosadašnja istraživanja mješavina PLA/PEO (PEG)

Pregledom dostupne literature[41-50] utvrđeno je da su mješljivost, mehanička i toplinska svojstva mješavina PLA/PEO (PEG) već istraživani. Međutim, zaključci su proturječni. Sheth i sur.[41] istraživali su svojstva ekstrudiranih mješavina PLA/PEG te su primjenom DSC-a i DMA zaključili kako PLA i PEG tvore djelomično mješljive mješavine, ali samo u mješavinama sastava s udjelom PLA komponente većim od 50 mas%. Također, autori navode da obje komponente kristaliziraju u mješavini s tim da prisutnost PEG-a poboljšava kristalizaciju PLA, dok je kristalnost PEG-a potisnuta povećanjem udjela PLA. Do sličnih zaključaka došli su i Hu i sur.[42] koji su primjenom DSC-a proučavali kristalizaciju mješavina PLA/PEG. Potonji autori zaključuju kako je kristalizacija PEG-a potisnuta u tolikoj mjeri da PEG uopće ne kristalizira u mješavini sa značajno većim udjelom PLA-a (90/10). Također, s ciljem dobivanja elastičnijeg materijala, Bijarimi i sur.[43] omekšali su PLA dodatkom PEG-a. Autori zaključuju kako omekšani PLA pokazuje niže staklište što potvrđuje kako je željeno poboljšanje mehaničkih svojstava PLA uspješno provedeno. Međutim, potonji autori nisu uočili staklište u mješavini s većim udjelom PLA (90/10) što su pripisali nedostatku kristalizacije u promatranoj mješavini koju je uzrokovalo odvajanje faza ili migracija PEG-a unutar PLA matrice. Gui i sur.[44] s ciljem poboljšanja mehaničkih svojstava pripravili su mješavine PLA i poliestera na bazi PEG-a. Primjenom DSC-a i pretražne elektronske mikroskopije (SEM) autori zaključuju kako su istraživane komponente djelomično mješljive i da postoje određene molekulske interakcije koje potječu od mješljivosti PLA lanca sa segmentima PEG-a u poliesteru. S ciljem poboljšanja čvrstoće PLA, Park i sur.[45]

pripravili su mješavine PLA/PEG različitih sastava do maksimalno 30 mas% PEG-a. Primjenom DSC-a autori su uočili sniženje staklišta i kristališta PLA uz praktički nikakav utjecaj PEG-a na talište PLA, što su pripisali utjecaju omekšavala. Temeljem DSC rezultata i činjenice da je uočeno jedinstveno staklište, potonji autori konačno zaključuju kako su istraživane komponente u potpunosti mješljive. Slično istraživanje proveli su Chieng i sur.[46] koji su pripravili mješavine PLA s niskomolekulskim PEG-om različitih sastava do maksimalno 10 mas% PEG-a. Autori zaključuju da primjena niskomolekulskog PEG-a poboljšava mobilnost segmenata PLA-a i samim time snižava staklište, osobito pri višim udjelima PEG-a.

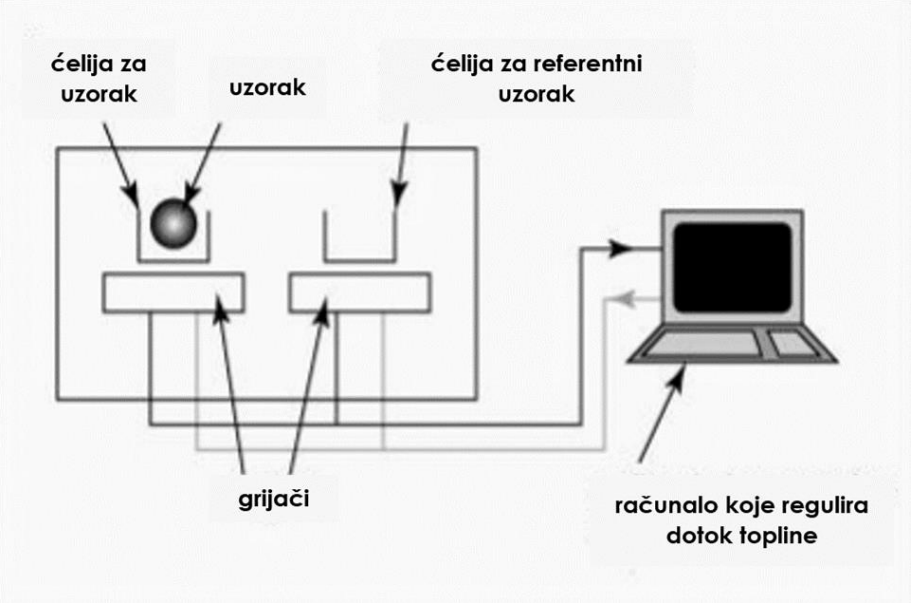
S druge strane, Nijenhuis i sur.[47] istraživali su mješljivost PLA velike molekulske mase s PEO-om također velike molekulske mase (4 000 000 g mol^{-1}). Autori navode kako sve mješavine sastava do 50 mas% PEO-a pokazuju jedinstveno staklište, dok se tališta PLA i PEO-a snižavaju dodatkom jedne odnosno druge komponente u mješavinu. Konačno, temeljem rezultata DSC analize potonji autori pretpostavljaju da su istraživani PLA i PEO mješljivi samo u amorfnoj fazi. Oliviera i sur.[48] istraživali su svojstva mješavina PLA/PEO u otopini primjenom viskozimetrije. Autori zaključuju kako najviši koeficijent mješljivosti pokazuje mješavina s većim udjelom PLA. Saha i sur. [49] pripremili su mješavine PLA/PEO različitih sastava do maksimalno 5 mas% PEO-a u koje su zatim dodali PEG (0 – 1,5 mas%) kao omekšavalo za PLA. Primjenom DSC analize potonji autori uočili su smanjenje staklišta i kristališta PLA što su pripisali omekšavajućem utjecaju PEO-a i PEG-a na PLA matricu. Konačno, autori zaključuju da uslijed strukturne sličnosti PEO-a i PEG-a nisu uočene značajnije razlike u interakcijama navedednih polimera s PLA-om.

Suprotno većini istraživanja, Zoppi i sur. [50] temeljem postojanja dvaju tališta u mješavinama koja praktički odgovaraju čistim PLA-u i PEO-u zaključuju kako su PLA/PEO mješavine nemješljivi sustav. Autori također navode kako uslijed velike kristalnosti uzoraka staklište PEO-a u mješavinama nije bilo moguće odrediti. S druge strane, staklište PLA nije uočeno uslijed preklapanja endotermnog pika taljenja PEO-a sa staklastim prijelazom PLA. Stoga su potonji autori navedene zaključke donijeli samo temeljem temperature taljenja komponenti, u njihovom slučaju jedinog pouzdanog kriterija mješljivosti.

1.5. Metode karakterizacije

1.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

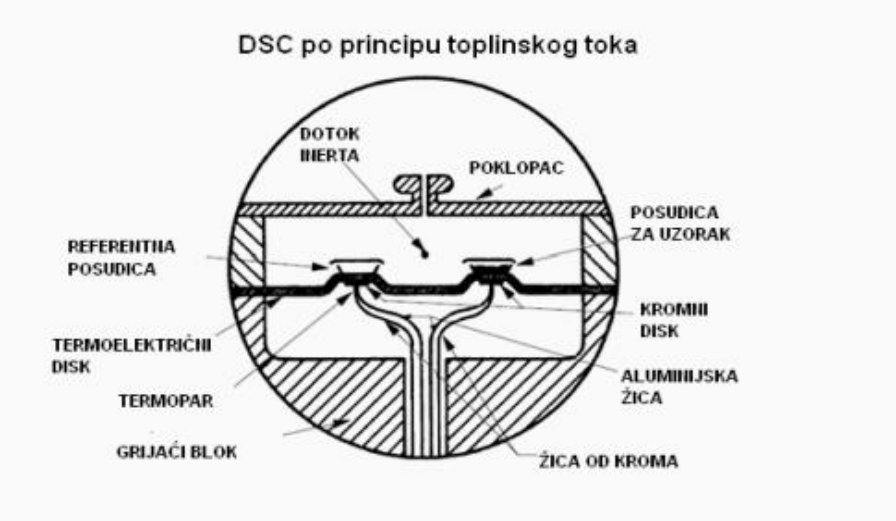
Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC (engl. *differential scanning calorimetry*) je instrumentalna metoda koja na jednostavan i brz način uz upotrebu minimalne količine uzorka (desetak miligrama) omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala. Ova toplinska analiza zasniva se na mjerenju razlike topline, koju je potrebno dovesti uzorku i referentnom materijalu programiranom brzinom u termostatiranom bloku kako bi se povisila temperatura, kao funkcije temperature. Zagrijavanjem ili hlađenjem odnosno dovođenjem i odvođenjem topline uzorku javljaju se toplinski prijelazi kao što su taljenje, dehidracija ili kristalizacija što rezultira endotermnom ili egzotermnom promjenom.
Uređaj se sastoji od dvije ćelije, jedne za ispitivani uzorak i druge ćelije s držačem za referentni uzorak, grijača i računala koji detektira razliku u toplini koju je potrebno dovesti komorama uz kontroliranu atmosferu radnog plina (dušik, kisik, zrak).



Slika 6. Shema uređaja DSC[51]

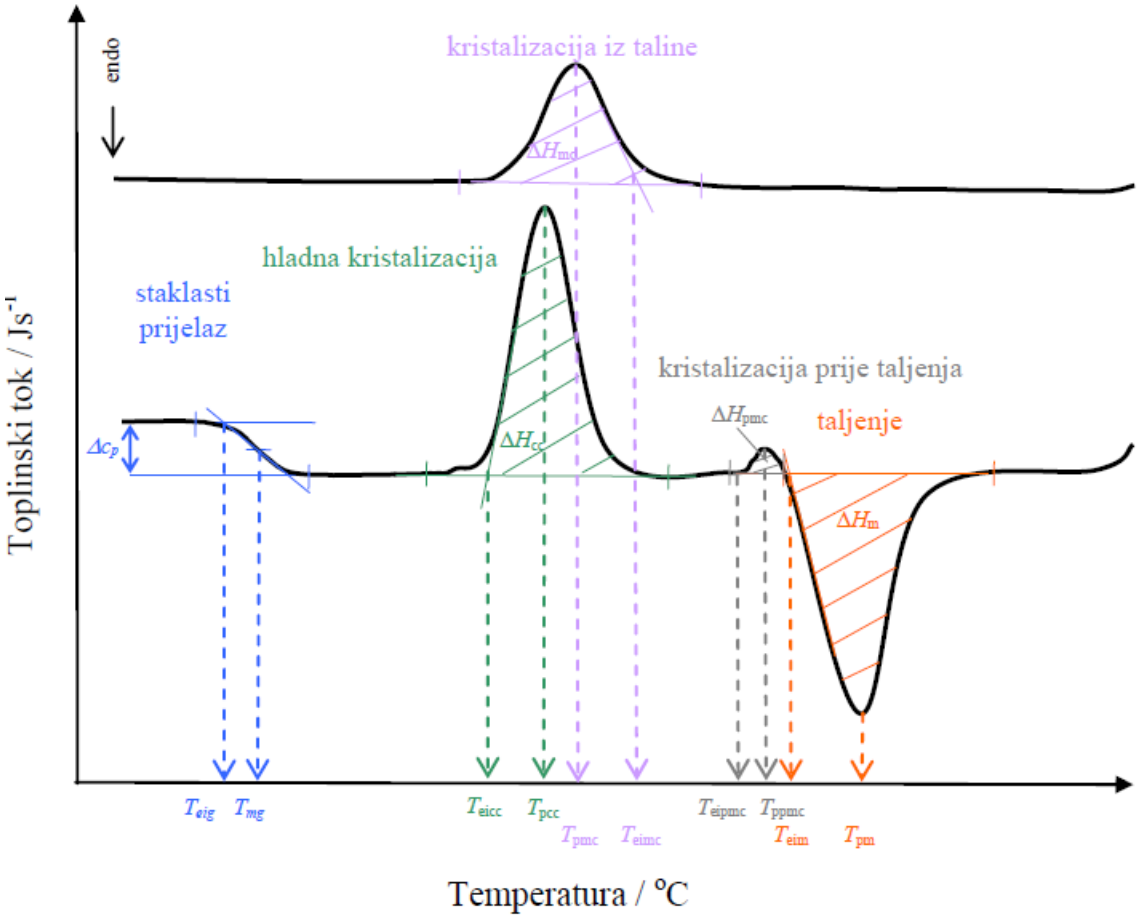
Ćelije se zagrijavaju prema zadanom temperaturnom programu, a njihove temperature se mjere odvojenim senzorima. Tijekom ispitivanja temperature ispitivanog uzorka i referentnog uzorka moraju biti jednake ($\Delta T = 0$).

U ispitivanom uzorku odvija se egzotermni ili endotermni proces te dolazi do promjene temperatura između dvije ćelije, instrument registrira nastalu razliku temperatura, podešava ulazni signal snage te kontinuirano bilježi promjenu snage u funkciji trenutne temperature ispitivanog uzorka. Količina topline (snaga) potrebna za održavanje temperature ćelije uzorka jednake temperaturi referentne ćelije tokom prijelaza registrira se kao pik na DSC termogramu, a vrijednost pika je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku.[4]



Slika 7. Shema DSC komore[52]

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom mogu se odrediti specifični toplinski kapacitet, c_p, promjena specifičnog toplinskog kapaciteta, Δc_p, temperature faznih prijelaza (talište, T_m; staklište, T_g; kristalište, T_c), topline faznih prijelaza (toplina kristalizacije, ΔH_c; toplina taljenja, ΔH_m), kao i podatci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji, razgradnji).[53,54] Kalorimetrijski podaci dobiveni DSC analizom mogu se prikazati krivuljom prikazanom na slici 8.



Slika 8. Opći prikaz DSC termograma i podataka koji se iz njega mogu odrediti[54]

Iz termograma na slici 9 mogu se izravno očitati temperatura uzorka, toplinski tok u ili iz uzorka te djelomična ili ukupna entalpija, a što je prikazano u tablici 2. Entalpijske promjene su na termogramu prikazane maksimumom ili minimumom na krivulji, a površina ispod pika karakterizira entalpiju reakcije.[53,54]

Tablica 2. Značajke DSC krivulje prema ISO normama.

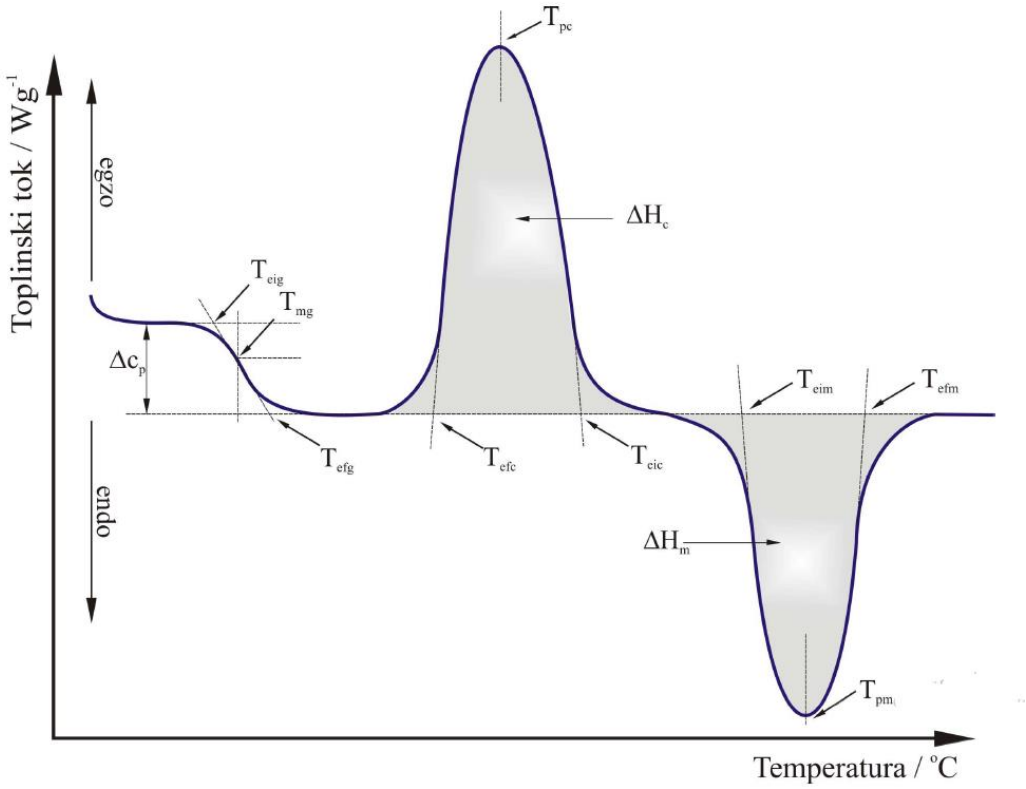
Značajka	Oznaka	Metoda
Staklište	T_{eig} - ekstrapolirana početna temperatura / °C	ISO 11357-2:2013(E)[55]
	T_{mg} - midpoint temperatura / °C	
	T_{efg} - ekstrapolirana konačna temperatura / °C	
	Δc_p - promjena specifičnog kapaciteta staklišta / $J \cdot g^{-1}$ °C^{-1}	
Talište	T_{eim} - ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C	ISO 11357-3:2011(E)[56]
	T_{pm} - temperatura u minimumu taljenja / °C	
	T_{efm} - ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C	
	ΔH_m - toplina taljenja / Jg^{-1}	
Kristalište	T_{eic} - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C	ISO 11357-3:2011(E)[56]
	T_{pc} - temperatura u maksimumu kristalizacije / °C	
	T_{efc} - ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C	
	ΔH_c - toplina kristalizacije / Jg^{-1}	

1.5.1.1. Određivanje staklišta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Staklište (T_g) je temperatura karakteristična za amorfne ili djelomično kristalaste polimere koji zagrijavanjem pri toj temperaturi prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje. Staklište je fazni prijelaz drugog reda i opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta. Očituje se kao postupno odstupanje od bazne linije, a prema dogovoru staklište se definira kao sjecište produžetaka pravaca (tangenta) s obje strane intervala prijelaza ili kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta, Δc_p, jednaka polovini njegove ukupne promjene u području staklastog prijelaza, slika 9. Kod prvog zagrijavanja uzorka dolazi do relaksacije naprezanja nastalog prethodnom obradom uzorka. Stoga se, zbog otklanjanja entalpijske relaksacije, staklište određuje iz ponovnog mjerenja nakon hlađenja uzorka. Iz vrijednosti staklišta može se identificirati amorfni polimer i napraviti kvalitativna analiza mješavine amorfnih polimera.[53,54]

1.5.1.2. Određivanje tališta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Talište (T_m) je karakteristično za kristalične polimere. To je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije). Talište čistih tvari je izotermno svojstvo, što znači da temperatura uzorka ne raste tijekom taljenja. Stoga se talište definira kao prva temperatura pri kojoj se javlja prijelaz. Talište polimera se dobije kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i silazni dio endoterme na DSC krivulji, slika 9, te je to prva temperatura (onset) pri kojoj počinje naglo taljenje kristala. Količina uzorka nema utjecaja na talište određeno kao $T_{m(\text{onset})}$, ali ima na temperaturu maksimuma i površinu endotermne koja predstavlja toplinu taljenja, ΔH_m. Površina ispod pika taljenja predstavlja toplinu taljenja, ΔH_m, slika 9 Povećanjem mase uzorka temperatura maksimuma T_m se pomiče prema višim vrijednostima, slika 9. Stoga se u svrhu usporedbe dobivene DSC krivulje svode na jediničnu masu (1 g) tzv. postupkom normalizacije, pri čemu se dobiju tzv. normalizirane krivulje. Na temelju sniženja tališta može se analizirati mješavina kristalastih polimera te zaključiti je li određena polimerna mješavina mješljiva ili nije.[53]



Slika 9. Određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije[40]

1.5.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija je najčešće korištena metoda za ispitivanje strukture polimera. Važnost ove metode temelji se na visokoj informacijskoj vrijednosti apsorpcijskih vrpci IR spektara u smislu određivanja kemijske strukture spojeva i na mogućnosti ispitivanja različitih uzoraka. IR spektar je karakteristično svojstvo neke tvari jer položaj i intenzitet određene vrpce predstavljaju njegov specifični atom ili atomsku skupinu.[53]

Polimerni materijali na molekulskom nivou karakteriziraju se određivanjem strukturne građe i kemijskog sastava, konformacije i konfiguracije te određivanjem molekulskih masa i njihove raspodjele. Kemijski sastav polimera, karakteriziran na molekulskom nivou, ima za posljedicu razne intermolekulske interakcije i sekundarne veze kao što su Van der Waalsove veze, dipol-dipol, ionske i vodikove veze, koje je moguće pratiti FTIR spektrofotometrijom. FTIR-om je moguće pratiti promjene strukture i veličine makromolekula preko karakterističnih vibracijskih vrpci u području valnih duljina od 4000 – 450 cm^{-1}.[57] Spektar infracrvenog zračenja prikazan je na slici 10.



Slika 10. Spektar infracrvenog zračenja

Infracrvena spektroskopija (engl. *infra-red spectroscopy*) i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier transform infra-red spectroscopy*, FTIR) daju informacije o kemijskom sastavu tvari, njihovoj strukturi i konformacijama. Molekule apsorbirajući elektromagnetsko zračenje različitih valnih duljina se pobuđuju. Infracrveno zračenje odgovara energijama vibracija u molekuli. Izloži li se uzorak nekog materijala kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, on će apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje bude odgovaralo energiji neke molekulske vibracije. Tipični infracrveni spektroskopi bilježe područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli. Atomi u molekuli titraju

oko ravnotežnog položaja na različite načine, ali uvijek pri specifičnim kvantiziranim energetskim razinama.[57]

Razlikuju se dva tipa molekulskih vibracija; vibracije istezanja i vibracije deformacije. Svaka se rastezna ili deformacijska vibracija veze u molekuli događa pri određenoj karakterističnoj valnoj duljini odnosno frekvenciji. Kada se molekula podvrgne zračenju frekvencije koja točno odgovara frekvenciji jedne od spomenutih vibracija, dolazi do apsorpcije energije i veze jače zavibriraju. Apsorpcija IR-zračenja se ne događa kod svih molekulskih vibracija. Da bi vibracija apsorbirala zračenje, molekula mora imati polarnu vezu, odnosno određeni dipolni moment. Kada se takva molekula stavi u električno polje, veza se ili rasteže ili stlačuje ovisno o smjeru električnog polja. Apsorpcija zračenja se bilježi te se dobiva infracrveni spektar uzorka.

Posebnost FTIR-a je ta što simultano mjeri apsorpcije polikromatskog izvora, unutar širokog raspona valnih duljina pa zatim interferometrom pomoću Fourier-ovih transformacija signale prevodi u infracrveni spektar. Ovako dobiveni interferogram kao funkcija pomaka se Fourierovom transformacijom prevede u klasični IR spektar koji je funkcija frekvencije ili valnog broja. Primjenom FTIR-a može se identificirati nepoznati uzorak, odrediti kvaliteta ili postojanost uzorka, kao i količina komponenata u mješavini.

Razvijena je kako bi se prevladala ograničenja koja sadrže disperzivni instrumenti. Kako bi se riješio problem sporog skeniranja uzorka napravljen je jednostavan uređaj, interferometar. Njegova uloga je proizvodnja jedinstvene vrste signala koji ima sve infracrvene frekvencije zapisane u sebi. Razdvajač unutar interferometra ulaznu infracrvenu zraku razdvaja na dvije optičke zrake. Jedna zraka se reflektira od ravnog zrcala koje je fiksirano u mjestu, a druga zraka se reflektira od ravnog zrcala koje je na mehanizmu koji dozvoljava tom zrcalu da se pomiče po kratkoj udaljenosti (par milimetara) od razdvajača zraka. Put jedne zrake koja prolazi je konstantne duljine, dok se duljina druge konstantno mijenja kako se zrcalo pomiče, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat djelovanja dviju zraka. Rezultirajući signal se zove interferogram i ima jedinstveno svojstvo da svaki podatak zrake koji tvori signal ima informacije o svakoj infracrvenoj frekvenciji koja dolazi iz izvora. To znači da se sve frekvencije istovremeno izmjere, što dovodi do ekstremno brzih mjerenja. Potrebno je sredstvo za dekodiranje pojedinih frekvencija uporabom poznate matematičke tehnike zvane Fourierova transformacija. Ova transformacija je

izvedena pomoću računala koji prikazuje korisniku željeni spektar podataka potrebnih za analizu.

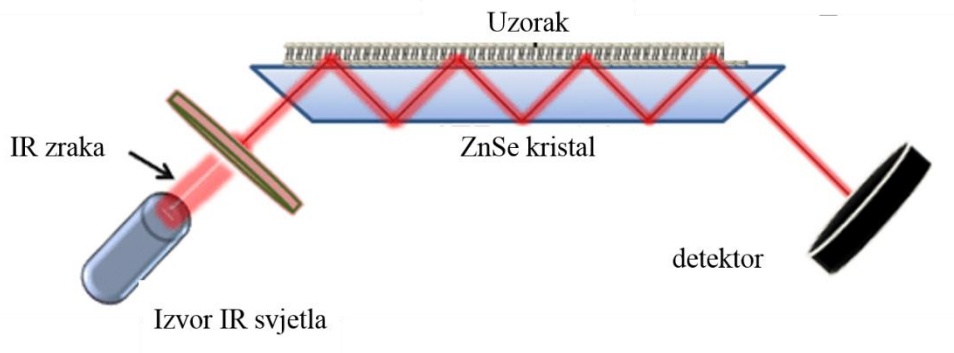
Fourierova transformacija daje ponajprije tzv. jednokanalni spektar EP u kojem se vidi kojim intenzitetom, *I*, su zastupljeni pojedini valni brojevi $\tilde{\nu}$. Omjer toga jednokanalnog spektra i spektra snimljenog bez uzorka referencije ER, zvane također pozadina (eng. *background*), predstavlja analog spektru izmjerenom na konvencionalnom disperzivnom instrumentu. FTIR metoda je jako precizna i jednostavna metoda pogodna za identifikaciju bilo kojeg uzorka.[58]

Postoje različite tehnike FTIR spektroskopije, a koja će se primijeniti ovisi o agregacijskom stanju uzorka i njegovim fizikalno-kemijskim karakteristikama. Najčešće upotrebljavana tehnika za topljive polimere je tehnika filma koja se sastoji od izlijevanja polimerne otopine odgovarajuće gustoće na podlogu, uklanjanja otapala, odvajanja filma od podloge i neposrednog spektroskopiranja filma. Kako bi se primijenila ova tehnika polimer mora biti topljiv dok se otapalo mora lako ukloniti. Tehnike pripreme čvrstih uzorka su KBr tehnika i Nujol tehnika. Zbog prekrivanja spektra uzorka sa spektrom Nujola (parafinsko ulje), Nujol tehnika se primjenjuje za jako higroskopne uzorke s kojima se ne mogu primijeniti KBr tablete zadovoljavajućih karakteristika. Ako je uzorak kapljevit nanosi se između dvije NaCl pločice, tehnika kapilarnog filma, ili se jednako kao i čvrsti topljivi materijali pripremaju otapanjem u odgovarajućem otapalu, tehnika u otapalu.

Spektroskopiranje prahova, pasti, gelova, kapljevina i čvrstih uzoraka vrši se tehnikom vodoravne prigušene totalne refleksije, engl. *horizontal attenuated total reflectance,* HATR, koja ne zahtijeva posebnu pripremu uzoraka.[53] HATR tehnika nudi brojne prednosti u odnosu na konvencionalne metode uzorkovanja za tekućine i krute tvari. Konvencionalne tehnike uzorkovanja su dugotrajne, često su neuredne i dodatno kompliciranе zbog poteškoća pri dobivanju određenog omjera matrice i uzorka te na kraju i same homogenizacije. Higroskopnost uzorkovanja soli dodatno komplicira spektre. HATR pruža rješenja za probleme koji se pojavljuju u takvim situacijama. HATR se temelji na mjerenju promjena koje se događaju u potpuno reflektiranom IR zračenju koje prolazi kroz kristal koji je u bliskom kontaktu s uzorkom. Infracrvena zraka je usmjerena na površinu kristala pod kutom većim od kritičnog kuta, tako da reflektira više puta. Pri svakoj refleksiji snop prolazi 0,5 do 3,0 μ iza površine kristala u uzorak i zbog višestrukih refleksija nastali val nosi sa

sobom apsorpcijske karakteristike uzorka u dodiru s kristalom. Kako bi tehnika bila uspješna mora postojati dobar kontakt između uzorka i kristala.

Kristal mora biti potpuno pokriven uzorkom za postizanje reproduktivnosti spektra. U HATR tehnici, kristal je paralelna ploča, slika 11, tipično oko 5 cm do 10 cm, s izloženom gornjom površinom. Broj refleksije na svakoj površini kristala je obično između pet i deset, ovisno o duljini i debljini kristala. Prilikom mjerenja čvrste tvari pomoću HATR-a, neophodno je osigurati dobar kontakt između uzorka i kristala.[59]



Slika 11. HATR tehnika[60]

Kristal se može oštetiti ako površina uzorka nije ravna. Postoji nekoliko kristalnih materijala dostupnih za HATR tehniku, cinka selenid, ZnSe, germanij i dijamant. ZnSe je relativno jeftin i idealan je za analizu tekućina i neabrazivnih pasta i gelova, reagira s kiselinama, pri čemu se oslobađa otrovan plin H_2Se. Stoga se ne smije dopustiti njegov kontakt s oksidansima.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripravu uzoraka, tj. mješavina korišteni su:

- polilaktidna kiselina, PLA u granulama (NatureWorks Ingeo TM 3100HP, Resinex Croatia d.o.o., Hrvatska)
- poli(etilen oksid), PEO (Sigma-Aldrich, SAD), bijeli prah molekulske mase 100 000 $gmol^{-1}$.

2.2. Priprema mješavina

Priprema uzorka PLA i polimernih mješavina PLA/PEO provedena je ekstruzijom laboratorijskim jednopužnim ekstruderom DYNISCO LME 230 (QUALITEST, North America) prikazanim na slici 12.



Slika 12. Jednopužni laboratorijski ekstruder DYNISCO LME 230 (QUALITEST, North America)

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

2.2.1. Priprava praha polilaktidne kiseline

Granule PLA potrebno je ekstruzijom izvući u obliku vlakana. Prethodnim istraživanjima problem su predstavljale granule u pripravi mješavina na laboratorijskom ekstruderu DYNISCO LME 230 (Zavoda za organsku tehnologiju). Zbog velikih razlika u veličini čestica PLA i PEO dolazi 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 upotrebljene su najfinije čestice koje su odvojene prosijavanjem.[24]



Slika 13. Granule, vlakna, prah PLA-a

2.2.2. Priprava uzoraka

Pripravljeni su uzorci mješavina PLA/PEO sastava prikazanih u tablici 3.

Tablica 3. Sastav uzoraka mješavina PLA/PEO:

Oznaka mješavine PLA/PEO	Sastav				
	PLA (mas%)	**PEO (mas%)**	**PLA (g)**	**PEO (g)**	**Ukupno (g)**
100/0	100	0	50	0	**50**
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	

Homogenizacija samljevenih vlakana PLA-a i praha PEO-a provedena je u ahatnom tarioniku da bi se dobila što homogenija smjesa, a uzorci su pripravljeni 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. 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.

2.3. Karakterizacija mješavina

Karakterizacija ekstrudiranih mješavina ispitivana je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom.

2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Određivanje toplinskih svojstava istraživanih mješavina provedeno je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru DSC 823^e (Metler Toledo, Švicarska), prikazanog na slici 14 u struji dušika (30 cm^3 min^{-1}) od 0 °C do 220 °C brzinom od 20 °C min^{-1}. Svi analizirani uzorci su prvo ohlađeni od 25 do - 90 °C brzinom od 20 °C min^{-1} te su na toj temperaturi zadržani 10 minuta. Zatim su zagrijani do 220 °C brzinom 20 °C min^{-1} (DSC krivulje prvog zagrijavanja) i na toj temperaturi zadržani 5 minuta. Nakon toga su uzorci ohlađeni na -90 °C brzinom 20 °C min^{-1} (DSC krivulje hlađenja) te na -90 °C zadržani 10 minuta. Konačno su uzorci još jednom zagrijani na 220 °C brzinom od 20 °C min^{-1} (DSC krivulje drugog zagrijavanja). Aparatura je kalibrirana indijem (T_m = 156,8 °C, ΔH_m = 58,47 Jg^{-1}). Prije početka rada sustav je stabiliziran 1 sat. Uzorci mase 20 mg prešanjem su zatvoreni u aluminijske posudice probušenih poklopaca. Dobivene DSC krivulje svedene su na jediničnu masu (normalizirane). Rezultat analize je normalizirana DSC krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Prema normi sve toplinske značajke DSC krivulja određene su iz krivulja drugog zagrijavanja.



Slika 14. Diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823e (Mettler Toledo, Švicarska) i mjerno osjetilo

Postupak rada:

1. Uključiti računalo, zatim DSC, termostatirati uz konstantan protok plina (30 $cm^3 min^{-1}$).

2. Odvagati uzorak u aluminijskoj posudici, poklopiti poklopcem i zatvoriti u presi. Ako uzorak zagrijavanjem otpušta plinovite produkte (isparavanje, razgradnja i sl.) potrebno je prethodno iglicom probušiti aluminijski poklopčić.
3. Uzorak staviti u lijevi dio mjernog osjetila (S), a praznu aluminijsku posudicu s poklopcem u desni dio mjernog osjetila (R) (slika 14).
4. Snimanje i obradu podataka provesti pomoću STAR^e softwarea.

2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija, FTIR, upotrijebljena je za određivanje utjecaja dodatka PEO-a na karakteristične vrpce PLA-a i obratno. U tu svrhu korišten je FTIR spektrofotometar Spectrum One (PerkinElmer, SAD) u području valnih brojeva 650 - 4000 cm^{-1} uz rezoluciju od 4 cm^{-1}. FTIR spektrogrami uzoraka snimljeni su tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance,* HATR) na ZnSe kristalu.

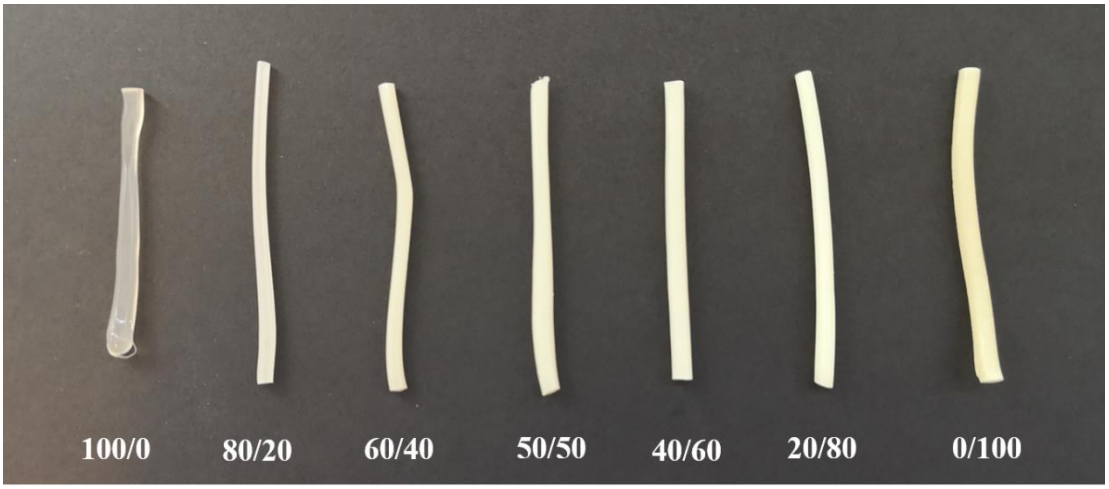


Slika 15. FTIR spektrometar Spectrum One (PerkinElmer, SAD)

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Priprema mješavina

Na slici 16 prikazani su pripravljeni uzorci polimernih mješavina PLA/PEO.



Slika 16. Uzorci polimerne mješavine PLA/PEO

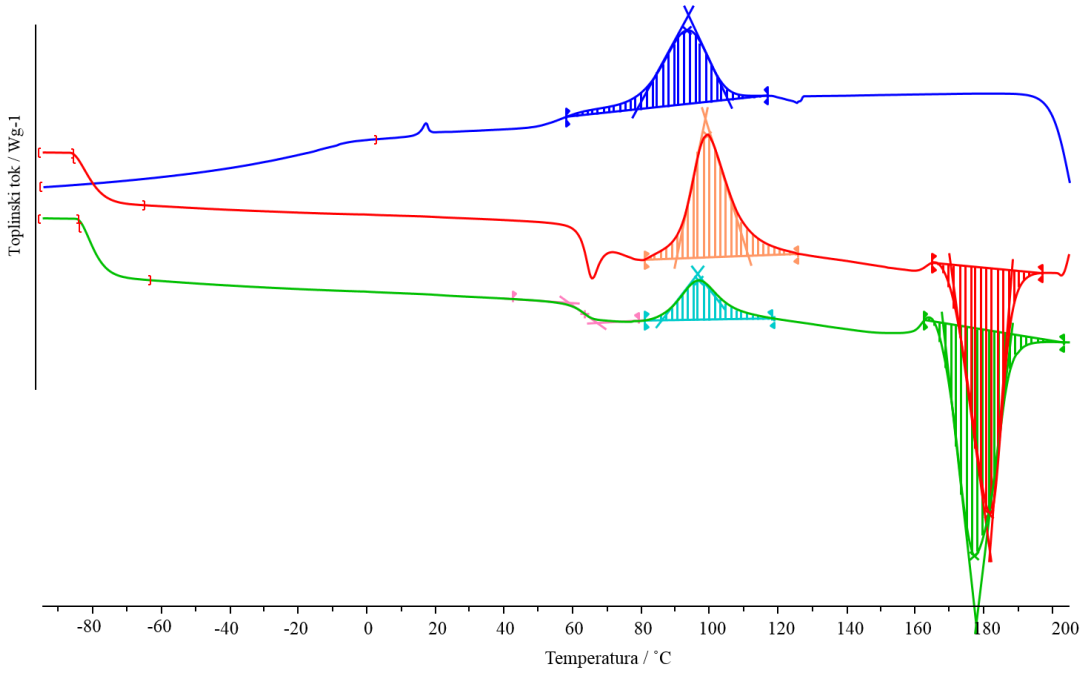
Kako bi pripremili mješavine potrebno je granule PLA ekstrudirati u obliku vlakana te ih usitniti i ponovno ekstrudirati u obliku ekstrudata prikazanih na slici 16. Kao što se može vidjeti na slici uzorak čistog PLA je bezbojan, gotovo proziran te ne podliježe toplinskoj razgradnji tijekom ponovnog zagrijavanja. Povećavanjem udjela PEO-a u mješavinama uzorci postaju bijelo žućkaste boje, dok je čisti PEO nakon hlađenja žute boje. Temeljem vizualnog uvida u ekstrudirane uzorke mješavina PLA/PEO može se zaključiti kako tijekom ekstrudiranja nije došlo do značajne toplinske razgradnje uzoraka.

3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je metoda koja se najčešće upotrebljava za istraživanje mješljivosti polimernih sustava. Praćenjem pomaka karakterističnih temperatura prijelaza stakliša (T_g) i tališta (T_m) može se dobiti uvid u mješljivost polimernih komponenata u mješavini. Primjenom DSC-a istraživana je mješljivost PLA-a s PEO-om različitih sastava te toplinska svojstva njihovih mješavina.

Normalizirane DSC krivulje čistih polimera i njihovih mješavina PLA/PEO različitog sastava snimljenih u struji dušika prikazane su na slikama 17- 23.

Plavom bojom prikazane su DSC krivulje hlađenja, dok crvena i zelena krivulja prikazuju DSC krivulje prvog odnosno drugog ciklusa zagrijavanja. Zbog uklanjanja tolinske prošlosti materijala toplinske značajke uzete su iz drugog zagrijavanja kako bi se bolje odredila mješljivost PLA-a i PEO-a. U tablicama 4-5 prikazane su sve karakteristične temperature i topline prijelaza drugog zagrijavanja toplinske analize za pripremljene uzorke mješavina.

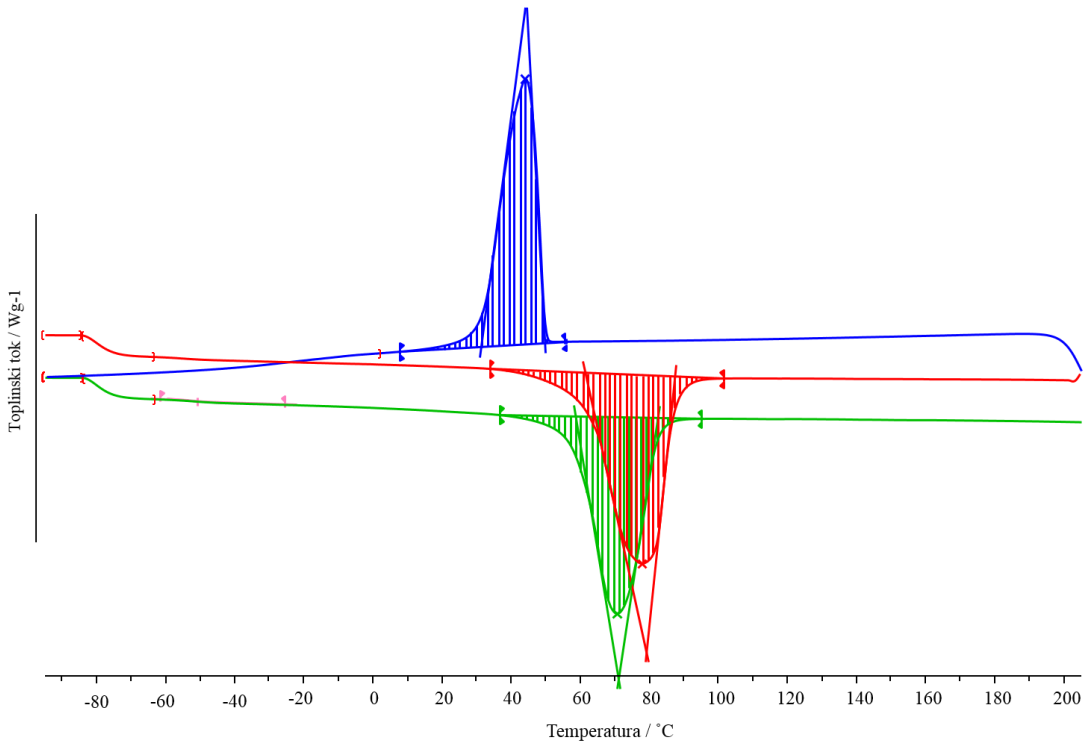


Slika 17. Normalizirana DSC krivulja mješavine PLA/PEO (100/0)

DSC krivulja čistog PLA (100/0), slika 17, pokazuje da je kristalasti polimer s karakterističnim staklištem pri 58 °C (T_{eig}), 63 °C (T_{efg}), 67 °C (T_{efg}), dok specifični toplinski kapacitet (Δc_p) iznosi 0,35 J g^{-1} $°C^{-1}$. Navedene vrijednosti stakliša su u skladu s literaturom.[1] Talište PLA iznosi 168 °C (T_{eim}), 176 °C(T_{pm}) i 188 °C (T_{egm}), dok je vrijednost topline taljenja 48,46 J g^{-1}. Nadalje, čisti PLA pokazuje kristalište pri 106 °C (T_{eic}), 94 °C (T_{pc}) i 79 °C (T_{efc}) s toplinom kristalizacije (ΔH_c) od 21,70 J g^{-1}.

Tablica 4. Značajke normaliziranih DSC krivulja drugog zagrijavanja mješavina PLA/PEO koje se odnose na PLA

Značajke		**PLA/PEO**						
		100/0	**80/20**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
T_g (°C)	T_{eig}	58	-	-	-	-	-	-
	T_{mg}	63	-	-	-	-	-	-
	T_{efg}	67	-	-	-	-	-	-
Δc_p ($J\ g^{-1}\ °C^{-1}$)		0,35	-	-	-	-	-	-
T_m (°C)	T_{eim}	168	169	167	167	166	160	-
	T_{pm}	176	176	174	175	174	171	-
	T_{efm}	188	186	184	184	182	177	-
ΔH_m ($J\ g^{-1}$)		48,46	35,30	33,88	29,75	23,63	10,71	-
T_c (°C)	T_{eic}	106	110	110	112	114	117	-
	T_{pc}	94	102	101	100	100	103	-
	T_{efc}	79	94	94	92	91	90	-
ΔH_c ($J\ g^{-1}$)		21,70	29,81	23,26	20,50	16,29	7,80	-



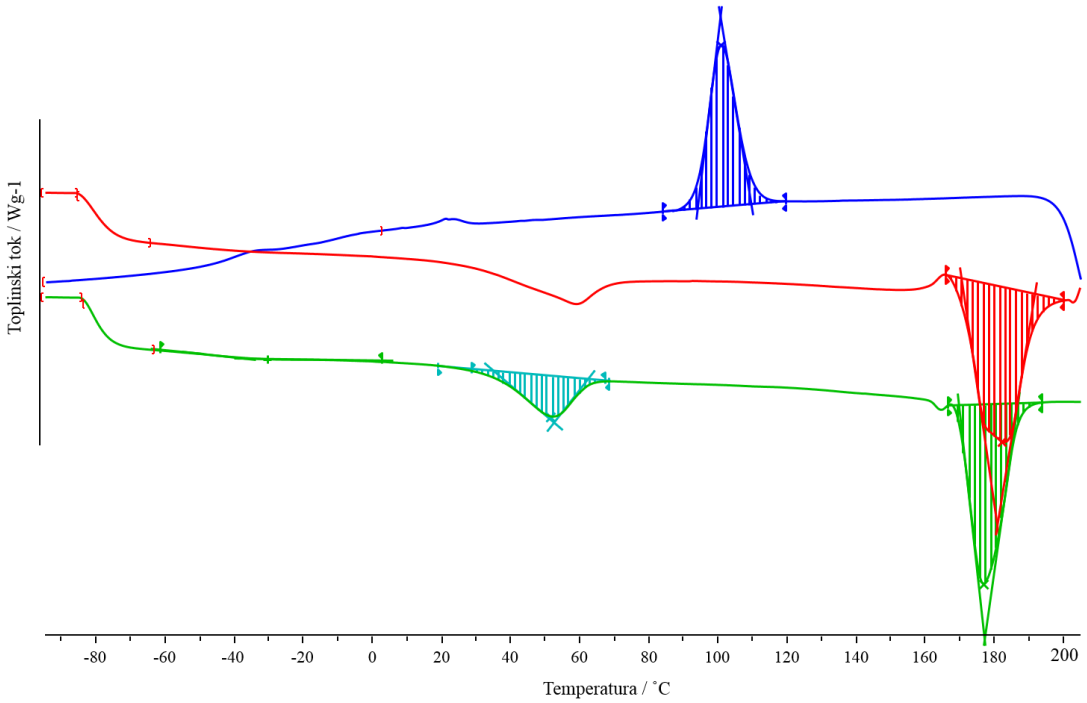
Slika 18. Normalizirana DSC krivulja mješavine PLA/PEO (0/100)

S druge strane, iz DSC krivulje zagrijavanja (0/100) na slici 18 i podataka u tablici 5, također kristalasti PEO pokazuje staklište (T_{eig}) pri -56 °C, (T_m) pri -50 °C i (T_{efg}) pri -47 °C s specifičnim toplinskim kapacitetom koji iznosi 0,117 J g^{-1} $°C^{-1}$. Talište čistog PEO-a iznosi 58 °C (T_{eim}), 69 °C (T_{pm}) i 82 °C (T_{efg}) uz toplinu taljenja od 147,09 J g^{-1}. Za vrijeme hlađenja rastaljenog PEO-a dolazi do njegove kristalizacije iz taline koja se odvija pri temperaturi (T_{eic}) 50 °C, (T_{pc}) 46 °C i (T_{efc}) 31 °C uz toplinu kristalizacije od 143,16 J g^{-1}. Sve navedene karakteristične DSC značajke su u skladu s literaturom.[40]

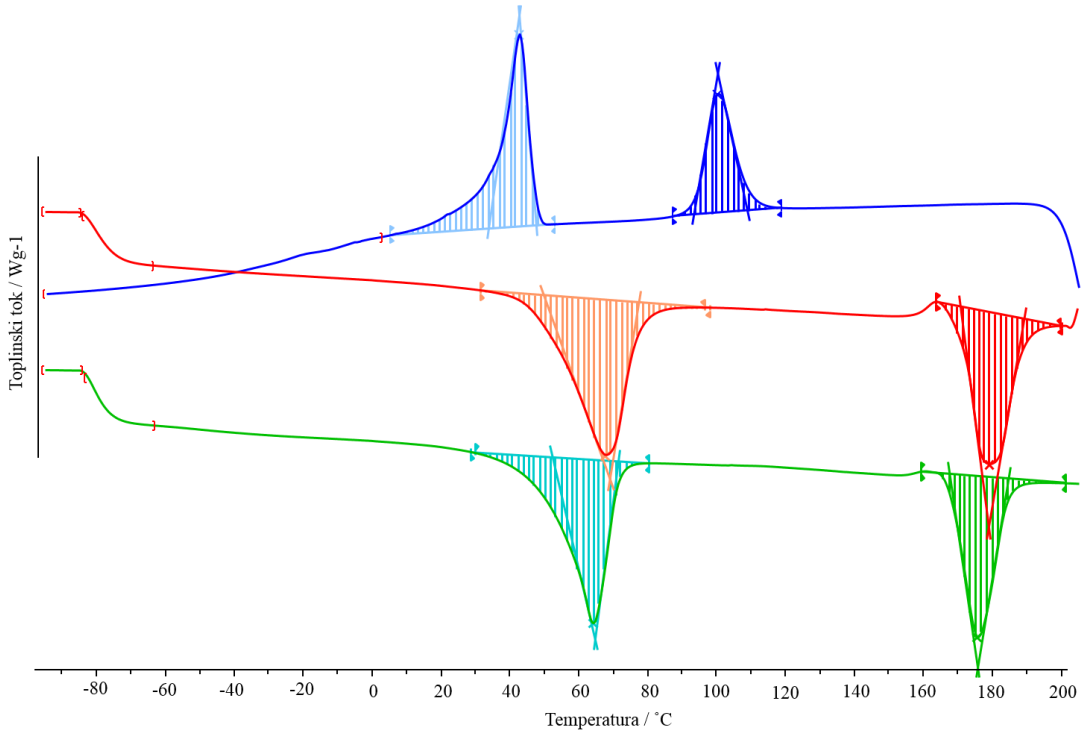
Tablica 5. Značajke normaliziranih DSC krivulja drugog zagrijavanja mješavina PLA/PEO koje se odnose na PEO

Značajke		**PLA/PEO**						
		100/0	**80/20**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
T_g (°C)	T_{eig}	-	-52	-55	-54	-56	-55	-56
	T_{mg}	-	-30	-26	-46	-50	-49	-50
	T_{efg}	-	-37	-35	-37	-46	-44	-47
Δc_p ($J\ g^{-1}\ °C^{-1}$)		-	0,102	0,136	0,146	0,124	0,009	0,117
T_m (°C)	T_{eim}	-	35	52	56	55	58	58
	T_{pm}	-	51	63	65	66	66	69
	T_{efm}	-	62	71	73	75	77	82
ΔH_m ($J\ g^{-1}$)		-	12,89	46,96	61,76	73,92	109,16	147,09
T_c (°C)	T_{eic}	-	-	48	49	49	50	50
	T_{pc}	-	-	43	45	45	47	46
	T_{efc}	-	-	34	36	35	36	31
$-\Delta H_c$ ($J\ g^{-1}$)		-	-	39,35	52,03	69,15	103,55	143,16

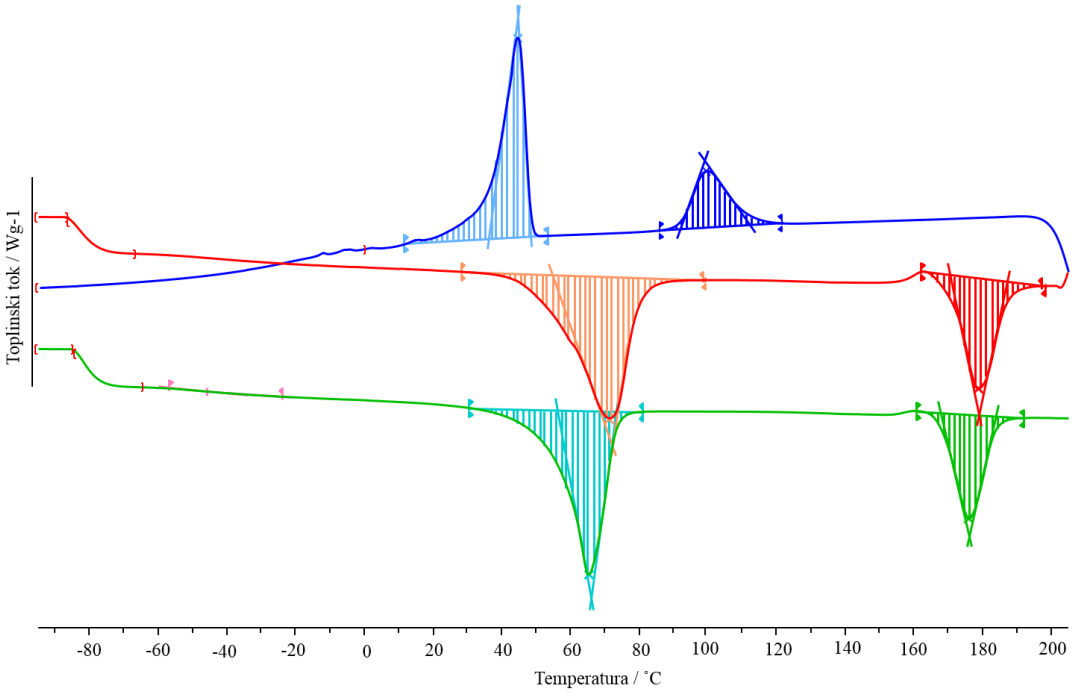
Normalizirane DSC krivulje mješavina PLA/PEO različitog sastava prikazane su na slikama 19 – 23.



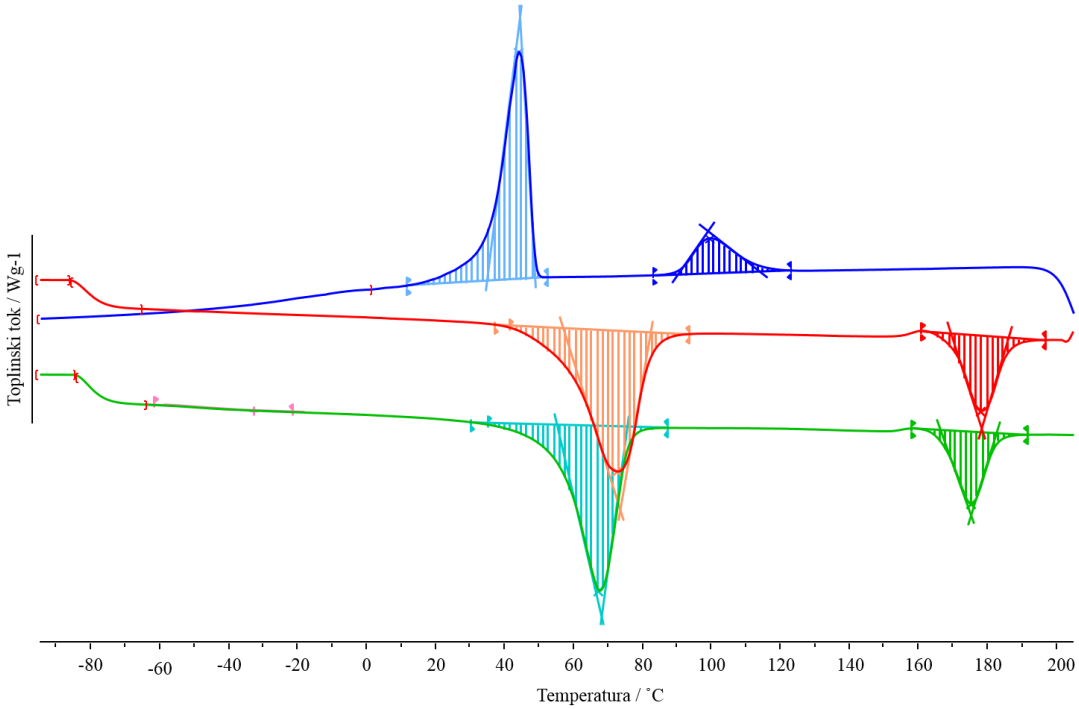
Slika 19. Normalizirana DSC krivulja mješavine PLA/PEO (80/20)



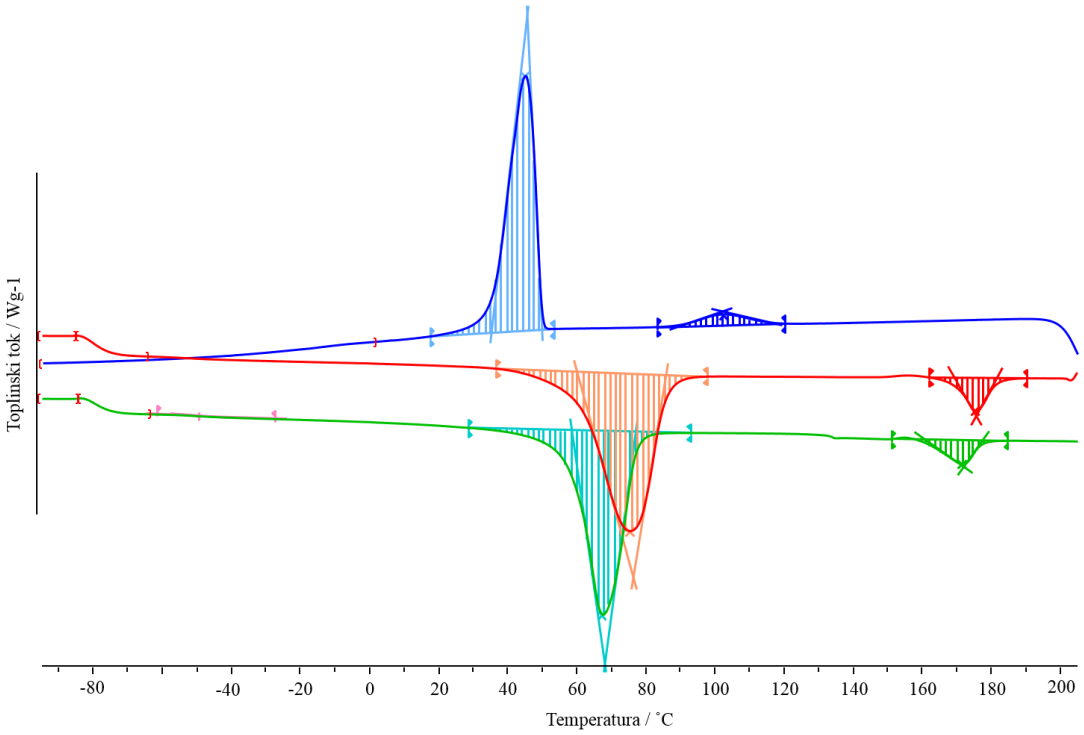
Slika 20. Normalizirana DSC krivulja mješavine PLA/PEO (60/40)



Slika 21. Normalizirana DSC krivulja mješavine PLA/PEO (50/50)

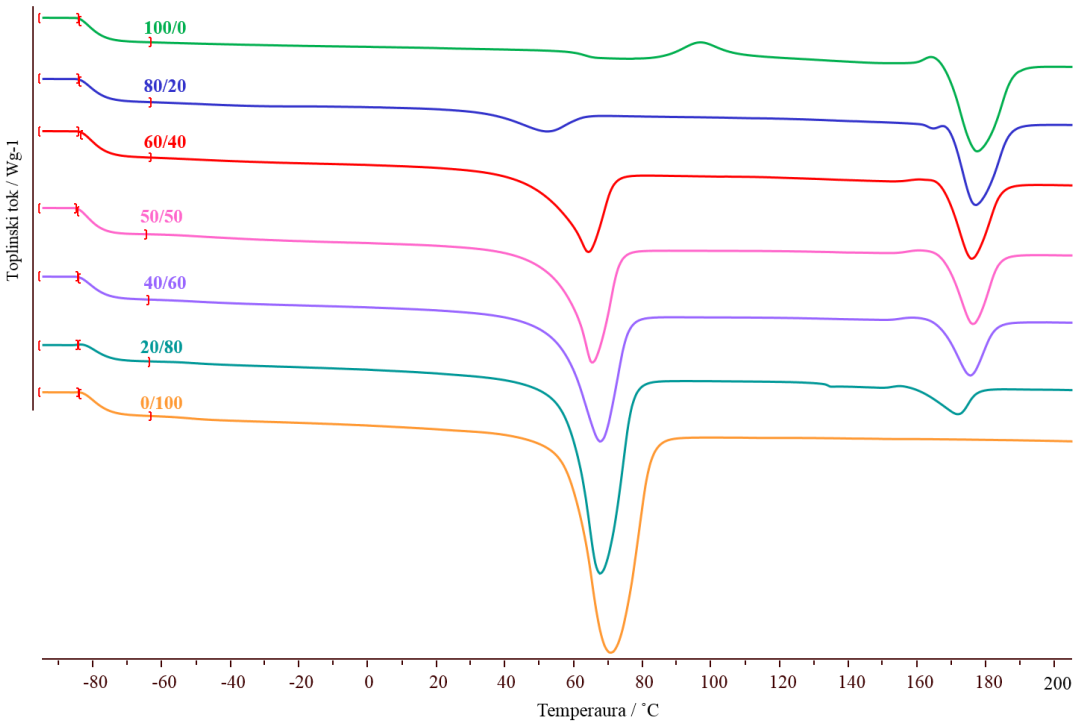


Slika 22. Normalizirana DSC krivulja mješavine PLA/PEO (40/60)



Slika 23. Normalizirana DSC krivulja mješavine PLA/PEO (20/80)

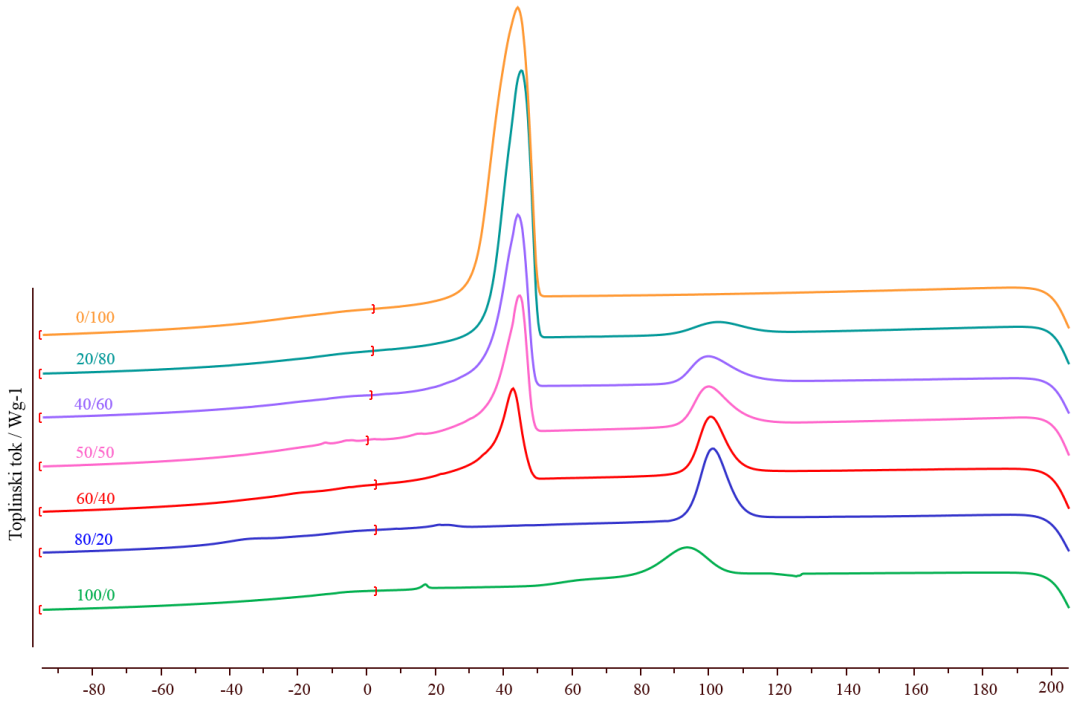
Istraživan je utjecaj dodatka PEO-a na karakteristične DSC značajke PLA-a. Uslijed dodatka PEO-a u mješavine iz DSC krivulja drugog zagrijavanja nije moguće odrediti staklište PLA-a zbog preklapanja s endotermnim pikom taljenja PEO-a pa se u daljnjem tekstu sva razmatranja vezana uz promjenu temperature staklastog prijelaza kao kriterij mješljivosti odnose na staklište PEO-a. Dakle, metoda određivanja staklišta ne može se primijeniti na PLA/PEO mješavine kao pouzdani kriterij za procjenu mješljivosti. U tim slučajevima koristi se talište kao kriterij mješljivosti.[50] Temperature taljenja PLA-a značajno se ne mijenjaju u mješavinama s udjelima PEO-a manjim od 80%. U mješavini PLA/PEO (20/80) uočeno je smanjenje temperature taljenja PLA-a (168 °C do 160 °C, 188 °C do 177 °C te 176 °C do 171 °C). Topline taljenja PLA-a se proporcionalno smanjuju povećanjem udjela PEO-a u mješavini što je vidljivo iz veličine površine ispod endotermnih pikova taljenja na slici 24. Nijenhuis i sur.[47] navode da se temperature taljenja PLA i PEO-a snižavaju dodatkom jedne odnosno druge komponente u mješavinu, što se slaže s dobivenim rezultatima i zaključuju da su mješavine djelomično mješljive u amorfnoj fazi.



Slika 24. Normalizirane DSC krivulje drugog zagrijavanja mješavina PLA/PEO svih sastava

Temperature kristalizacije PLA-a u mješavinama iskazane kao T_{eic} rastu povećavanjem udjela PEO-a te je kod mješavine sa 80 mas% PEO-a uočen porast od 106 °C do 117 °C. Kod mješavina PLA/PEO (80/20) i PLA/PEO (20/80) uočava se porast temperature kristalizacije iskazane kao T_{pc} od 8 °C odnosno 9 °C. U svim mješavinama uočava se značajno povećanje temperature kristalizacije iskazane kao T_{efc} PLA-a za 11 °C do 15 °C povećanjem udjela PEO-a. Isto tako topline kristalizacije, ΔH_c, PLA-a proporcionalno se smanjuju povećavanjem udjela PEO-a od 29,81 do 7,80 J g^{-1}. Uočene su promjene kod mješavine PLA/PEO (80/20) koje se slažu sa zaključcima Sheth i sur.[41] koji kažu da PLA i PEG tvore djelomično mješljive mješavine ali samo u mješavinama sastava s udjelom PLA komponente većim od 50 mas%. S druge strane, istraživan je utjecaj PLA-a na karakteristične DSC značajke PEO-a. Kristalni PLA-a značajno ne utječe na promjenu stakliša PEO-a, T_{eig}, dok PLA pri udjelu većim od 60 mas.% značajnije utječe na projmjenu stakliša, T_{mg}, PEO-a u mješavini (-50 °C do -30 °C). Ista promjena je uočena i kod stakliša PEO-a iskazan kao T_{efg} samo pri udjelima većim od 50 mas% PLA-a (-47 °C do -37 °C i -47°C do 35 °C), vidljivo u tablici 5. Neznatno povećanje specifičnog toplinskog kapaciteta PEO-a u mješavinama sa 40 – 60 mas% PLA-a. PLA-a pri udjelima do 60 mas% u mješavinama neznatno utječe na temperature taljenja PEO-a,

T_{eim} i T_{pm}, dok se u mješavini PLA/PEO (80/20) temperature taljenja povećavaju za 23 °C i 18 °C. Vrijednost topline taljenja PEO-a u mješavinama smanjuje se povećanjem udjela PLA-a što se slaže sa zaključcima Sheth i sur.[41] te ukazuje na djelomičnu mješljivost polimera. Na temperature kristalizacije, $T_{eic,}$ $T_{pc\ i}$ T_{efc}, ne utječe udio PLA-a u mješavini s čime se slažu i Hu i sur.[42] te ukazuju da je kristalizacija PEG-a potisnuta u tolikoj mjeri da PEG uopće ne kristalizira u mješavini s značajno većim udjelom PLA. Smanjenjem udjela PLA-a u mješavini utječe na pripadajuće topline kristalizacije, $\Delta H_{c,}$ PEO-a koje se proporcionalno smanjuju, što je vidljivo iz veličine egzotermnih pikova kristalizacije PEO-a na slici 25.



Slika 25. Normalizirane DSC krivulje hlađenja mješavina PLA/PEO svih sastava

Toplina taljenja, ovisna o sastavu, obično ukazuje na mješljivost polimera. Kada su polimeri nemješljivi, svaka od kristalizirajućih komponenti smjese će pokazati T_m odgovarajućeg čistog polimera.

PEO je osjetljiviji na prisutnost PLA-a, dok znatno manji utjecaj ima PEO na kristalnu fazu PLA. Takvo ponašanje može biti povezano s različitim stupnjevima kristalnosti oba polimera, pri čemu je PEO kristalniji. Stoga će relativno mali sadržaj PLA-a ometati PEO uzrokujući pomicanje temperature taljenja. Znatne količine PEO mogu se miješati s amorfnom fazom PLA, bez značajnog utjecaja na kristalne domene PLA.[50] Kristalizacija PLA je dovršena prije početka kristalizacije PEO-a, što pokazuje da se dva polimera kristaliziraju pri različitim temperaturama. Čini se kako kristalizaciju PEO-a otežava PLA, što se može objasniti činjenicom da se PLA-a komponenta već potpuno skrutila na temperaturama gdje PEO kristalizira, čime se ograničava rast slobodnih kristala za ovaj polimer.[50] Na temelju istraživanja može se zaključiti da su mješavine PLA/PEO (80/20) i PLA/PEO (20/80) djelomično mješljive, odnosno samo pri većem udjelu jedne (80/20) ili druge komponente u mješavini (20/80).

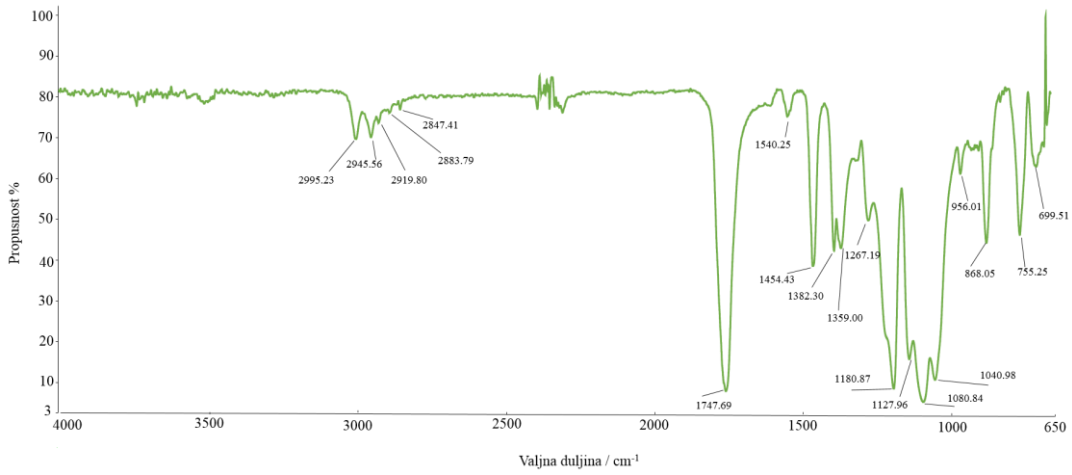
3.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fouirerovom transformacijom može se primijeniti za istraživanje interakcija u polimernim mješavinama, pri čemu se mješljivost uočava kao pomak karakterističnih pikova (minimuma) na FTIR spektru, u pravilu prema većim valnim duljinama. Analiza FTIR spektara istraživanih uzoraka provedena je kako bi se istražilo postojanje možebitnih interakcija PLA i PEO-a u pripremljenim mješavinama različitih sastava. FTIR spektri čistih komponenata te njihovih mješavina prikazani su na slikama 26 – 32. U tablicama 6 i 7 prikazani su valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci PLA-a i PEO-a u mješavini.

PLA pripada skupini poliestera pa se na slici 26 jasno uočavaju karakteristične vibracijske vrpce estera. Esteri se ponajprije prepoznaju po jakoj i širokoj asimetričnoj vrpci istezanja C=O veze pri 1747 cm^{-1} i nešto slabijoj kontrolnoj vibracijskoj vrpci COC fragmenta između 1080 cm^{-1} i 1180 cm^{-1}. Jake vrpce pri 2995, 2945 i 2847 cm^{-1} pripadaju CH području istezanja, tj. $CH_{3(asim.)}$, $CH_{3(sim.)}$ i $CH_{(ravninska\ vibracija)}$. CH_3 skupina odgovorna je za pojavljivanje vrpce asimetrične deformacijske vibracije pri 1454 cm^{-1} i simetrične deformacijske vibracije pri

1382 cm^{-1} i 1359 cm^{-1}. Pri 1359 cm^{-1} javlja se vrpca ravninske deformacijske vibracije CH veze i simetrične deformacijske vibracije CH_3 skupine.

Vrpca ravninske deformacijske vibracije CH veze i ravninskog istezanja vibracije fragmenta COC javlja se pri 1267 cm^{-1}. Vrpca asimetričnog istezanja COC fragmenta odgovara 1180 cm^{-1}. Vrpce asimetrične njihajne vibracije CH_3 skupine, simetrične istezne vibracije COC fragmenta i ravninske istezne vibracije C-CH_3 fragmenta javljaju se pri 1127, 1080 i 1040 cm^{-1}. Pri 956 i 922 cm^{-1} javljaju se vrpce karakteristične za spiralnu vibraciju glavnog lanca sa CH_3 zibanjem, a pri 868 i 755 cm^{-1} javljaju se dvije vrpce koje se pripisuju amorfnoj i kristalnoj fazi PLA-a.



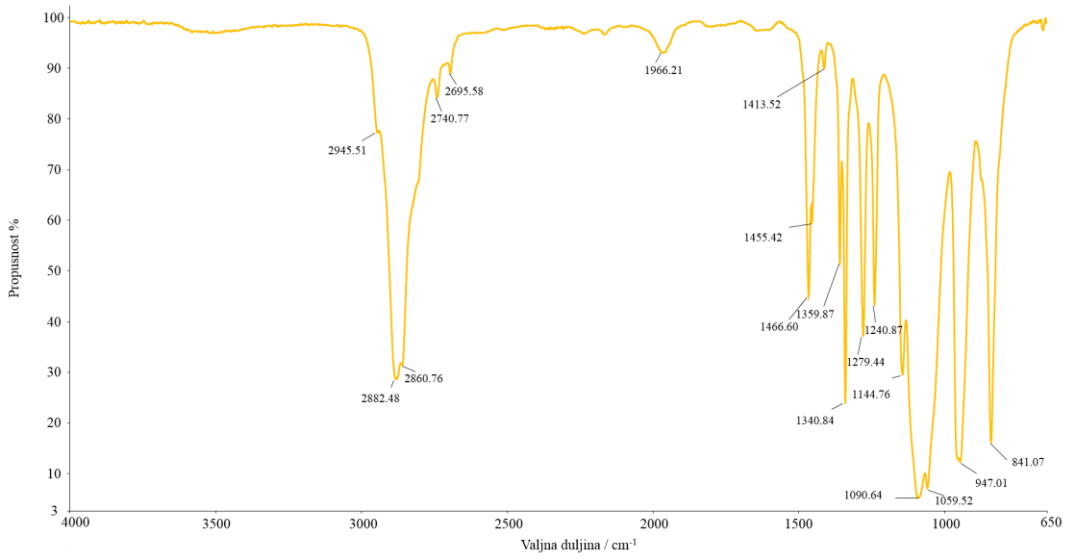
Slika 26. FTIR spektrogram mješavine PLA/PEO (100/0)

Tablica 6. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci PLA-a u mješavini *

sastav mješavine PLA/PEO	**100/0**	**80/20**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
CH_3 istezanje sim./asim.	2995/ 2945	2997/ 2944	2995/ 2944	2995/ 2947	2997/ 2945	2996/ 2945	-
C-H ravninsko istezanje	2847	-	-	-	-	-	-
C= O asimetrično istezanje	1747	1749	1752	1755	1755	1759	-
CH_3 asimetrično savijanje	1454	1454	1453	1455	1455	1455	-
CH_3 asimetrično njihanje	1127	1127	1131	-	-	1144	-
C-O-C istezanje sim./asim.	1080/ 1180	1081/ 1180	1082/ 1182	1084/ 1182	1096/ 1183	1092/ 1182	-
$C\text{-}CH_3$ ravninsko istezanje	1040	1042	1042	1043	1044	-	-
spiralna vibracija glavnog lanca sa CH_3 zibanjem	956/ 922	956/ 920	-	-	-	-	-
amorfna/ kristalna fazi PLA	868/ 755	870/ 756	870/ 755	871/ 755	870/ 756	- / 756	-

* valni brojevi izraženi su u cm^{-1}

Čisti PEO također pokazuje karakteristične vibracijske vrpce, slika 27. Pri 841 cm^{-1} ističe se njihajna vibracija CH_2 skupine i strižna deformacija COC skupine. Nadalje, simetrična i asimetrična njihajna vibracija i vibracija istezanja CH_2 skupine, te istezanje C-C skupine pri 960 cm^{-1} i 947 cm^{-1}. Pri 1144, 1090 i 1059 cm^{-1} uočava se tzv. *triplet* koji se odnosi na simetrično istezanje COC skupine, a ukazuje na postojanje kristalne faze PEO-a. Njihajna vibracija CH_2 skupine pri 1359 cm^{-1} i 1340 cm^{-1} predstavlja tzv. *doublet* karakterističan za PEO, a vrpce pri 1466 cm^{-1} i 1455 cm^{-1} odnose se na simetričnu i asimetričnu strižnu deformaciju CH_2 skupine. Simetrično i asimetrično istezanje CH_2 skupine pri 2945 cm^{-1} i 2882 cm^{-1} predstavljene su izrazitim vrpcama.[40]



Slika 27. FTIR spektrogram mješavine PLA/PEO (0/100)

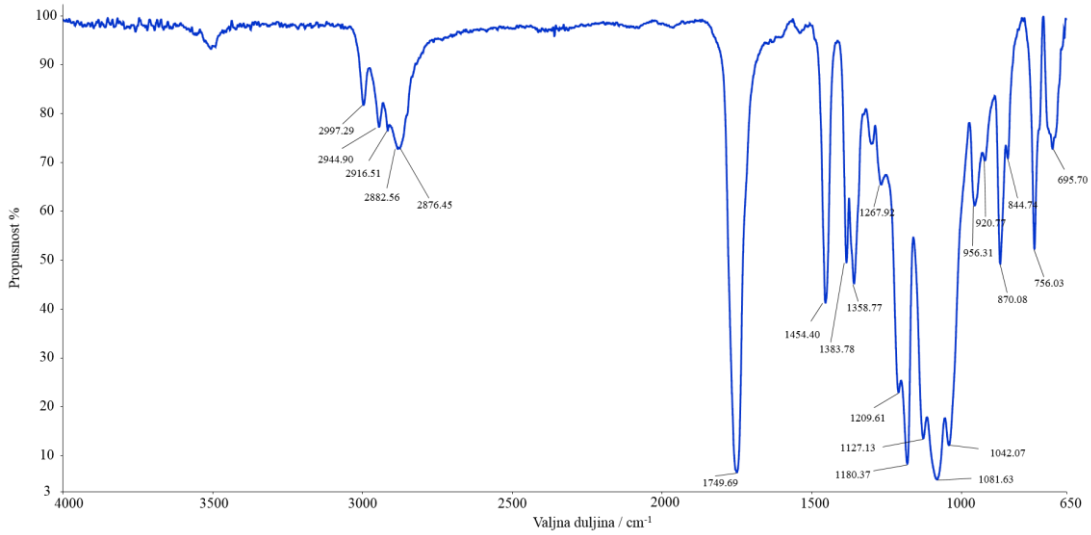
Tablica 7. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci PEO-a u mješavini*

sastav mješavine PLA/PEO	**100/0**	**80/20**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**20/80**	**0/100**
CH / CH2 istezanje sim. / asim.	-	2876	2883	2884	2881	2881	2882
CH2 strižna def. sim. / asim.	-	-	-	-	1466	1466	1466
CH2 njihanje *(doublet)*	-	-	1359, 1342	1359, 1342	1359, 1342	1359, 1341	1359, 1340
CH2 savijanje sim. /asim.	-	1267	1279	1279	1279	1279	1279
C-O-C istezanje sim. (*triplet*)	-	- 1081, -	- 1082, -	- 1084, 1059	- 1096, 1059	1144, 1092, 1059	1144, 1090, 1059
CH / CH2 njihanje (sim./asim.) / istezanje	-	-	961/ 946	961/ 947	961/ 946	959/ 947	960/ 947
CH2 / C-O-C njihanje / strižna def.	-	844	841	841	841	841	841

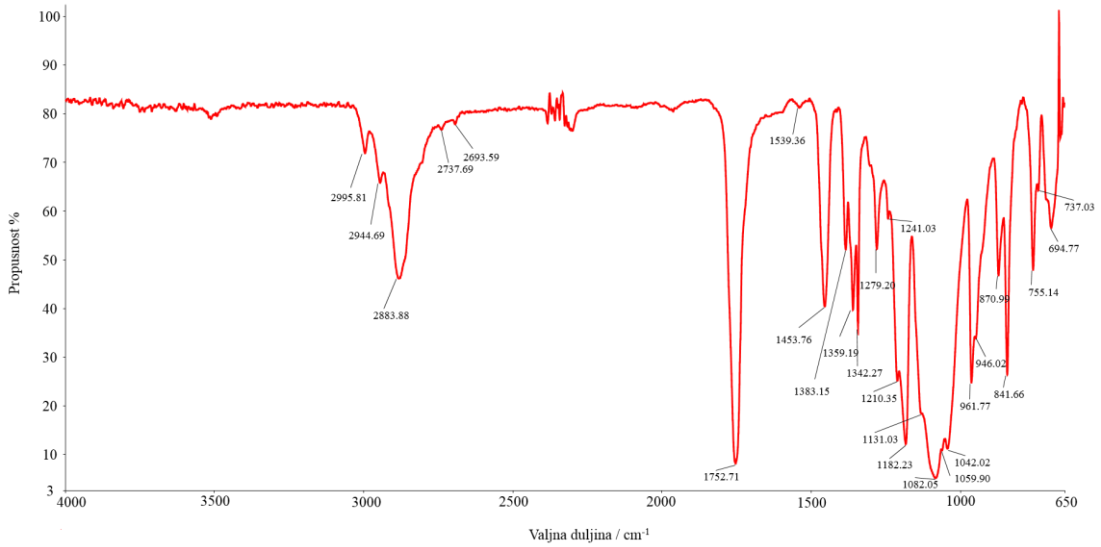
* valni brojevi izraženi su u cm^{-1}

Navedeni valni brojevi vrpci karakterističnih za mješavine PLA/PEO koriste se u svrhu utvrđivanja interakcija komponenti u mješavini. Spektri istraživanih polimera ostat će nepromijenjeni ukoliko nema interakcija između komponenata u mješavini, dok značajniji pomaci ili proširenja karakterističnih vrpci na spektrima mješavina ukazuju na postojanje interakcija (npr. vodikova veza, dipol - dipol) komponenti u mješavinama.

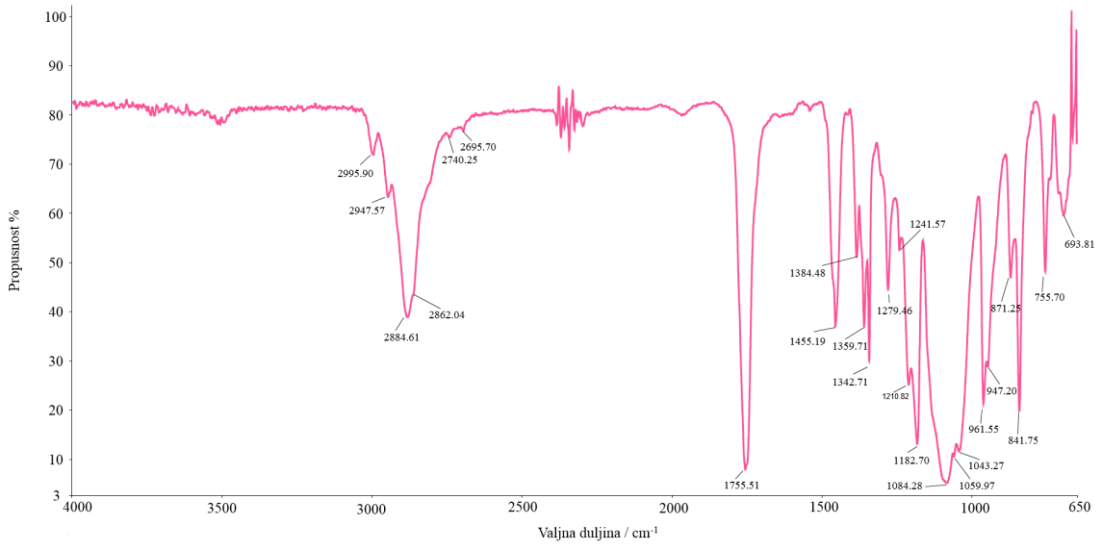
Na slikama 28 – 32 prikazani su FTIR spektri uzoraka mješavine PLA/PEO ostalih sastava, a valni brojevi karakterističnih vibracijskih vrpci dani su u tablicama 6 – 7.



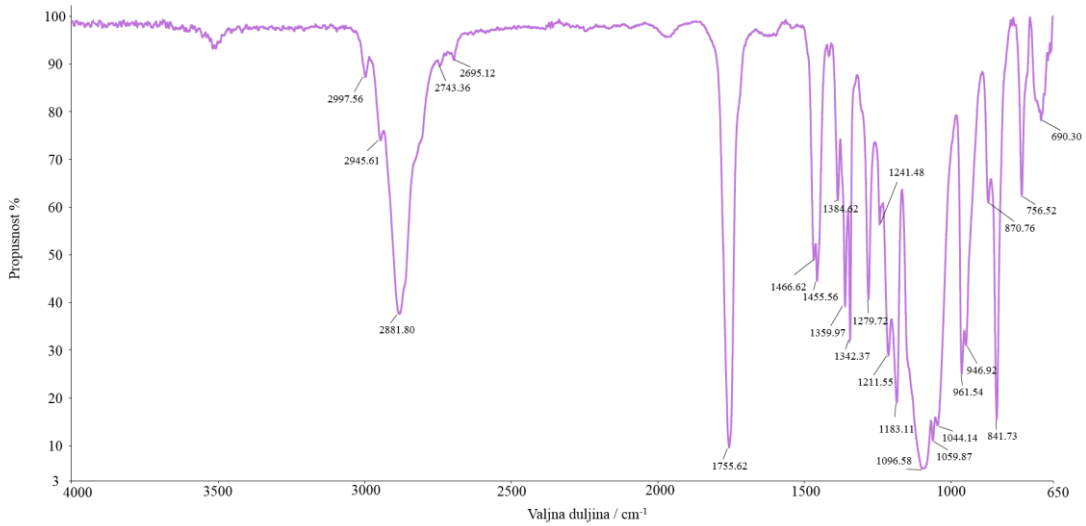
Slika 28. FTIR spektrogram mješavine PLA/PEO (80/20)



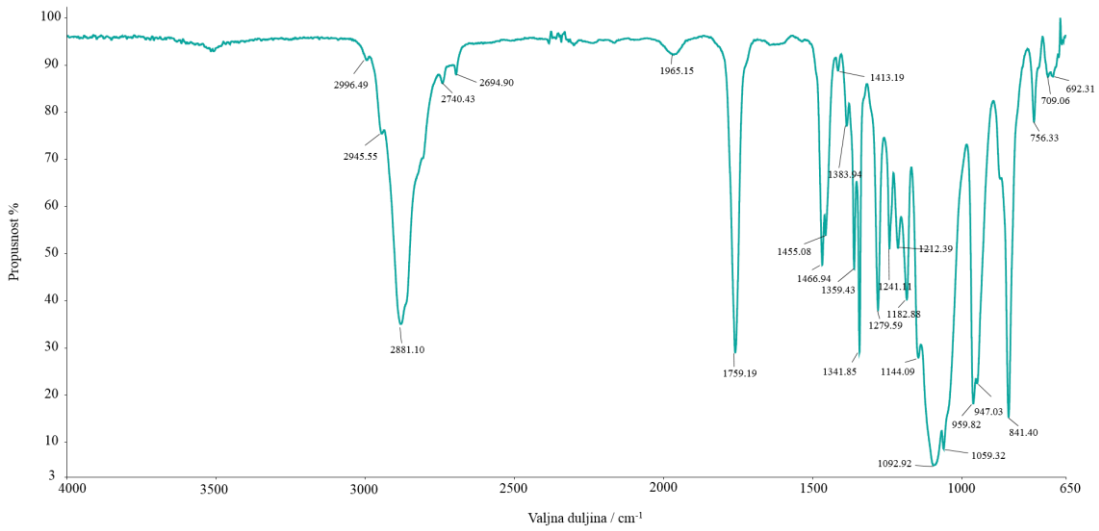
Slika 29. FTIR spektrogram mješavine PLA/PEO (60/40)



Slika 30. FTIR spektrogram mješavine PLA/PEO (50/50)



Slika 31. FTIR spektrogram mješavine PLA/PE (40/60)



Slika 22. FTIR spektrogram mješavine PLA/PEO (20/80)

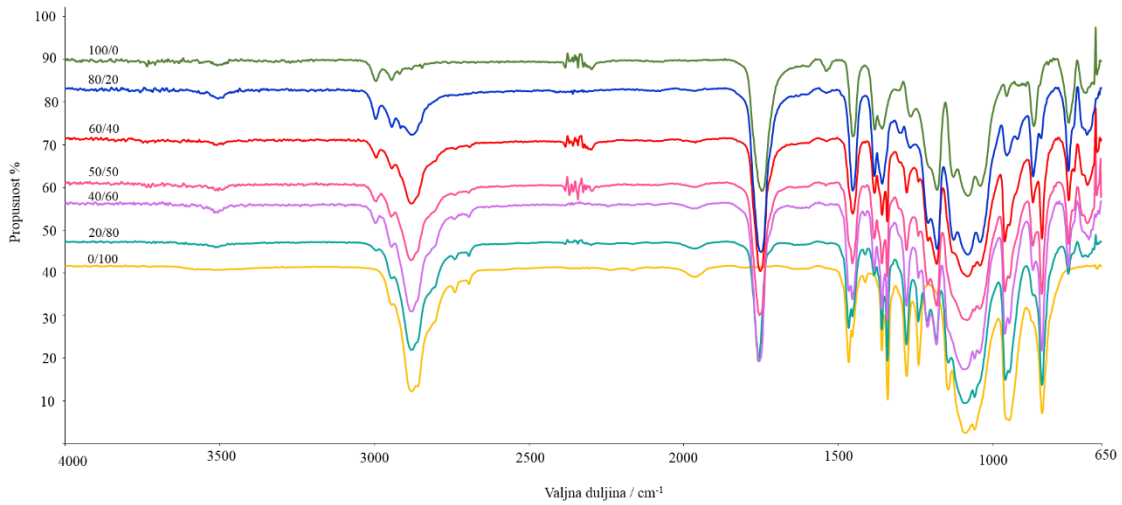
Dodatak PEO-a u mješavinama PLA/PEO uzrokuje određene pomake karakterističnih vrpci PLA. Pri 1295 cm^{-1} smanjuje se intezitet CH skupine. Vrpca C=O asimetrično istezanje pomiče se prema većim valnim brojevima povećanjem udjela PEO-a umješavini, tj. od 1749 cm^{-1} do 1759 cm^{-1}. Yuniarto i sur.[61] zaključili su da je smanjenju inteziteta CH skupine pridonjela interakcija PLA-a s PEO-om. Isto tako smanjenje valnog broja vrpce C=O asimetrično istezanje ukazuje na interakciju PLA i PEO-a. Vrpca CH_3 asimetrično njihanje pokazuje značajan pomak u mješavini PLA/PEO (20/80) od 1127 cm^{-1} do 1144 cm^{-1}. Vrpce pri 868 cm^{-1} i 755 cm^{-1} su vrpce koje odgovaraju amorfnoj i kristalnoj fazi PLA-a. Yuniarto i sur.[61] zaključili su da se kristalna faza PLA-a povećava dodatkom PEG-a što ukazuje na postojanje interakcija između polimera. Promjenom sastava istraživanih mješavina PLA/PEO gotovo i nema značajnijih promjena vrpci koje bi ukazivale na postojanje interakcija u istraživanim mješavinama.

Povećanjem odnosno smanjenjem udjela PLA-a u mješavinama PLA/PEO pojedine karakteristične vrpce PEO-a se značajno ne pomiču. Pri 1466 cm^{-1} vrpce koje se odnose na simetričnu strižnu deformaciju CH_2 skupine karakteristične za PEO-u postaju slabije izražene povećavanjem udjela PLA-a u mješavini. U području valnih brojeva 1200 – 3000 cm^{-1} mješavine PLA/PEO pokazuju svoje karakteristične vibracijske vrpce među kojima se ističe njihajna vibracija CH_2 skupine PEO-a pri 1359 cm^{-1} i 1340 cm^{-1} što predstavlja *doublet* karakterističan za kristalasti PEO. Promjenom sastava mješavina PLA/PEO karakteristični *doubleti* ostaju

nepromijenjeni, ukazujući da prisutnost kristalastog PLA ne ometa kristalizaciju PEO-a u mješavini što nije u skladu s rezultatima DSC analize.

Kristalna faza PEO-a obilježena je karakterističnim *tripletom* s oštrim centralnim pikom izrazitog intenziteta pri 1144, 1090, 1059 cm^{-1} te kod mješavina PLA/PEO (40/60) i PLA/PEO (50/50) te PLA/ PEO (60/40) dolazi do promjene, odnosno kao da su se tri pika promatranog *tripleta* stopila u *doublet*. Saha i sur.[49] pripremili su mješavine PLA/PEO različitih sastava do maksimalno 5 mas% PEO-a u koje su zatim dodali PEG (0 – 1,5 mas%) kao omekšavalo za PLA. Spektri mješavina PLA/4 mas% PEO i PLA/4 mas% PEO/1mas% PEG su gotovo slični što ukazuje da ne postoje intrakcije unutar mješavina. Prema tome, mogu se isključiti postojanja interakcije između PLA-a i PEO-a u mješavinama PLA/PEO (40/60) jer *triplet* zadržava intenzitet, oblik i širinu pika, slika 33, pri čemu je gotovo zanemarivi pomak centralnog pika prema višim valnim brojevima. Međutim, povećanjem PLA-a u mješavini uočava se pomak centralnog pika od 1090 cm^{-1} do 1181 cm^{-1} pri 80 mas% PLA-a te ukazuje na postojanje interakcije između dvaju polimera što se slaže sa zaključcima Yuniarto i sur.[61]

Vrpca asimetrično istezanje pri 2876 cm^{-1} CH_2 skupine te vrpca njihajna vibracija CH_2 skupine i strižne deformacije C-O-C skupine pri 844 cm^{-1} pokazuju značajne pomake u mješavini PLA/PEO (80/20) što ukazuje na postojanje interakcja istraženih polimera. Navedeni zaključvi su u skaldu s rezultatima DSC-a jer su uočene značajne promjene staklišta i tališta PEO-a. Kod ostalih vrpci nisu uočeni značajni pomaci.



Slika 33. FTIR spektrogrami mješavina PLA/PEO svih sastava

Ako komponente mješavina nisu stupile u kemijsku ili fizikalnu vezu onda će spektar PLA ostati gotovo isti uz razliku koju unosi PEO svojim karakterističnim vrpcama. Značajna promjena (npr. pomak vrpce ili proširenje vrpce) FTIR spektra PLA i povećanje promjene povećanjem sadržaja PEO-a ukazuje na postojanje interakcije (npr. vodikova veza ili dipol-dipol veza) komponenata u mješavinama.

Iz FTIR spektara mješavina te tablica 6 i 7 uočeno je da promjenom sastava mješavina postoje razlike inteziteta i pomaka vibracijskih vrpci. Najznačajniji pomaci karakterističnih vrpci uočeni su u mješavinama PLA/PEO (80/20) i PLA/PEO (20/80), što je u skladu s zaključcima DSC analize.

4. ZAKLJUČAK

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- ✓ Mješavine polilaktidna kiselina/poli(etilen-oksid) različitih sastava uspješno su pripremljene na laboratorijskom ekstruderu pri čemu tijekom ekstrudiranja nije došlo do toplinske razgradnje tako pripremljenih mješavina.

- ✓ Diferencijalna pretražna kalorimetrija kao instrumentalna metoda analize primijenjena je za određivanje karakterističnih prijelaza čistih polimera i njihovih mješavina, a s ciljem utvrđivanja mješljivosti komponenata u mješavini. Staklište PLA, kao kriterij za procjenu mješljivosti, nije bilo moguće odrediti zbog preklapanja s endotermnim pikom taljenja PEO-a. Stoga su tališta čistih polimera promatrana kao kriterij mješljivosti. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da su mješavine PLA/PEO djelomično mješljive, odnosno samo pri većem udjelu jedne (80/20) ili druge komponente u mješavini (20/80).

- ✓ Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom potvrđeno je postojanje interakcija u mješavinama PLA/PEO, pri čemu su najznačajniji pomaci karakterističnih vrpci uočeni samo u mješavinama s većim udjelom jedne (80/20) ili druge komponente u mješavini (20/80).

5. LITERATURA

1. *S. Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet (2012) str. 1-15.

2. *B. Braun, J. Dorgan, D. M. Knauss* , Reactively Compatibilized Cellulosic Polylactid Microcomposites, J. Polym. Environ. **14** (2006) str.49-58.

3. URL: http://www.absplastic.eu/pla-vs-abs-plastic-pros-cons/ (12.2.2019.)

4. *A. Paić,* Određivanje toplinskih karakteristika mješavina, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2010) str. 17-21.

5. *K. Leja*, Polymer Biodegradation and Biodegradable, Polish J. Environ. **2** (2010) str. 255-266.

6. *Y. Ikada, H. Tsuji*, Biodegradable polyesters for medical and ecological, Macromol. Rapid Commun (2000) str.117-132.

7. *A. Steinbüchel (ur.),* Biopolymers: General Aspects and Special Applications **10**, Wiely-VCH, Weinheim (2003) str. 265-374.

8. *P. Rizzarelli, C. Puglisi, G. Montaudo*, Soil burial and enzymatic degradation in solution of aliphatic co-polyesters, Poly. Degrad. Stab. **85** (2004) str. 588-863.

9. *A. Andrady*, Plastics and the Environment, John Wiley & Sons Inc., New Jersey 2003.

10. *A. Sodergard*, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, Progress in Polymer Science **27** (2002) str. 1123-1163.

11. *A. Steinbüchel, Y. Doi (ur.),* Biopolymers: Polyesters III – Applications and Commercial Product, **4**, Wiley–VCH, Weinheim (2002) str. 129-177.

12. *R. Auras, L. Lim, S. Selke, H. Tsuji (ur.),* Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing anad Applications, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, (2010) str. 3-5, 11-16, 28-37, 64-65, 69-80.

13. *A. Kazalac,* Utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polilakitda, *Diplomski rad*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2015) str. 3-13.

14. *M. Rasala, V. Janorkarc, D.E. Hirt*, Poly(lactic acid) modifications, Progress in Polym. Sci., **35** (2010) str. 338-356.

15. *H. Kricheldorf,* Chemosphere, Vol. **43**, 2011, str.49-54.

16. *S. Jacobsen, H. Fritz, P. Degee, P. Dubois, R. Jerome*,Polylactide (PLA)-A New Way of Production, Polym. Eng. and Sci., **39** (1999) str. 1311-1319.

17. *M. Nampoothiri,* An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, Bioresource Technol **101** (2010) str. 8493-8501, 2010.

18. *T. Kovačić,* Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split (2010..

19. URL: http:// www.unternehmen-region.de/de/571.php (19. 2. 2019.)

20. *I. McNeill, H. Leiper*, Degradation studies of some polyesters and polycarbonates - 1. Polylactide: General features of the degradation under programmed heating conditions, Polym. Degrad.Stab. **11** (1985) str. 267-286.

21. *I.. McNeill, H. Leiper*, Degradation studies of some polyesters and polycarbonates - 2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer, Polym. Degrad. and Stab.**11** (1985) str. 309-326.

22. *Y. Tokiwa, B. Calabia,* Biodegradability and biodegradation of poly(lactide), Appl. Microbiol. Biotechnol. **72** (2006) str. 244-251.

23. *S. Luckachan,* Biodegradable polymers - a review on recent trends and emerging perspectives, J. Polym. Environ. **19** (2011) str. 637-676.

24. *A. Stoilova,* Priprava i analiza toplinskih svojstava kompozita polilaktidna kiselina/magnezijev hidroksid, Split, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.

25. *S. Pilla, S.Gong, E. O'Neill, L. Yang, R. Rowell,* Polylactide-recycled wood fiber composites, J.Appl. Polym. Sci. **111** (2009) str. 37-47.

26. *A. Mathew, K. Oksman, M. Sain,* The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid, J.Appl. Polym. Sci. **101** (2006) str.300-310.

27. *G. Wypych (ur.),* Handbook of Plasticizers, ChemTec Publish., Toronto-New York , 2004, str. 2-6, 19-20, 156, 159.

28. *O. Martin, L. Avérous,* Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, Polym., **42** (2001) str. 6209-6219.

29. *N. Ljungberg, B. Wesslén,* The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.* **86** (2004) str. 1227-1234.

30. *I. Pillin, Y. Grohens*, Polymer: Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?, Polym. Eng. and Sci. **47** (2006) str. 4676-4682.

31. *S. Jacobsen H. G. Fritz*, Polymer: Filling of poly(lactic acid) with native starch, Polym. Eng. and Sci. **36** (1996) str. 2799-2804.

.

32. *M. Shibata, Y. Someya, M. Orihara, M. Miyoshi,* Thermal and mechanical properties of pkasticed poly(L-lactide) nanocomposites with organo-modified montmorillonites, J. Appl. Polym. Sci **99** (2009) str. 2594-2602.

33. *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, Polym. Degrad. Stab **93** (2008) str. 1004-1052.

34. URL:https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/polyethyleneoxide12345 2532268311?lang=en&region=HR. (3. 3. 2019.)

35. *M. Crowleya, F. Zhang, W. McGinity,* Stability of polyethylene oxide in matrix tablets prepared, Material. Sci. **23**, (2002) str. 4241-4248.

36. *J. Marentette, G. Brown,* The crystallization of poly(ethylene oxide) in blends with neat and plasticized poly(vinyl chloride), Polym. **39** (1998) str. 1415.

37. *A. Stephan,* Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, Europ. polimer journal, 4**2** (2006) str. 21-42.

38. *A. Stephan, K. Nahm,* Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, Polym. **26** (2006) str. 5952-5964

39. *S. Kim, E.Hwang, Y. Jung, M. Han and S.Park,* Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on, Colloids and Surf. A, **313–314** (2008) str. 216 -219

40. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2014).

41. *M. Sheth, R. Kumar, V. Dave, R. Gross, S. Mccarthy,* Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol), J. Appl. Polym. Sci. **66** (1997) str. 1495-1505.

42. *Y. Hu, V. Topolkaraev, A. Hiltner, E. Baer,* Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol), Polym. **44** (2003) str.5681–5689.

43. *M. Bijarimi, S. Ahmad, R. Rasid, M. Khushairi, M. Zakir,* Poly(lactic acid) /Poly(ethylene glycol) Blends: Mechanical, Thermal And Morphological Properties, AIP Conf. Proc. 1727, 020002 (2015) doi: 10.1063/1.4945957

44. *Z. Gui, Y. Xu, Y. Gao, C. Lu, S. Cheng,* Novel polyethylene glycol-based polyester-toughened polylactide, Materials Lett. **71** (2012) *str. 63–65.*

45. *B.Park, J. Song, D. Park, K. Yoon,* PLA/Chain-Extended PEG Blends with Improved Ductility, J. Appl. Polym. Sci. **123** (2012) str. 2360–2367.

46. *B. Chieng, N. Ibrahim, W. Yunus, M. Hussein,* Plasticized Poly(lactic acid) with Low Molecular Weight Poly(ethylene glycol): Mechanical, Thermal, and Morphology Properties, J. Appl. Polym. Sci. **130** (2013) str.4576–4580.

47. *A. Nijenhuis, E. Colstee, D. Grijpma, A. Pennings,* High molecular weight poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties, Polym. **37** (1996) sr. 5849-585.

48. *J. Oliviera, E. Moraes, J. Marconcini, L. Mattoso, G. Glenn, E.Medeiros,* Properties of poly(lactid acid) and poly(ethylene oxide) solvent polymer mixtures and nanofibers made by solution blow spinning, J.Appl. Polym. Sci. **129** (2013).

49. *D. Saha, S. Samal, M. Biswal, S. Mohanty, S. Nayak,* Preparation and characterization of poly(lactic acid)/poly(ethylene oxide) blend film: effects of poly(ethylene oxide) and poly(ethylene glycol) on the properties, Polym Int **68** (2019) str.164–172.

50. *R. Zoppi, E.A Duek, D. Coraça, P. Barros,* Preparation and Characterization of Poly (L-Lactic Acid) and Poly (Ethylene Oxide) Blends, Materials Resh. **4** (2001) str. 117-125.

51. *V. Tomljanović*, Termogravimetrijska analiza uzoraka titanijevog dioksida i cinkovog, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, (2015)

52. *A. Čondrić,* Priprema i karakterizacija PE/PCL mješavina, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2015).

53. *T. Kovačić,* Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split (2010) str. 202-210.

54. *M. Erceg,* Struktura i svojstva polimera, Priručnik za laboratorijske vježbe, Split(2015) str. 83-93.

55. *ISO 11357-2*, Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height (2013)

56. I*SO 11357-3*, Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization (2011)

57. Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

58. *Z. Popović,* Infracrvena spektroskopija, Zagreb (1999) str. 2-11.

59. URL: http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5958.(26. 5. 2019).

60. URL: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-an-ATR-FTIR-system-The-infrared-beam-passes-through-the-ATR_fig1_275021699(30.9.2019.)

61. *K. Yuniarto, Y.A. Purwanto, S. Purwanto3, B. A.Welt, H. K.Purwadaria, T. Sunarti*, Infrared and Raman Studies on Polylactide Acid and Polyethylene Glycol-400 Blend, AIP Conf. Proc. 1725, 020101-1–020101-6; doi: 10.1063/1.4945555, 2015.