

Priprava kompozita od polilaktidne kiseline i modificiranih mljevenih koštica masline

Beljo, Ivona

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:354655>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-10**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**PRIPRAVA KOMPOZITA OD POLILAKTIDNE
KISELINE I MODIFICIRANIH MLJEVENIH KOŠTICA
MASLINE**

ZAVRŠNI RAD

IVONA BELJO

Matični broj:97

Split, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ
ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA

PRIPRAVA KOMPOZITA OD POLILAKTIDNE
KISELINE I MODIFICIRANIH MLJEVENIH KOŠTICA
MASLINE

ZAVRŠNI RAD

IVONA BELJO

Matični broj: 97

Split, listopad 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY
MATERIALS PROTECTION AND RECYCLING

PREPARATION OF POLY(LACTIC ACID) COMPOSITES
WITH MODIFIED OLIVE STONE FLOUR

BACHELOR THESIS

IVONA BELJO

Parent number: 97

Split, October 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski stručni studij

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско- tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić

PRIPRAVA KOMPOZITA OD POLILAKTIDNE KISELINE I MODIFICIRANIH MLJEVENIH KOŠTICA MASLINE

Ivona Beljo, 97

Sažetak: U ovom radu provedena je esterifikacija površine mljevenih koštica masline (MKM) sa stearinskom kiselinom (SA). Dokazivanje provedene reakcije esterifikacije površine punila izvršeno je pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR). Uočene promjene FT-IR spektra modificiranih koštica masline (mMKM) u odnosu na MKM jasno ukazuju na uspješno proveden postupak esterifikacije nakon čega se modificirano punilo upotrijebilo za pripravu kompozita s polilaktidnom kiselinom (PLA). FT-IR spektroskopija je također upotrijebljena za ispitivanje interakcija između PLA i mMKM. Dodatak kao i povećanje sadržaja modificiranog punila nije dovelo do uspostave interakcija između komponenata kompozita, pa se buduća istraživanja moraju usmjeriti prema drugim modifikatorima ili postupcima modificiranja kako bi se dobili PLA kompoziti što boljih svojstava.

Ključne riječi: polilaktidna kiselina, mljevane koštice masline, stearinska kiselina, ekstrudiranje, infracrvena spektroskopija

Rad sadrži: 41 stranicu, 25 slika, 5 tablica, 38 literaturnih referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Marina Zekić - predsjednik
2. doc. dr. sc. Miće Jakić - član
3. doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić – član-mentor

Datum obrane: 28.10.2020.

Rad je u tiskanom elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 33

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate professional study

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no.28.

Mentor: Ph.D. Sanja Perinović Jozić

PREPARATION OF POLY(LACTIC ACID) COMPOSITES WITH MODIFIED OLIVE STONE FLOUR

Ivona Beljo, 97

Abstract: In this work, the esterification of olive stone flour surface (OSF) with stearic acid (SA) was performed. Analysis of successfully performed esterification of the filler surface was performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The observed changes in the FT-IR spectrum of modified olive stone flour (mOSF) relative to OSF clearly indicate successful esterification process after which the modified filler was used to prepare poly(lactic acid) (PLA) composites. FT-IR spectroscopy was also used to investigate the interactions between PLA and mOSF. The addition as well as the increase in the content of the modified filler did not lead to the establishment of interactions between the composite components, so future research must be directed towards other modifiers or modification procedures in order to obtain PLA composites with better properties.

Keywords: poly(lactic acid), olive stone flour, stearic acid, extrusion, infrared spectroscopy.

Thesis contains: 41 pages, 25 figures, 5 tables, 38 references.

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Marina Zekić, PhD full prof. – chair person
2. Miće Jakić, PhD assistant prof. - member
3. Sanja Perinović Jozić, PhD assistant prof. - supervisor

Defence date: 28.10.2020.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 33.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Sanje Perinović Jozić, u periodu od ožujka 2020. do listopada 2020. godine.

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojoj mentorici doc.dr.sc. Sanji Perinović Jozić koja je svojim stručnim savjetima te strpljivom i srdačnom pomoći uvelike olakšala izradu ovog rada.

Hvala i svima ostalima sa Zavoda za organsku tehnologiju, a posebno laboranticama Katici Jurić i Aniti Jenjić na pomoći i veseloj radnoj atmosferi tijekom provedbe eksperimentalnog dijela rada.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška i uz koje je cijeli ovaj tijek mog studiranja prošao lakše i zabavnije.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Izvršiti kemijsku modifikaciju površine mljevenih koštica masline sa stearinskom kiselinom.
2. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom utvrditi efikasnost postupka kemijske modifikacije površine mljevenih koštica masline.
3. Pripraviti polimerne kompozite s različitim udjelima polilaktidne kiseline i modificiranih mljevenih koštica masline ako je modifikacija površine punila uspješno provedena.
4. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom utvrditi interakcije između komponenata kompozita.
5. Usporediti i objasniti dobivene rezultate na osnovi različitih udjela polilaktidne kiseline i modificiranih mljevenih koštica masline.

SAŽETAK

U ovom radu provedena je esterifikacija površine mljevenih koštica masline (MKM) sa stearinskom kiselinom (SA). Dokazivanje provedene reakcije esterifikacije površine punila izvršeno je pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR). Uočene promjene FT-IR spektra modificiranih koštica masline (mMKM) u odnosu na MKM jasno ukazuju na uspješno proveden postupak esterifikacije nakon čega se modificirano punilo upotrijebilo za pripremu kompozita s polilaktidnom kiselinom (PLA). FT-IR spektroskopija je također upotrijebljena za ispitivanje interakcija između PLA i mMKM. Dodatak kao i povećanje sadržaja modificiranog punila nije dovelo do uspostave interakcija između komponenata kompozita, pa se buduća istraživanja moraju usmjeriti prema drugim modifikatorima ili postupcima modificiranja kako bi se dobili PLA kompoziti što boljih svojstava.

Ključne riječi: polilaktidna kiselina, mljevene koštice masline, stearinska kiselina, ekstrudiranje, infracrvena spektroskopija.

SUMMARY

In this work, the esterification of olive stone flour surface (OSF) with stearic acid (SA) was performed. Analysis of successfully performed esterification of the filler surface was performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The observed changes in the FT-IR spectrum of modified olive stone flour (mOSF) relative to OSF clearly indicate successful esterification process after which the modified filler was used to prepare poly(lactic acid) (PLA) composites. FT-IR spectroscopy was also used to investigate the interactions between PLA and mOSF. The addition as well as the increase in the content of the modified filler did not lead to the establishment of interactions between the composite components, so future research must be directed towards other modifiers or modification procedures in order to obtain PLA composites with better properties.

Keywords: poly(lactic acid), olive stone flour, stearic acid, extrusion, infrared spectroscopy.

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Polimeri i polimerni materijali	2
2.2. Polilaktidna kiselina	3
2.2.1. Svojstva polilaktidne kiseline	4
2.2.2. Dobivanje polilaktidne kiseline	5
2.2.3. Prednosti i nedostaci PLA	8
2.3. Dodaci polimerima	8
2.4. Polimerni kompoziti	9
2.5. Podjela punila	11
2.5.1. Organska punila	12
2.5.2. Mljevene koštice masline kao punilo	13
2.6. Modifikacija punila	17
2.6.1. Esterifikacija	17
2.6.2. Modifikacija stearinskom kiselinom	18
2.7. Infracrvena spektroskopija	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1. Materijali i pribor	21
3.2. Modifikacija površine mljevenih koštica masline	22
3.3. Ekstrudiranje	23
3.3.1. Priprava samljevenog PLA	24
3.3.2. Priprava PLA/mMKM kompozita	25
3.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
5. ZAKLJUČAK	38
6. LITERATURA	39

1. UVOD

Biorazgradljivi polimeri su polimeri koji nisu razgradljivi tijekom uporabe, međutim nakon uporabe se mogu razgraditi na niskomolekularne netoksične spojeve čime se smanjuje emisija štetnih tvari u okoliš. U svijetu je najveći stupanj popularizacije postigla proizvodnja polilaktida, biorazgradljivog polimera dobivenog iz mliječne kiseline koja se proizvodi biotehnološkim procesom iz biljaka bogatih škrobom. Nedostaci biorazgradljivih polimera su visoka cijena proizvodnje, mala čvrstoća i fleksibilnost. Zbog visoke cijene proizvodnje sintetičkih biorazgradljivih polimera dodaju im se različita punila kako bi im se snizila cijena uz zadržavanje potpune biorazgradljivosti. Punila mogu biti organskog i anorganskog podrijetlo. Organska punila se često dodaju u velikim količinama za izradu polimernih kompozita te, uz pojedine modifikacije, mogu uspješno zamijeniti anorganska punila čija je uporaba znatno veća. Za postizanje potpune biorazgradljivosti prednost imaju organska punila u odnosu na anorganska. Dodatnu prednost postižu ako su nusproizvodi neke druge proizvodnje, a jedan takav primjer organskog punila su mljevene koštice masline koje nastaju pri preradi maslina, kao nusproizvod proizvodnje maslinovog ulja. Međutim, prilikom korištenja organskih punila ne smiju se zanemariti njihovi nedostaci. Jedan od većih problema predstavlja nedostatak dobre adhezije na granici faza između organskog punila i polimerne matrice. Ovakav problem je moguće riješiti različitim postupcima kemijske modifikacije površine punila. U ovom radu kemijska modifikacija mljevenih koštica masline izvršena je esterifikacijom površine punila sa stearinskom kiselinom. Analiza modificiranog punila kao i ispitivanje interakcija između modificiranog punila i polilaktidne kiseline u polimernom kompozitu provedeno je pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom. Infracrvena spektroskopija ima široku primjenu u identifikaciji organskih molekula i često se naziva tehnikom „otiska prsta“ (engl. *finger print*).¹ Uspostava interakcija između komponenta kompozita imale bi za posljedicu bolja svojstva materijala a na prvom mjestu se misli na mehanička svojstva.



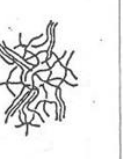
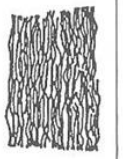

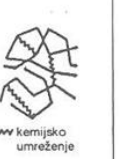

2. OPĆI DIO

2.1. Polimeri i polimerni materijali

Polimeri su sve prirodne i sintetske tvari velikih molekulskih masa koje su nastale povezivanjem jedne ili više vrsta ponavljajućih strukturnih jedinica, monomera. Riječ polimer potječe od grčkih riječi: πολυ (poli) što znači mnogo i μέρος (meros) što znači dio. Polimeri su pretežito organskog podrijetla a njihovu osnovu čine ugljikovi i vodikovi atomi povezani primarnim kovalentnim vezama. Ukoliko sadrže anorganske elemente govorimo o djelomično organskim polimerima. Osim primarnih veza u polimerima sudjeluju i intermolekulne i intramolekularne privlačne sile.

Prema podrijetlu polimeri se dijele na prirodne i sintetske polimere. U prirodne polimere spadaju: vuna, pamuk, bjelančevine, škrob, celuloza i prirodni kaučuk. U prirodne polimere također spadaju i prirodni polimeri od kojih su načinjeni živi organizmi kao što su polisaharidi, hormoni, fermenti a općenito takve polimere nazivamo biopolimerima. Prirodni polimeri nastaju biosintezom u živim organizmima i to su škrob, proteini, DNA, RNA itd. Monomerne jedinice prirodnih polimera su šećer, aminokiseline te nukleinske kiseline. Sintetski polimeri su, kao što im i samo ime kaže, dobiveni umjetnim putem, procesima polimerizacije te modifikacijama prirodnim molekulnih tvari. Sintetski polimeri dobiveni polimerizacijom iz monomera nazivaju se polimerizatima i nisu upotrebljiv materijal te se kao takvi ne mogu primjenjivati već zahtjevaju određene dodatke niskomolekulnih i visokomolekulnih tvari. Polimerni materijali, prema sastavu, mogu biti homogeni ili heterogeni, a prema stupnju uređenosti strukture oni mogu biti amorfni, kristalni i kristalasti.²

Na slici 1 prikazane su strukture polimera. Dio plastomera je kristalast s amorfnim i kristalnim područjima u svojoj strukturi dok su duromeri, elastomeri i dio plastomera amorfni. Elastomeri su rahlo umreženi materijali s manjim brojem veza između makromolekulnih lanaca dok su duromeri gusto umreženi polimerni materijali.

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

Slika 1. Strukture polimera²

2.2. Polilaktidna kiselina

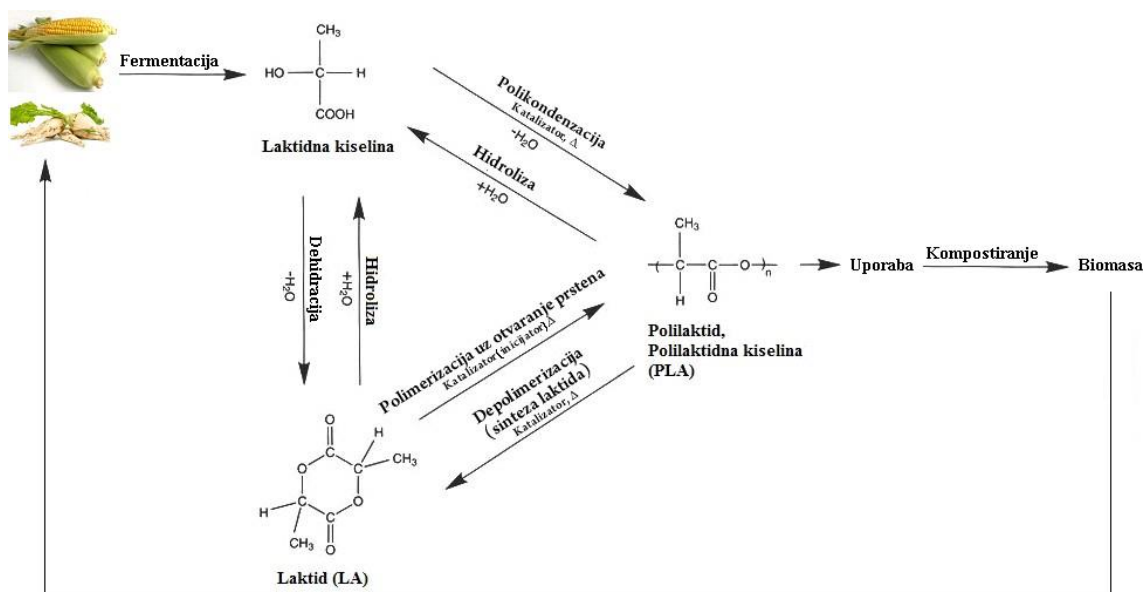
Linearni dimer laktidne kiseline (2-hidroksipropanska kiselina) prvi je otkrio Pelouze 1845, a kasnije je Nef (1914) potvrdio prisutnost oligomera laktidne kiseline.³ Carothers je 1932. predložio postupak dvostupanjske polimerizacije uporabom cikličkog dimera laktidne kiseline za sintezu polilaktidne kiseline, koji je kasnije razvio Lowe.³ Laktidna kiselina je otkrivena 1780. godine kad ju je Scheele izolirao iz sirutke. Danas se većinom sve laktidne kiseline sintetiziraju bakterijskom fermentacijom ugljikohidrata. Polilaktidi i polilaktidna kiselina su isti kemijski spoj, a razlikuju se samo po postupku proizvodnje.

Osnovna svojstva polilaktida i kopolimera polilaktida su:⁴

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

Za proizvodnju PLA-e se troše fosilne sirovine ali u znatno manjoj količini (30 do 50%) nego za širokoprimjenjive polimere, a to smanjuje emisiju CO₂ za 50 do 70%.

PLA se prerađuje kao konvencionalni termoplastični polimeri postupcima ekstruzije, puhanja, injekcijskog prešanja, termoformiranja, pređenjem vlakana, formiranjem filmova te drugim.⁴ Na slici 2 je prikazan životni ciklus PLA-a s postupcima sinteze.



Slika 2. Životni ciklus i postopci sinteze PLA⁴

2.2.1. Svojstva polilaktidne kiseline

PLA je pri sobnoj temperaturi proziran, bezbojan termoplastičan materijal, krto i tvrdo s blagim sjajem čija se svojstva mogu uspoređivati s polistirenom (PS).⁵ Potpuno se otapa u dioksanu, kloroformu, metilen-kloridu i dikloroctenoj kiselinu. PLA je potpuno topljiva u etil-benzenu, tetrahidrofuranu (THF), toluenu i acetonu pri njihovim temperaturama vrenja. PLA je netopljiva u alkoholima poput metanola i etanola. U tablici 1 prikazana je usporedba nekih fizikalnih parametara biorazgradljivih PLA, poli(hidroksi-butirata) (PHB) i poliglikolida (PGA).⁵

Tablica 1. Usporedba parametara biorazgradljivih polimera⁵

Fizikalni parametri	PLA	PGA	PHB
$T_m/^\circ\text{C}$	175-185	225-230	188-197
$T_g/^\circ\text{C}$	50-60	40	5
$\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$	142-155	180-207	146
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1,21-1,43	1,50-1,69	1,18-1,26

* ΔH_m - toplina taljenja

Ovaj polimer se karakterizira kao polimer dobrih mehaničkih svojstava koja ovise o molekulskoj masi, morfologiji i strukturi kristala, a ne ovise o načinu sinteze.³ Dobra mehanička svojstva mu omogućavaju široku uporabu ali njegovo nisko produljenje, samo 3% , ograničava njegovu uporabu.⁵ U tablici 2. prikazana je usporedba mehaničkih svojstava polilaktida, polistirena (PS) te poli(etilen-tereftalat) (PET).⁶

Tablica 2. Usporedba nekih mehaničkih parametara PLA s PS i PET⁶

	PLA	PET	PS
Modul/ Gpa	3,8	2,8-4,1	3,2
Gustoća/ kg m ⁻³	1,26	1,40	1,05
Povećanje krutosti/ %	38,78	-	-
Prekidno istezanje/ %	4-7	2,8-4,1	3
Vlačna čvrstoća/%	59	57	45

2.2.2. Dobivanje polilaktidne kiseline

Laktidna kiselina, kao monomerna jedinica PLA, je najjednostavnija i najčešće korištena hidroksikarboksilna kiselina (2-hidroksipropionska kiselina) a otkrio ju je 1780. godine švedski znanstvenik Scheel iz ukiseljenog mlijeka dok je 1881. godine francuski znanstvenik Freny fermentacijom proizveo laktidnu kiselinu te je s tim započela industrijska proizvodnja.³

Molekula laktidne kiseline je kiralna, što znači da ima asimetričan ugljikov atom i ne može se preklopiti sa svojom zrcalnom slikom. Stoga, razlikujemo laktidnu kiselinu u dva optički aktivna izomera, L i D-laktidna kiselina. L-laktidna kiselina rotira ravninu polariziranog svjetla u smjeru kazaljke na satu, a D-laktidna kiselina suprotno od smjera kazaljke na satu.

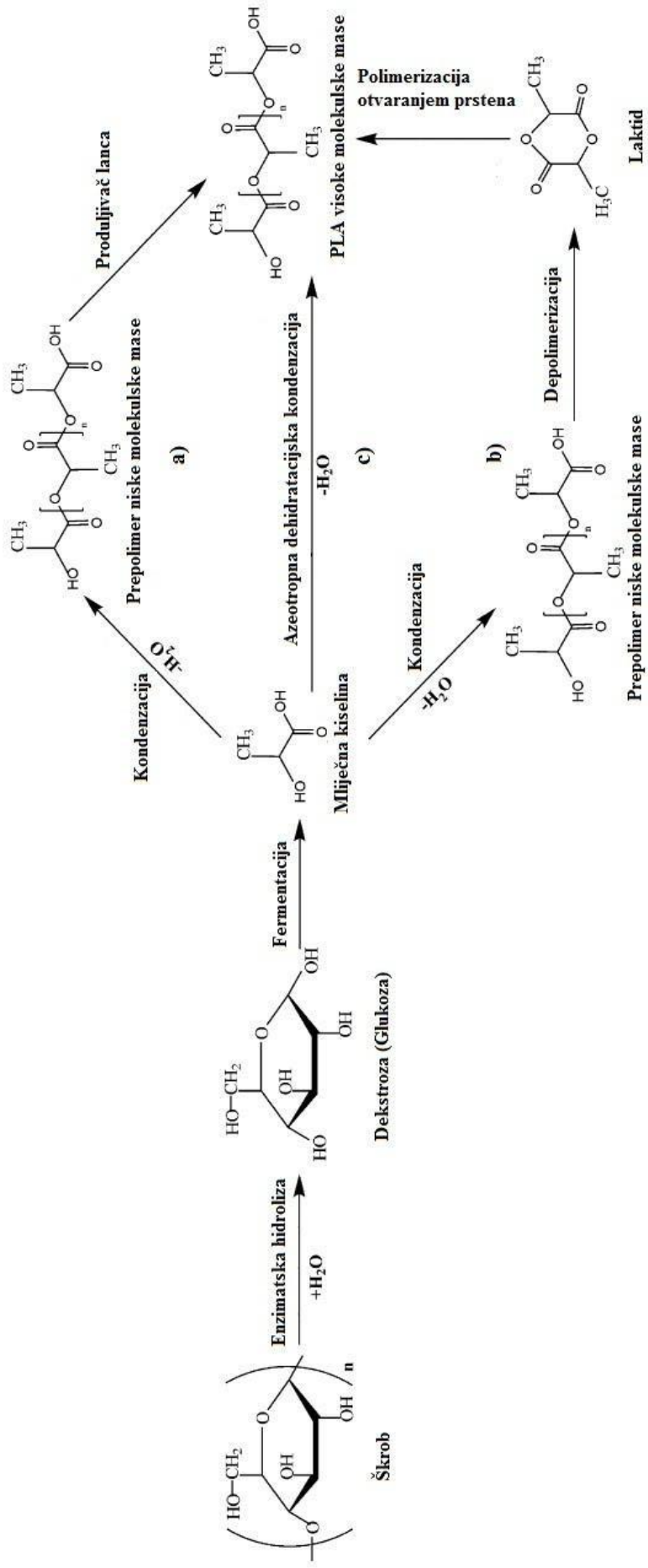
Sinteza laktidne kiseline najčešće se provodi hidrolizom laktonitrila uz jake kiseline čime se dobiva racemična smjesa L- i D-laktidne kiseline, optički neaktivna, te nije pogodna za sintezu PLA.⁷ Fermentacijska proizvodnja laktidne kiseline je ekološki održiv postupak jer se koriste obnovljive sirovine umjesto petrokemijskih. Fermentacijom se dobiva laktidna kiselina u samo jednoj formi, tj. dobiva se samo jedan enantiomer (L- ili D-laktidna kiselina).

Polimerizacija laktidne kiseline se može odvijati na dva načina:

1. polikondenzacijom ili kondenzacijskom polimerizacijom laktidne kiseline i
2. polimerizacijom laktida, reakcijom otvaranja prstena.

Direktna polikondenzacija je vrlo jednostavna i jeftina metoda, međutim zbog postojanja hidroksilne i karboksilne grupe u strukturi laktidne kiseline nije moguće dobiti poliestar visoke molekulske mase. Dodatkom organskog otapala ovaj problem je moguće riješiti, jer organsko otapalo s vodom tvori azeotropnu smjesu te tako olakšava destilaciju. Kao posljedica male molekulske mase, dobiveni PLA ima loša mehanička svojstva (lomljiv, staklast polimer koji nije pogodan za upotrebu bez dodatka tvari koje produljuju lanac i povećavaju molekulsku masu PLA).

PLA visoke molekulske mase se najčešće dobiva procesom polimerizacije laktida, cikličkog dimera laktidne kiseline, uz otvaranje prstena. U ovom procesu ne koristi se otapalo. Međuprodukt, laktid, nastaje u prvom koraku isparavanjem vode tijekom oligomerizacije, tj. nakon uklanjanja vode. Laktidna kiselina polimerizira do PLA oligomera, koji se katalitički depolimerizira unutarnjom transesterifikacijom (*back-biting*) reakcijom, do laktida.



Slika 3. Detaljna sinteza PLA: a) direktna polimerizacija, b) polimerizacija otvaranjem prstena, c) azeotropna kondenzacija⁸

2.2.3. Prednosti i nedostaci PLA

PREDNOSTI:

- dobiva se iz obnovljivih sirovina, podliježe hidrolizi i biorazgradnji
- dobra toplinska preradljivost u odnosu na druge biopolimere
- biokompatibilna je sa živim organizmima⁹
- uporaba nema negativan utjecaj na okoliš³
- može pridonijeti poboljšanju medicinskih postupaka jer je pogodan materijal za biomedicinsku uporabu
- mehanička svojstva PLA se mogu usporediti s polimerima poput polietilena (PE), polipropilena (PP) i polistirena koji čine širokoprimejive polimere³
- za proizvodnju se troši 30 do 50% manje fosilnih sirovina u odnosu na druge polimere te se time smanjuje i emisija ugljikova dioksida od 50 do 70%

NEDOSTACI:

- ograničena primjena kod velikih naprezanja zbog krutosti i loše žilavosti
- otežana modifikacija na površini i u masi zbog izostanka bočnih lanaca⁵
- nepovoljan materijal kod visokotemperaturnih procesa zbog niskog staklišta
- Niska trajnost u uvjetima visoke vlažnosti zbog čega se ne može koristiti u jednoj od najjačih industrija a radi se o automobilskoj industriji.

2.3. Dodaci polimerima

Bez dodataka polimerima ne bismo imali suvremene polimerne materijale. Dodaci polimerima pridonose boljoj preradljivosti te povećavaju uporabnu vrijednost gotovih proizvoda. Dodaci polimerima u masi polimernih materijala sudjeluju s 5 do 7%, a u cijeni s oko 10%, međutim njihov doprinos je mnogo veći. Pomoću dodataka ostvaruju se nova ili poboljšavaju već postojeća svojstva polimera, čime se utječe na ponašanje materijala pri uporabi gotovih proizvoda. Tijekom odabira dodatka treba voditi računa kako se poboljšavanjem određenog svojstva polimera neko drugo svojstvo vrlo često pogorša. Zbog toga je potrebno odabrati dodatak koji ima dobru djelotvornost na sva svojstva polimera. Dodaci ne smiju hlapiti, difundirati prema površini, stvarati agregate ili nakupine te trebaju biti niske toksičnosti. ¹⁰

Dodaci se prema namjeni mogu podijeliti na nekoliko većih skupina i podskupina¹⁰:

1. modifikatori mehaničkih svojstava:
 - a) plastifikatori ili omekšavala (maseni udio do 25%)
 - b) dodaci za povećanje žilavosti
 - c) punila (maseni udio do 50%)
 - d) ojačala (maseni udio od 25 do 40%)
2. dodaci za povećanje postojanosti:
 - a) svjetlosni stabilizatori (maseni udio od 0,1 do 1%)
 - b) antioksidansi (maseni udio od 0,01 do 2%)
 - c) biocidi
3. dodaci za poboljšanje prerade:
 - a) toplinski stabilizatori (maseni udio od 0,1 do 2%)
 - b) maziva
 - c) umrežavala
 - d) dodaci za poboljšanje viskoznosti i tiksotropnosti
4. modifikatori optičkih svojstava:
 - a) pigmenti i bojila (maseni udio od 0,02 do 3%)
 - b) strukturizatori
5. modifikatori površinskih svojstava:
 - a) vanjska maziva
 - b) antistatici (maseni udio od 0,1 do 1%)
 - c) adhezivi
6. dodaci za smanjenje gorivosti (maseni udio od 1 do 20%).

2.4. Polimerni kompoziti

Kompozitni materijali ili kompoziti su materijali dobiveni spajanjem dvaju ili više materijala različitih fizikalno-kemijskih svojstava s ciljem pripreme materijala svojstava koja ne sadrže pojedine komponente rabljene u pripravi kompozita. Polimerni kompoziti su višefazni sustavi u kojima polimerna matrica predstavlja osnovu ili vezivo i ona okružuje drugu fazu sustava koja može biti ojačalo ili punilo.

Primarni razlozi pripreme kompozita su³:

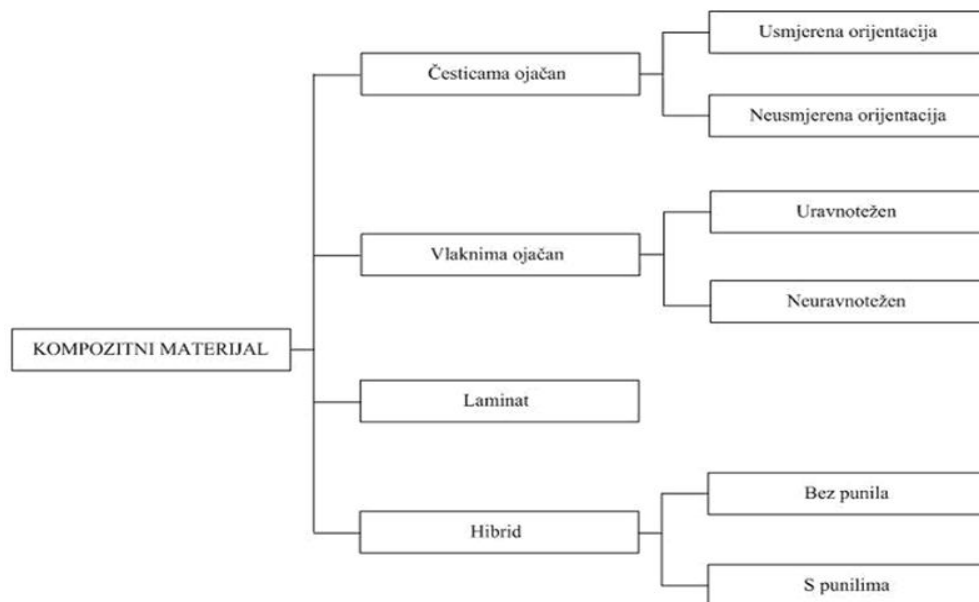
- modifikacija ili poboljšanje svojstava materijala

- sniženje cijene koštanja
- poboljšanje i bolja kontrola procesa prerade polimera

Parametri koji utječu na svojstva polimernih kompozita su³:

- svojstva dodataka
- sastav kompozita
- interakcija komponenata na granicama faza (povezana je s postojanjem međusloja koji se često smatra posebnom fazom i kontrolira adheziju između komponenata)
- metoda proizvodnje polimernih kompozita

Na slici 4 je prikazana podjela polimernih kompozita ovisna o vrsti ojačala.



Slika 4. Podjela polimernih kompozita prema vrsti ojačala¹¹

Dodatci u polimernim kompozitima se mogu klasificirati i prema specifičnoj funkciji te se dijele na ojačala, punila i ojačavajuća punila.

Ojačala su puno čvršća od polimera te povećavaju module i čvrstoću kompozita. Njihova prisutnost može utjecati na toplinsku rastezljivost, toplinsku postojanost, prozirnost, itd. Punila su dodaci koji zbog svog kemijskog sastava ili geometrijskih karakteristika površine mogu povećavati module polimernih materijala. Punila svojim udjelom ne mijenjaju ili smanjuju svojstva čvrstoće, rastezljivosti i savitljivosti. Najveći doprinos imaju u snižavanju cijene konačnog proizvoda i lakšeg oblikovanja kao rezultat povećane toplinske vodljivosti.

Pojam ojačavajuće punilo se uvelo kako bi se opisali diskontinuirani dodaci čiji je cilj poboljšanje mehaničkih svojstava materijala, bazirajući se na poboljšanje čvrstoće.

2.5. Podjela punila

Punila polimernih kompozita se mogu podijeliti na anorganska i organska punila prema kemijskom sastavu.³

Anorganska punila:³

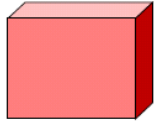


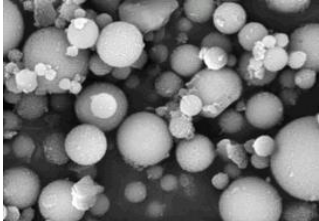


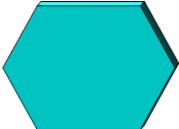
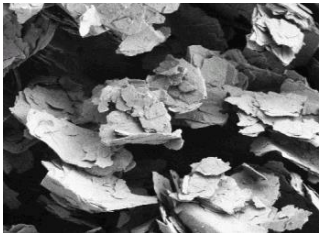
- oksidi: MgO, SiO₂, Al₂O₃, staklo
- soli: CaCO₃, CaSO₄, BaSO₄, fosfati
- hidroksidi: Al(OH)₃Mg(OH)₂
- silikati: talk, kaolin, liskun, montmorilonit

Organska punila:³

- ugljik, tj. grafit (čađa, ugljična vlakna i pločice)
- prirodni pomeri (konoplja, drvo, lan, pamuk, škrob)
- sintetički polimeri (alifatski i aromatski poliamidi, poliesteri).

U tablici 3 prikazana je podjela punila prema omjeru oblika, a omjer oblika je osnovna karakteristika dodatka. U omjer $l/d \ll 1$ je duljina dodatka, a d je promjer. Ukoliko je omjer $l/d \gg 1$ onda je dodatak vlakno a ukoliko iznosi jedan onda se govori o česticama, tj dimenzija dodatka su približno jedanke u svim smjerovima.

Tablica 3. Podjela punila prema omjeru obliku³

Oblik	Omjer oblika	Primjer
 Kocka	1	 CaCO ₃
 Kugla	1	 Staklo
 Kvadar	1-4	 Barit
 Pločica	4-30	 Talk

2.5.1. Organska punila

Organska punila se mogu definirati kao prirodne organske tvari koje imaju različite oblike, tj. omjere oblika i prema porijeklu se dijele na:¹²

- biljna (drvo, lan, pamuk, celuloza itd.)
- životinjska (svila, vuna, kosa itd.)

Kemijski sastav organskih punila čini ih vrlo složenim materijalom, a mogu sadržavati celulozu, hemicelulozu, lignin, pektin, voskove, spojeve topljive u vodi.

Prednosti organskih punila:^{13,14}

- niska cijena
- biorazgradljivost
- niska gustoća
- niska rastezna čvrstoća i prekidno istezanje
- visoki modul elastičnosti u krutosti
- malo skupljanje.

Nedostaci organskih punila:^{13,14}

- slaba adhezija između punila i matrice
- velika apsorpcija vlage
- neotpornost na utjecaj ostalih atmosferilija
- niska savojna žilavost
- slaba termooksidativna stabilnost.

Organska punila se koriste u proizvodnji biorazgradljivih polimernih kompozita. Biorazgradljivi polimerni kompoziti su kompozitni materijali sastavljeni iz biorazgradljive polimerne matrice i organskog punila.¹⁵ Dodatkom veće količine punila povećava se viskoznost osnovnog materijala što otežava preradljivost. Kombiniranje ovih punila s biorazgradljivim polimerima iz obnovljivih izvora favorizira održivi razvoj.¹⁶ Biorazgradljivi polimerni kompoziti se koriste pri proizvodnji prozora, raznih okvira, u automobilskoj industriji pri izradi panela, u proizvodnji namještaja, itd.

2.5.2. Mljevene koštice masline kao punilo

Plod masline sastoji se od dva dijela: perikarpa i endokarpa (koštica). Perikarp predstavlja mesnati dio ploda tj. pulpu. Unutar koštice nalazi se sjemenka. U procesima prerade maslina nastaje velika količina nusproizvoda koji zaostaju nakon izdvajanja ulja i proizvodnje stolnih maslina. Ostaci predstavljaju vrijedne nusproizvode koji kao takvi sprječavaju nastanak ozbiljnih problema u okolišu zbog neadekvatnog odlaganja ostataka. Ostaci se mogu koristiti kao gnojivo, za izdvajanje ostataka ulja, kao hrana za životinje

ili ljudsku potrošnju, za dobivanje energije te za proizvodnju različitih proizvoda (alkohol, biopolimeri).

Koštice masline kao nusprodukt proizvodnje maslinovog ulja su vrlo pogodne za daljnju uporabu zbog ekonomskog gledišta i zaštite okoliša. Nakon izdvajanja ekstra djevičanskog ulja zaostaje pulpa i koštice pomiješane s vodom, voda se uklanja isparavanjem, a nakon sušenja izdvajaju se koštice od pulpe uz pomoć posebnih strojeva za odvajanje koštica iz komine. Koštice se usitnjavaju u prah različite granulacije, ovisno u koju svrhu se koristi.

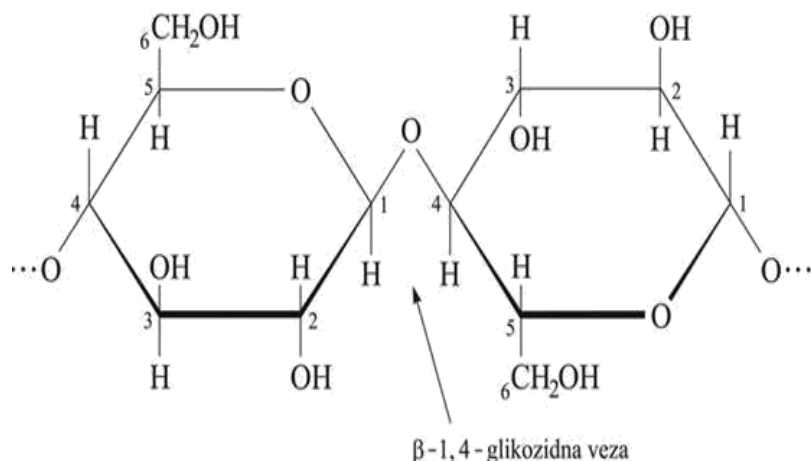


Slika 5. Koštice masline i koštice masline nakon mljevenja (brašno)³

Kemijska struktura mljevenih koštica masline je složena a sastoji se većinom od celuloze, hemiceluloze i lignina.

2.5.2.1. Celuloza

Celuloza je najobilniji obnovljivi polimerni materijal na ovoj planeti.¹⁷ Kao takav koristiti se u proizvodnji papira, građevinskog materijala, tekstila, energije itd.¹⁸ Celuloza je linearni polimer velike molekulne mase sastavljena od D-anhidroglukopiranoze povezane β -(1,4)-glikozidnim vezama. Stvaranje vodikovih veza između polimernih lanaca „štiti“ celulozu od kemijske i biološke razgradnje. Na slici 6 prikazana je struktura molekule celuloze.

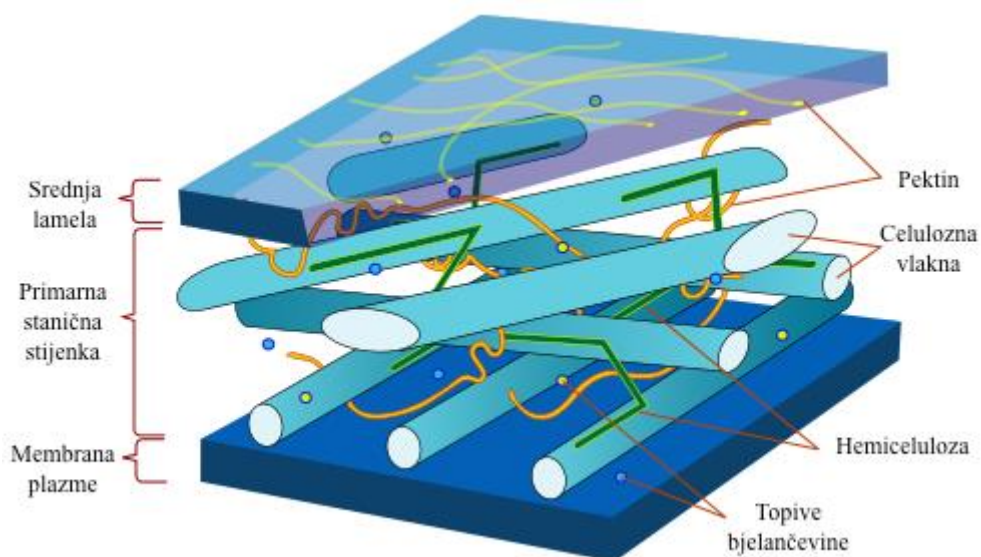


Slika 6. Struktura molekule celuloze¹⁹

Celuloza može imati amorfnu i kristalnu strukturu. Pravilnim slaganjem polimernih lanaca stvara se kristalna struktura pri čemu nastaju mikrofibrili, a njihovim daljnjim povezivanjem nastaju vlakna.

2.5.2.2. Hemiceluloza

Hemiceluloza je iza celuloze po rasprostranjenosti u biljkama. Pojam hemiceluloza je skupni pojam koji se koristi za predstavljanje porodice polisaharida (arabino-ksilana, gluko-manana, galaktana i drugih) koji se nalaze u biljnoj staničnoj stijenci i imaju različit sastav. Struktura ovisi o izvoru i metodi ekstrakcije.²⁰ Glavni konstituent hemiceluloze je ksilan, otporan na visoke temperature i oksidaciju, te izuzetno važan u industriji premaza.²⁰ Glavna značajka hemiceluloze je nedostatak kristalne strukture uglavnom zbog jako razgranate strukture i prisutnosti acetilnih skupina spojenih na polimerni lanac. Na slici 7 prikazan je raspored celuloze, hemiceluloze i ostalih polisaharida u staničnoj stijenci biljaka.

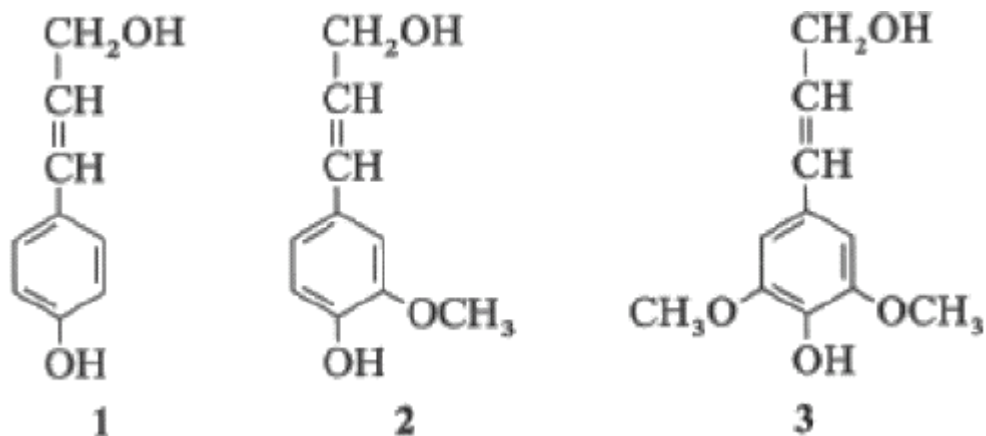


Slika 7. Raspored celuloze i drugih polisaharida u staničnoj stijenci biljaka²¹

Hemiceluloza je netopljiva u vodi pri niskim temperaturama. Hidroliza započinje pri temperaturama nižim od temperature celuloze što je čini topljivom na povišenim temperaturama. Dodatak kiselina jako poboljšava topivost hemiceluloze u vodi.

2.5.2.3. Lignin

Lignin je najstroženiji prirodni polimer. To je strukturno heterogeni polimer fenilpropanoidnih jedinica izgrađen oksidativnom spregom između hidroksifenila, gvajacila i siringila²². Hidroksifenil, gvajacil i siringil su nastali iz tri odgovarajuća monolignola: *p*-kumarilni alkohol (1), koniferil alkohol (2) i sinapil alkohol (3) prikazanih na slici 8.



Slika 8. Dominanti gradivni elementi trodimenzionalnog polimera lignina²³

Lignin se u drvu ponaša kao netopiva trodimenzionalna mreža i ima važnu ulogu u razvoju i izdržljivosti stanice jer utječe na transport vode i hranjivih sastojaka u biljnoj stanici. Djeluje kao vezivo između stanica stvarajući kompozitni materijal koji ima izvanrednu otpornost na udarce i savijanje.

2.6. Modifikacija punila

Povećani razvoj polimernih kompozita s organskim punilima teži modifikaciji punila zbog poboljšanja kompatibilnosti i površinske adhezije s polimernom matricom. Takve modifikacije daju optimalnija punila i samim tim proširuju područje njihove primjene. Dijele se na modifikaciju u masi punila i na površini punila.

Modifikacija površine punila može se izvršiti na nekoliko načina:¹⁶

1. fizikalnim postupcima (npr. ekstrakcija otapalom)
2. kemijskim postupcima (npr. postupak s lužinom, acetiliranje)
3. fizikalno – kemijskim postupcima (tretiranje površine laserom, UV-zrakama uz sredstvo za prijanjanje)

Belgacem i Gandini²⁴ su najviše doprinijeli istraživanju površinske modifikacije punila, smatraju da se modifikacija može uspješno ostvariti kemijskim vezanjem punila s polimernom matricom kovalentnim vezama.

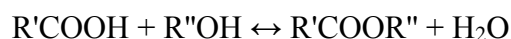
Kemijskom modifikacijom punila dolazi do porasta kompatibilnosti između punila i polimera smanjenjem broja hidroksilnih skupina što vodi ka smanjenju hidrofilnosti punila, te poboljšavanju adhezije na granici faza između punila i polimerne matrice. Na taj način dolazi do poboljšavanja mehaničkih svojstava i smanjenja nečistoća na površini punila.

Kemijski postupci modifikacije organskih punila obuhvaćaju postupak s lužinom, esterifikaciju, postupak s benzoil-kloridom, silanolima, izocijanatom, permaganatom, akrilnom kiselinom, akrilonitrilom, itd.²⁵

2.6.1. Esterifikacija

Procesi esterifikacije obuhvaćaju sve procese kojima se dobivaju esteri. To su sljedeće kemijske reakcije²⁶

- esterifikacija u užem smislu, tj. reakcija između alkohola i kiseline



- reakcije između alkohola i derivata organske kiseline (anhidrid, amid i nitril)

$$RCONH_2 + R'OH \leftrightarrow RCOOR' + NH_3$$
- acidoliza, tj. reakcija između estera i organske kiseline

$$CH_3COOC_2H_5 + C_{15}H_{31}COOH \rightarrow C_{15}H_{31}COOC_2H_5 + CH_3COOH$$
- alkoholiza, tj. reakcija između estera i alkohola

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3OH \rightarrow CH_3COOCH_3 + C_2H_5OH$$
- reakcija između soli organskih kiselina i alkil-halida

$$CH_3COONa + ClCH_2C_6H_5 \rightarrow CH_3COOCH_2C_6H_5 + NaCl$$

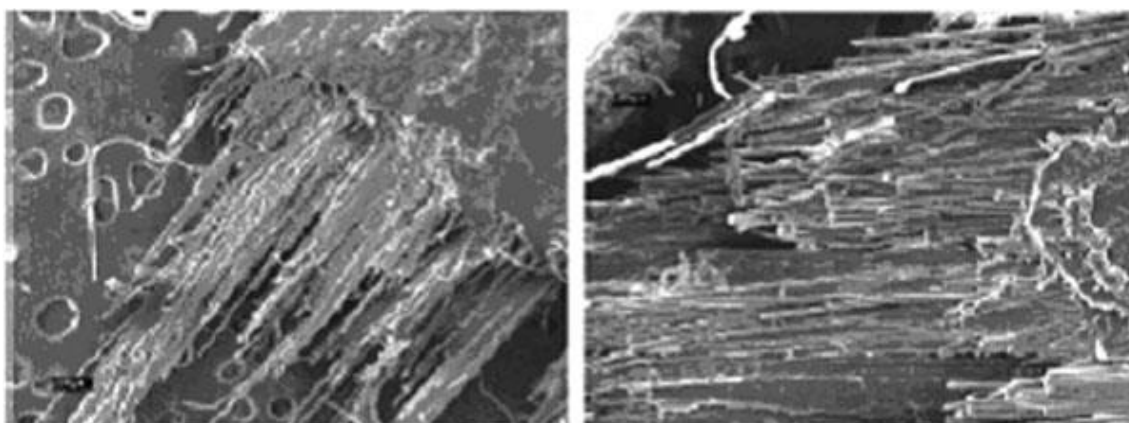
U literaturi se može pronaći da se pod pojmom esterifikacije organskih punila često koristi reakcija acetiliranja. Acetiliranje predstavlja reakciju uvođenja acetilne funkcijske skupine u organske spojeve (CH_3COO-). Ovom reakcijom nastaje octena kiselina kao nusprodukt koji se mora ukloniti iz lignoceluloznog materijala prije nego što se punilo upotrijebi.

Esterifikacija dovodi do:²⁷

- poboljšavanja mehaničkih svojstava
- povećanja toplinske postojanosti
- sprječavanja apsorpcije vlage
- bolje adhezije između polimerne matrice i punila.

2.6.2. Modifikacija stearinskom kiselinom

Stearinska kiselina je višemasna zasićena kiselina, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ koja je netopljiva u vodi ali je topljiva u organskim otapalima. Soli i esteri stearinske kiseline se nazivaju stearati. Lodha i Netravali²⁷ su istraživali učinak stearinske kiseline na vlačna i toplinska svojstva vlakana ojačanih sojinim proteinskim izolatima (SPI), smola zelenih kompozita. Oni su ustanovili da dio stearinske kiseline kristalizira u SPI smoli a kristalizacija je uzrokovana dodatkom glicerola kao plastifikatora. Na slici 9 se može vidjeti da se smola zalijepila za površinu vlakana zbog dobre interakcije između vlakana i smole.

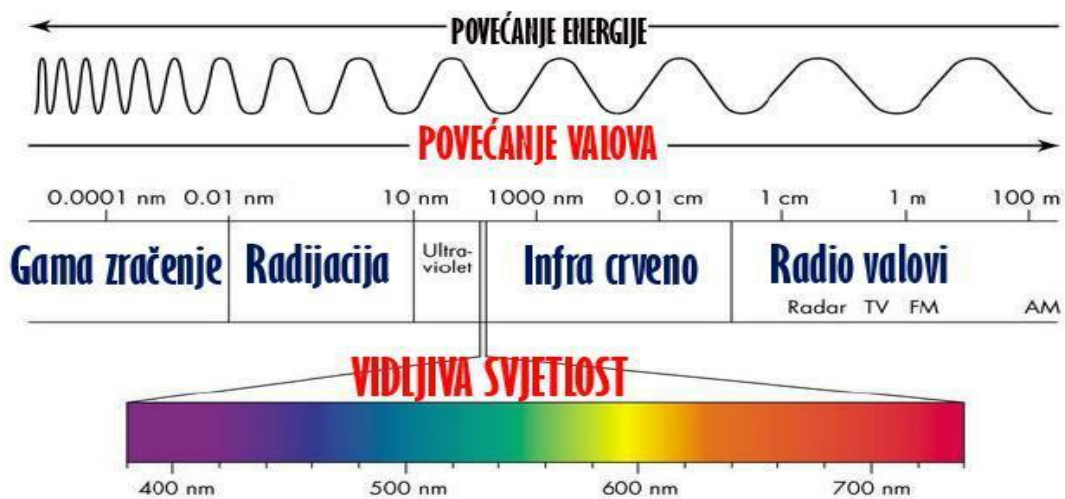


Slika 9. Mikroskopske fotografije prijeloma površine neobrađenih i obrađenih kompozita²⁷

Tretiranje lanenih vlakana stearinskom kiselinom otopljenom u etilnom alkoholu istraživali su Paul i Zaferopoulos.²⁸ Oni su ustanovili da je ovim tretmanom postignuto uklanjanje nekristalnih dijelova vlakana, čime je promijenjena topografija površine vlakana. Također su uvidjeli da su obrađena lanena vlakna kristalnija od netretiranih vlakana te da je stearacija smanjila površinsku slobodnu energiju vlakana.

2.7. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija nalazi široku primjenu u istraživanju i identifikaciji organskih molekula, jer sve organske molekule apsorbiraju energiju u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Elektromagnetski spektar je prikazan na slici 10.



Slika 10. Spektar elektromagnetskog zračenja²⁹

Elektromagnetsko zračenje odgovarajuće frekvencije molekula može apsorbirati samo onda kada je s pobuđenom vibracijom atomske grupe povezana promjena dipolnog momenta. Vibracije koje ne mijenjaju dipolni moment su inaktivne vibracije (dvoatomske molekule istih atoma).

IR spektar se može podijeliti na dva dijela: na područje funkcijskih skupina i područje otiska prsta.³⁰ Kod većine funkcionalnih skupina karakteristične frekvencije vibriranja istežanja leže u području od 4000 do 1300 cm^{-1} . U području od oko 1300 do 400 cm^{-1} , područje otiska prsta, apsorpcija je karakteristična za molekulu u cjelini jer vibracijske frekvencije su pod utjecajem cijele molekule.³⁰

Postoje tri tipa instrumenata:³⁰

- Disperzijski IR spektrometri – primjena prizme ili rešetkastih monokromatora s kojima se vrši razlaganje polikromatskog zračenja na pojedine valne duljine ili barem što uža područja valnih duljina
- Nedisperzijski IR spektrometri – nije moguća varijabila selekcija valnih duljina, koriste se interferencijski filtri ili uporaba optičke apsorpcije ili refleksije za isticanje manje ili više uskih spektralnih područja
- Spektrometri s Fourierovom transformacijom – spektralno razlaganje pomoću interferometra koji omogućava modulaciju zračenja ovisno o valnoj duljini. Interferencija dviju zraka se prevodi u spektralnu informaciju pomoću matematičke Fourierove transformacije.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i pribor

U radu su upotrijebljeni sljedeći materijali:

- mljevene koštice masline (MKM) (*Jeluxyl* OM 3000, *Jelu- Werk*, Njemačka)
- granule polilaktidne kiseline (PLA), (NatureWorks Ingeo™, dobavljač Resinex Croatia d.o.o., Hrvatska, 3100HP, $\overline{M}_n=72,000 \text{ g mol}^{-1}$, $\overline{M}_w=130,000$)
- stearinska kiselina (Acros organic BVBA, Belgium, $M_r=284$, 48 g mol^{-1})
- aceton (*T.T.T.*, Hrvatska, $M_r=58,08 \text{ g mol}^{-1}$, $T_v= 56 \text{ °C}$)
- destilirana voda (Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko- tehnološki fakultet u Splitu, Hrvatska)

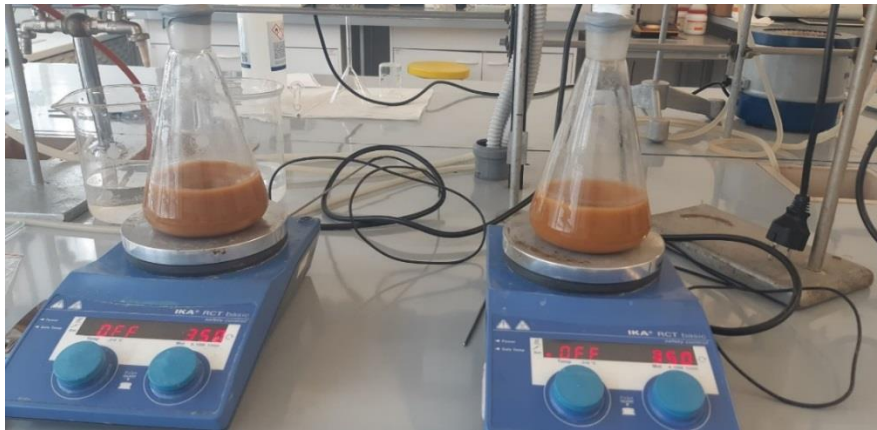
Laboratorijski pribor i uređaji:

- analitička vaga
- sušionik
- Soxhletov aparat za ekstrakciju
- Erlenmeyerova tikvica od 250 mL
- čaša od 250 mL
- Petrijeva zdjelica
- uređaj za prosijavanje
- mlin za mljevenje ekstrudiranog polilaktida
- tarionik
- magnetska miješalica
- ekstruder

Granule PLA i MKM su sušeni u sušioniku oko 6 sati pri 100 °C kako bi se uklonila prisutna vlaga.

3.2. Modifikacija površine mljevenih koštica masline

U dvije Erlenmayerove tikvice od 250 mL stavi se po 1 g stearinske kiseline. U svaku tikvicu se doda po 200 mL acetona i lagano zagrijava, uz intenzivno miješanje, na vodenoj kupelji kako bi se stearinska kiselina otopila. Zatim se u svaku tikvicu doda po 10 mg MKM i miješa oko 1 min, a potom se dodatno miješa još 30 min na magnetskoj miješalici, slika 11. Pripremljen uzorak njegovan je 72 sata u zatvorenoj tikvici na sobnoj temperaturi i zatim je smjesa profiltrirana, slika 12. Modifikator se na površinu punila može vezati i fizesorpcijom, modificirani uzorci mMKM podvrgnuti su ekstrakciji s acetonom kako bi se uklonila adsorbirana stearinska kiselina.



Slika 11. Miješanje smjese SA, MKM i acetona



Slika 12. Filtriranje smjese SA, MKM i acetona

Sadržaj s filter papira premjesti se u tuljce Soxhlet aparata i izvrši ekstrakcija uzoraka s acetonom, slika 13. Nakon provedbe ekstrakcije u trajanju od 4 sata uzorci se prvo osuše na zraku a zatim dodatno u sušioniku pri 50 °C do konstantne mase, a zatim ohlade na sobnu temperaturu. Na slici 15 uz ostale uzorke prikazan je i osušeni uzorak modificiranog punila sa stearinskom kiselinom.



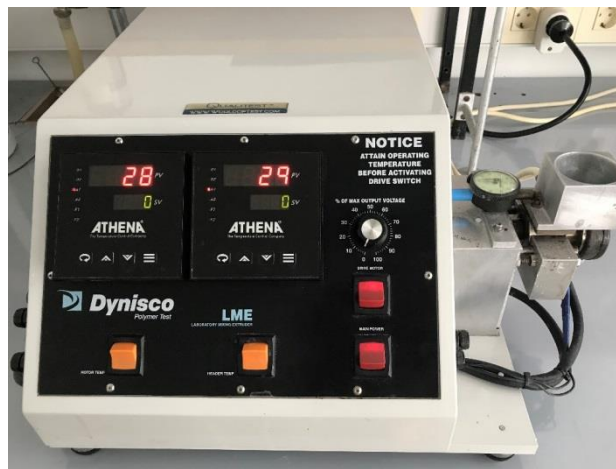
Slika 13. Ekstrakcija u Soxhletovom aparatu

3.3. Ekstrudiranje

Priprava PLA vlakana i PLA/mMKM kompozita provedena je pomoću laboratorijskog ekstrudera Dynisco LME 230 (Qualitest, Kanada) koji je prikazan na slici 14. Rad s ekstruderom započinje s tri vrlo važna koraka:

- ❖ odabirom vrijednosti temperature glave ekstrudera i temperature rotora
- ❖ određivanje brzine motora
- ❖ podešavanjem veličine osovinskog prostora.

Odabir vrijednosti temperature je vrlo bitan jer nepotrebno visoka temperatura rotora uzrokuje razgradnju polimera i može oštetiti rotor. Ekstruder ima promjenjivu brzinu motora s kontrolom koja omogućava konstantnu brzinu pri promjenjivom opterećenju. Intenzivnije miješanje može se postići smanjenjem veličine međuprostora, a brži prolaz može se ostvariti njegovim povećanjem. Ekstruder je uključen na mrežni napon. Zadane su temperatura rotora i temperatura glave ekstrudera koje iznose 170 °C i frekvencija okretaja od 120 o min⁻¹. Veličina međuprostora između puža ekstrudera i pužnice bila je oko 0,5 mm.



Slika 14. Laboratorijski ekstruder Dynisco

3.3.1. Priprava samljevenog PLA

Granule PLA predstavljaju problem u pripravi PLA kompozita s praškastim punilom na laboratorijskom ekstruderu s Dynisco, slika 15. Smjesa granula PLA i praha mMKM se u dobavnom lijevku ekstrudera razdvaja, tj. prah pada na dno lijevka dok granule zaostaju na površini. Tako pripremljeni uzorci su nehomogeni. Ekstrudiranjem čistog PLA, tj. izvlačenjem niti (slika 16) rastaljenog PLA te naknadnim usitnjavanjem škarama dobiva se usitnjeni PLA.



Slika 15. Granule PLA, usitnjeni PLA i mMKM



Slika 16. Ekstrudirane i usitnjene niti PLA

Usitnjena vlakna ohlađena su u zamrzivaču tri dana kako bi se dodatnim usitnjavanjem pomoću mlinca za kavu dobile što manje čestice. Fino samljevena vlakna PLA sadržavaju čestice različitih veličina, a za pripravu PLA kompozita upotrebene su najfinije čestice (slika 16) koje su odvojene prosijavanjem, kroz sito sa promjerom očica od 0,37 mm.

3.3.2. Priprava PLA/mMKM kompozita

Homogenizacija samljevenog PLA i praha mMKM provedena je u ahatnom tarioniku kako bi se dobila što homogenija smjesa, a uzorci kompozita pripremljeni su također na laboratorijskom ekstruderu Dynisco. Homogena smjesa polimera i punila kontinuirano se dodavala u lijevak ekstrudera u malim količinama. Drvenim štapićem se dodatno kontrolirala dobava smjese na grijani cilindar ekstrudera. Smjesa se tali, stlačuje i potiskuje prema glavi ekstrudera. Na ovaj način pripremljeni su kompoziti s različitim udjelima (mas%) PLA/mMKM (90/10, 80/20, 70/30, 60/40 te 50/50). Pripremljeni kompoziti PLA/mMKM prikazani su na slici 17.



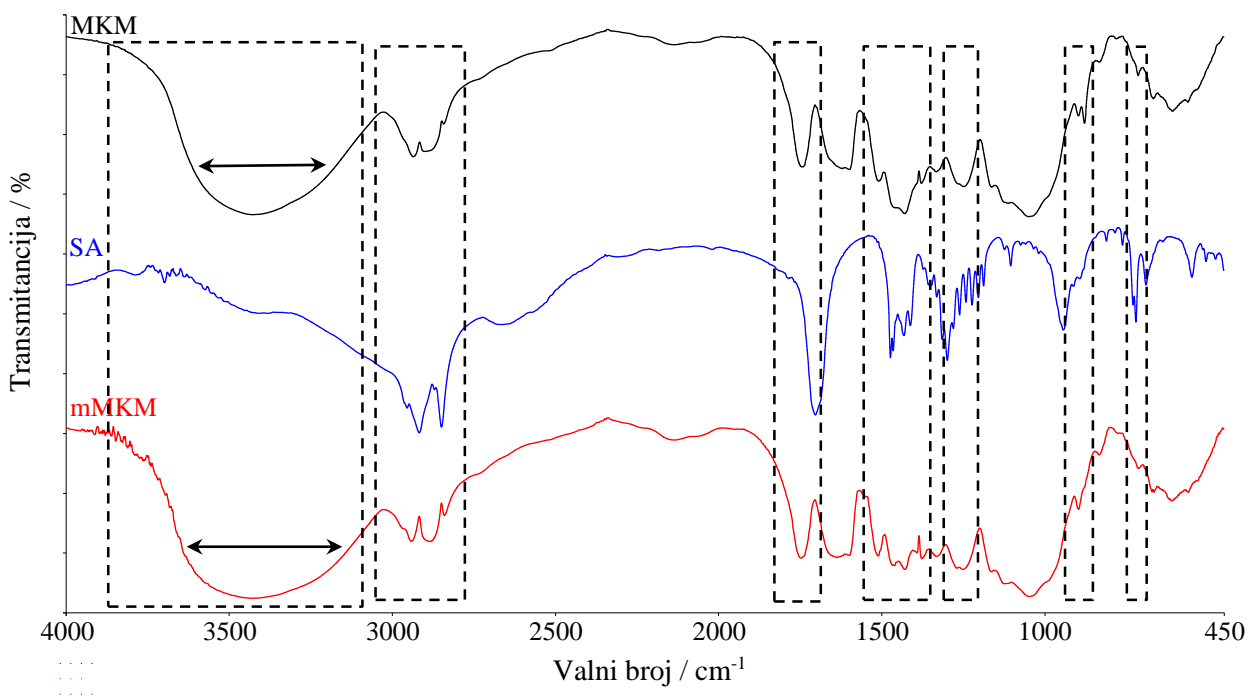
Slika 17. Ekstrudirani kompoziti PLA/mMKM

3.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopska analiza provedena je pomoću FT-IR spektrometra Spectrum One (Perkin-Elmer, SAD). Uzorci MKM, SA i mMKM za FT-IR mjerenje pripremljeni su KBr tehnikom. Oko 200 mg KBr praha homogenizirano je s oko 2 mg pojedinog uzorka u ahatnom tarioniku. Pripremljena smjesa stavljena je u kalup za izradu KBr pastila i prešana je u mehaničkoj preši pri 5 t oko 3 min. Na isti način pripremljena je i referentna KBr pastila (čisti KBr). Analiza je provedena u području valnih brojeva $\bar{\nu} = 4000-450 \text{ cm}^{-1}$ uz rezoluciju 4 cm^{-1} . Za određivanje međumolekulnih interakcija između PLA i mMKM (veza struktura-svojstvo) u kompozitima provedena je FT-IR analiza u području valnih brojeva $\bar{\nu} = 4000-650 \text{ cm}^{-1}$ uz rezoluciju 4 cm^{-1} . FT-IR spektri ispitaka kompozita snimljeni su tehnikom horizontalne prigušne totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na cink selenid (ZnSe) refleksijskom elementu.

4. REZULTATI I RASPRAVA

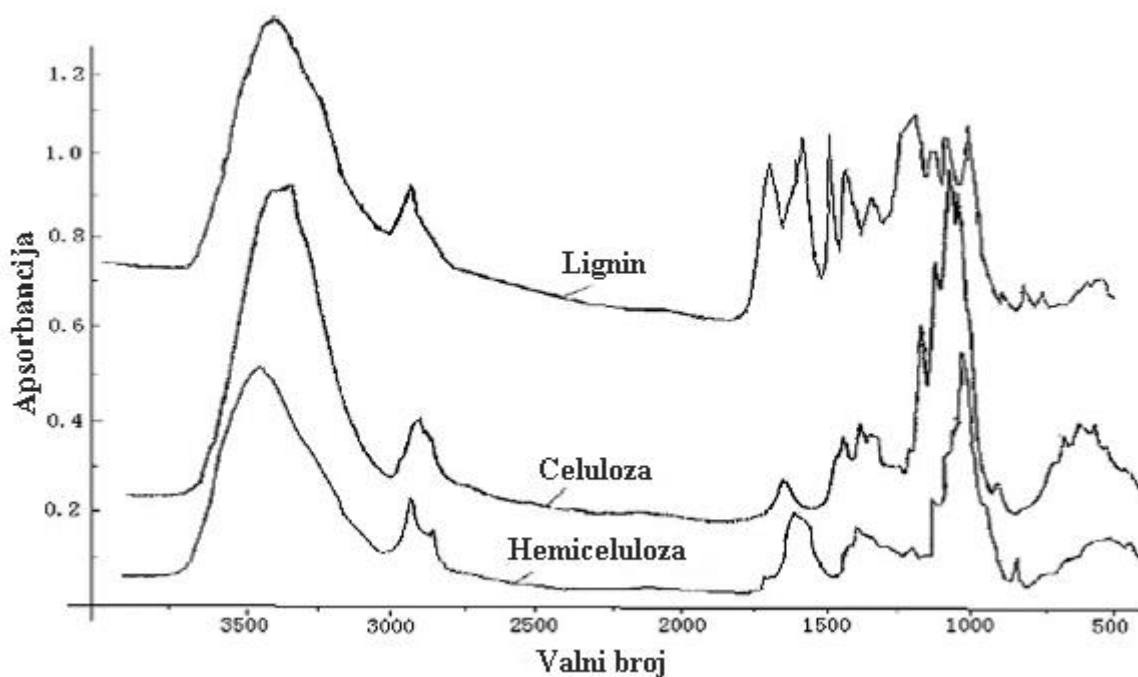
U ovom radu provedena je esterifikacija mljevenih koštica masline sa stearinskom kiselinom (SA) pri zadanim uvjetima. Nakon esterifikacije provedena je ekstrakcija acetonom s ciljem uklanjanja zaostale SA te nastalih nusprodukata reakcije esterifikacije. Za dokazivanje uspješno provedene reakcije esterifikacije mljevenih koštica masline (MKM) izvršena je analiza uzoraka pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR). Na slici 18 prikazani su FT-IR spektri MKM, SA i modificiranih mljevenih koštica masline (mMKM). FT-IR spektri nemodificiranih i modificiranih MKM snimljeni su KBr tehnikom u svrhu boljeg uočavanja osnovnih molekularnih vibracija organskih spojeva. Na slici 18 dodatno su naznačene promjene koje su jasno vidljive na FT-IR spektrima (širenje vibracijskih vrpca, promjena intenziteta, nove vibracijske vrpce ili izostanak istih) a one koje se odnose na promjenu valnih brojeva i ostale koje se slabije uočavaju na slici 18 prikazane su i u tablici 5.



Slika 18. FT-IR spektar mljevenih koštica masline, stearinske kiseline i modificiranih mljevenih koštica masline

Mljevene koštice masline sastoje se uglavnom od celuloze, hemiceluloze i lignina. Ovi spojevi u svojoj strukturi sadrže funkcionalne skupine alkena, estera, aromatskih

spojeva, ketona, alkohola, itd.³¹ Navedeni složeni sastav dao je izrazito složen FT-IR spektar prikazan na slici 18. Kako bi se dodatno ukazalo na složenost sastava MKM prikazana je slika 19 na kojoj se nalaze spektri čiste celuloze, hemiceluloze i lignina pronađeni u literaturi.³²



Slika 19. FT-IR spektri čiste celuloze, hemiceluloze i lignina³²

Zbog lakše analize FT-IR spektara i dokazivanja uspješno provedene reakcije esterifikacije sa SA priložena je tablica 4 u kojoj su prikazane glave funkcionalne skupina celuloze, hemiceluloze i lignina s pripadajućim valnim brojevima pri transmisijskom minimumu vibracijskih vrpce.³² Vibracijske vrpce prikazane u tablici 4 uočavaju se i na FT-IR spektru MKM.

Tablica 4. Glavne funkcionalne skupine celuloze, hemiceluloze i lignina s pripadajućim valnim brojevima³²

Valni broj / cm^{-1}	Funkcionalna skupina
3200 – 3600	OH istezanje
2900 – 3000	C-H i CH_2 i CH_3 istezanje
1735 – 1750	C=O istezanje
1600 – 1650	H-O-H istezanje apsorbirane vode
1500	vibracija benzenovog prstena
1440 – 1460	C-H asimetrična deformacija i vibracija aromatskog prstena
1375	C-H ravninska simetrična deformacija polisaharida
1235 – 1270	C-O istezanje
1168	C-O-C asimetrično istezanje celuloze i hemiceluloze
1044	C-O istezanje celuloze i hemiceluloze
898	C-H deformacija celuloze
600-669	izvan ravninsko OH savijanje

Modifikacija površine MKM provedena je sa SA zbog čega je nužno analizirati FT-IR spektar čiste SA kako bi se lakše interpretirale promjene uočene kod FT-IR spektra mMKM u odnosu na MKM, slika 18. Spektar SA pokazuje različite vibracijske vrpce ali najvažnije od njih su vibracije istezanja karbonilne skupine (C=O) skupine pri 1702 cm^{-1} te vibracije asimetričnog i simetričnog istezanja CH_2 skupine s valnim brojevima pri 2917 i 2849 cm^{-1} . Navedeni valni brojevi dobro se slažu s rezultatima pronađenima u literaturi.³³⁻³⁸ Površinski modificiran MKM, tj. mMKM trebao bi imati iste vibracijske vrpce kao i MKM uz promjene koje bi mogle ukazivati na uspješnu esterifikaciju sa SA, a odnose se primarno na promjene vezane za vibracije OH skupine zbog njihovog sudjelovanja u reakciji esterifikacije, istezanje CH_2 skupine uslijed uvođenja većeg broj metilenskih skupina (CH_2) te istezanje C=O skupine zbog novonastalih estera. Cilj površinske modifikacije MKM je postizanje stabilne kemijske veze između MKM i SA, tj. nastajanje novih estera u punilu s dužim hidrofobnim alkilnim lancima koji bi zbog veće kompatibilnosti s polimernom matricom tijekom pripreve PLA kompozita mogli dati puno bolja svojstva kompozitima. Stvaranjem estera na površini mMKM trebalo bi se odraziti na istezanje OH skupina zbog smanjivanja njihovog broja na površini punila, ali

stvaranje estera mijenja i okruženje zaostalih OH skupina na površini mMKM. Sve navedeno trebalo bi rezultirati nekim vidom promjene vibracijske vrpce OH skupine koja bi zbog složenosti sastava mMKM mogla najbolje ukazivati na nastale promjene.

Usporedbom dobivenih FT-IR spektara MKM, SA i mMKM osim širenja vibracijskih vrpca, promjene intenziteta vibracijskih vrpca, pojava novih vibracijskih vrpca ili izostanak istih uočili su se i pomaci nekih vibracijskih vrpca uslijed postupka esterifikacije a prikazani su i u tablici 5. Uočene promjene vibracijskih vrpca zbog složenosti sastava ne mogu se jednoznačno pripisati određenim vibracijama, što se uvidjelo i tijekom pretraživanja opsežne literature, pa su u tablici 5 općenito označene kao vibracije istezanja celuloze, hemiceluloze i lignina. Spektri MKM i mMKM pokazuju široku i jaku vibracijsku vrpcu u području od 3800 cm^{-1} do 3030 cm^{-1} koja odgovara istezanju hidroksilnih skupina prisutnih u lignoceluloznim materijalima. Vrpca se nakon postupka esterifikacije MKM proširuje te joj se blago smanjuje intenzitet. Također, uočen je pomak transmisijskog minimuma vibracijske vrpce prema većim valnim brojevima, tj. od 3399 do 3412 cm^{-1} , slika 18 i tablica 5.

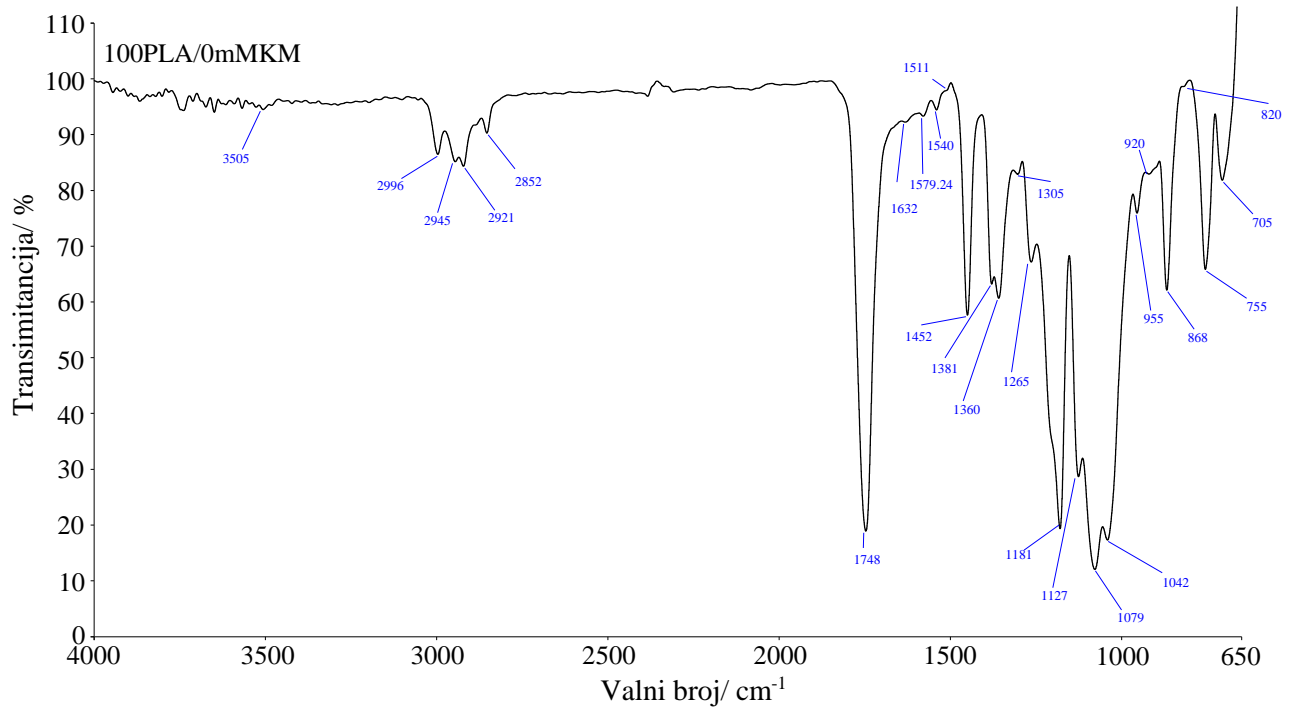
Tablica 5. Valni brojevi nekih vibracijskih vrpca mljevenih koštica masline prije i nakon esterifikacije sa stearinskom kiselinom

		Valni broj / cm^{-1}									
Uzorak	OH istezanje	C-H, CH ₂ i CH ₃ istezanje			C=O istezanje	C-H asimetrična deformacija i vibracija aromatskog prstena	istezanje celuloze/ hemiceluloze/ lignina	C-H ravninska simetrična deformacija polisaharida	C-H deformacija celuloze	istezanje β glukozidne veze	istezanje celuloze/ hemiceluloze/ lignina
		2932	2908	2843							
MKM	3399	2932	2908	2843	1741	1460	slabo izraženo	1377	896	877	712
mMKM	3412	2968	2940	2843	1747	1465	1460	1375	895	slabo izraženo	slabo izraženo

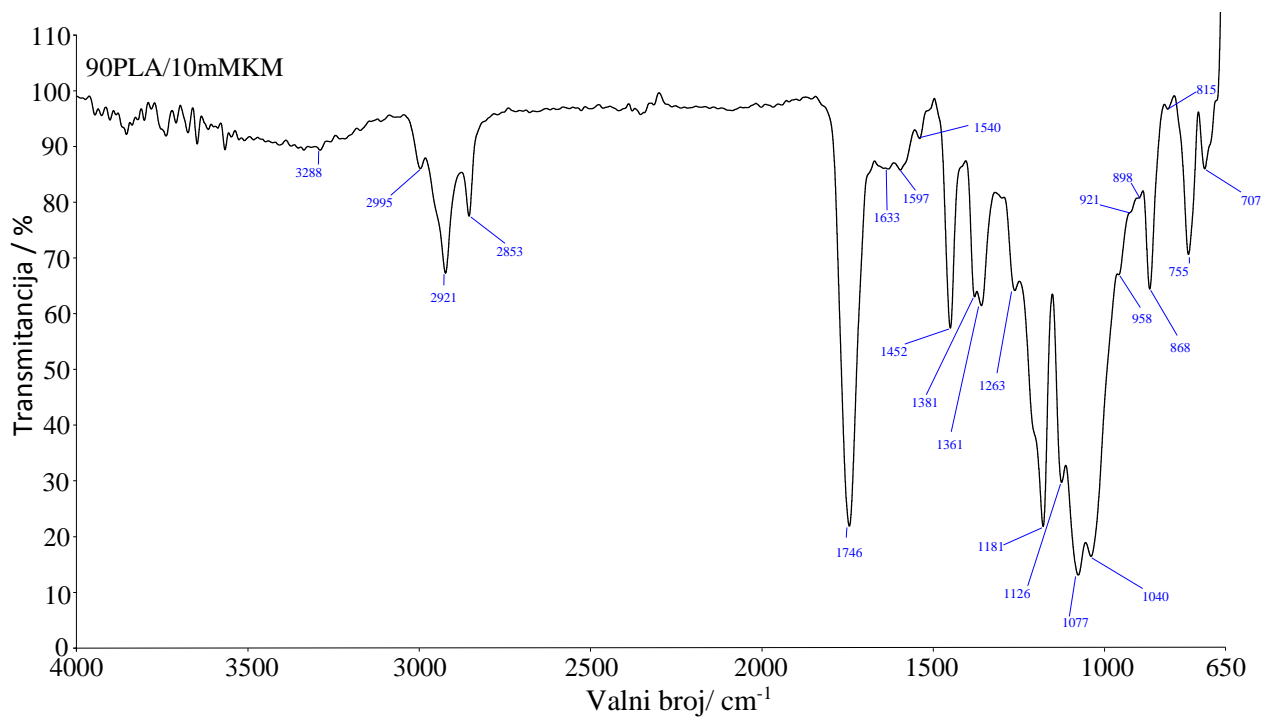
Vrpce C-H, CH₂ i CH₃ istezanja nalaze se u području od 3030 cm⁻¹ do 2800 cm⁻¹ pri čemu se kod mMKM javlja nova vrpca pri 2968 cm⁻¹ vjerojatno kao posljedica unošenja većeg broja metilenskih skupina drugačijeg okruženja od ostalih metilenskih skupina u MKM, te se mijenja intenzitet svih vibracijskih vrpce ovog područja, slika 18 i tablica 5. Vibracijske vrpce istezanja C=O skupine kod MKM i mMKM nalaze se u području od 1850 cm⁻¹ do 1700 cm⁻¹, inače prisutne kod aldehida, ketona, karboksilnih kiselina i estera, a zbog složenog sastava nalaze se i u celulozi, hemicelulozi i ligninu. Transmisijski minimum istezanja C=O skupine kod MKM je pri 1741 cm⁻¹ a kemijskom modifikacijom sa SA vibracijska vrpca se pomakla prema većim valnim brojevima, tj. od 1741 do 1747 cm⁻¹, tablica 5. Intenzitet i širina ove vibracijske vrpce su nepromijenjeni. U području od oko 1564 do 1353 cm⁻¹ nalazi se niz vibracijskih vrpce kojima se promijenio intenzitet s esterifikacijom, a među njima su C-H asimetrična deformacija i vibracija aromatskog prstena, istezanje celuloze/hemiceluloze/lignina i C-H ravninska simetrična deformacija polisaharida, slika 18. Osim navednog na vrpce C-H asimetrične deformacije i vibracije aromatskog prstena javlja se rame pri 1465 cm⁻¹ a C-H ravninska simetrična deformacija polisaharida se pomakla za 2 cm⁻¹ prema manjim valnim brojevima, tablica 5. Vibracijska vrpca C-O istezanja svih uzoraka nalazi se u području od 1200 cm⁻¹ do 1250 cm⁻¹ i s esterifikacijom se nije promijenila, ali se na njoj nakon esterifikacije javlja izraženo rame pri 1266 cm⁻¹, slika 18. Vibracijska vrpca C-H deformacije celuloze se pomakla za svega 1 cm⁻¹ od (896 do 865 cm⁻¹) prema manjem valnom broju ali joj se značajno promijenio intenzitet s esterifikacijom (mMKM), slika 18 i tablica 5. U slučaju istezanja β glukoziidne veze pri 877 cm⁻¹ dolazi do izraženog smanjivanja intenziteta vibracijske vrpce s esterifikacijom. Vibracijska vrpca se nazire, ali se valni broj ne može pouzdano odrediti, slika 18 i tablica 5. Pri 712 cm⁻¹ kod MKM se javlja vibracijska vrpca za koju se ne zna kojem istezanju celuloze/hemiceluloze/lignina pripada ali se uočava slabljenje njezinog intenziteta kod mMKM, slika 18 i tablica 5.

Sveukupni rezultati FT-IR spektroskopije potvrdili su provedenu modifikaciju površine MKM reakcijom esterifikacije sa SA. Došlo je do stvaranja esterskih veza između površine punila, tj. u reakciju su stupile OH skupine površine punila i COOH skupine stearinske kiseline. Zaostalu stearinsku kiselinu nije moguće odrediti zbog složenog sastava mMKM i pripadajućih jakih vibracijskih vrpce mMKM u području istezanja asimetričnog i simetričnog istezanja CH₂ skupine te istezanja C=O skupine SA, a mogle bi ukazati na zaostalu SA.

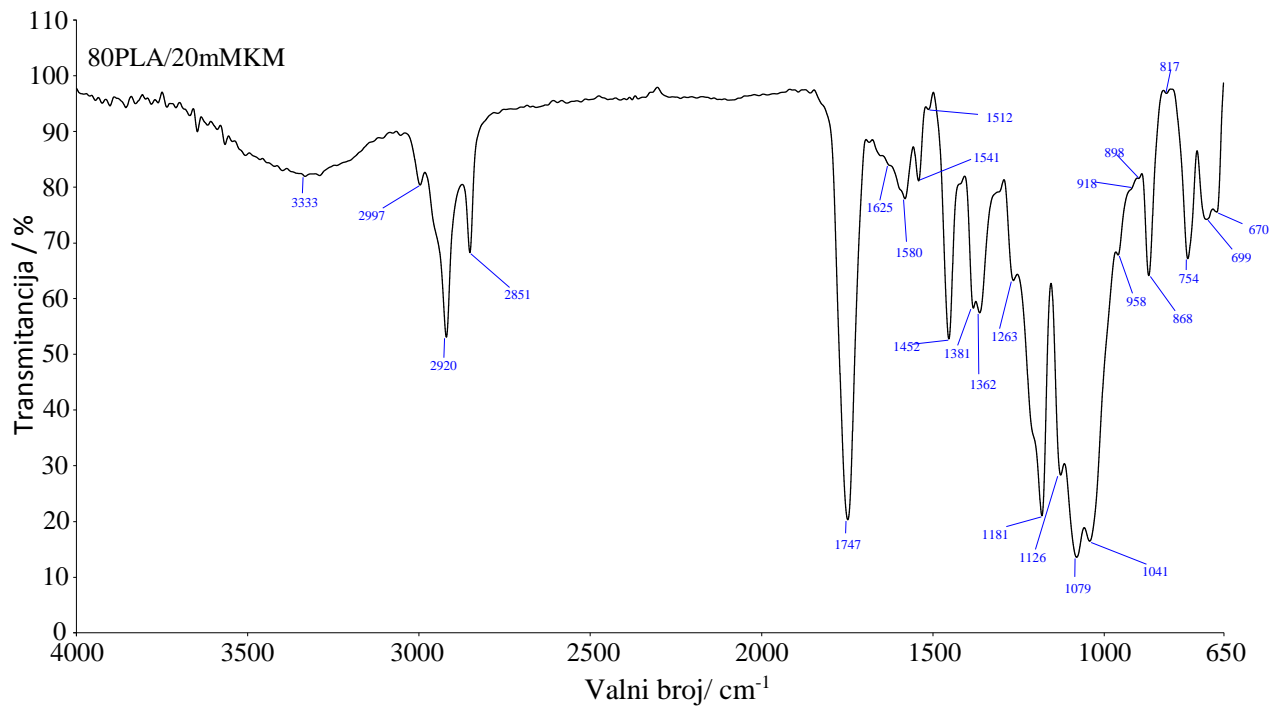
Na slikama 20-25 prikazani FT-IR spektri PLA kompozita. Analiza FT-IR spektara istraživanih kompozita provedena je kako bi se odredile interakcije između PLA i mMKM, a jedna od njih je vodikova veza.



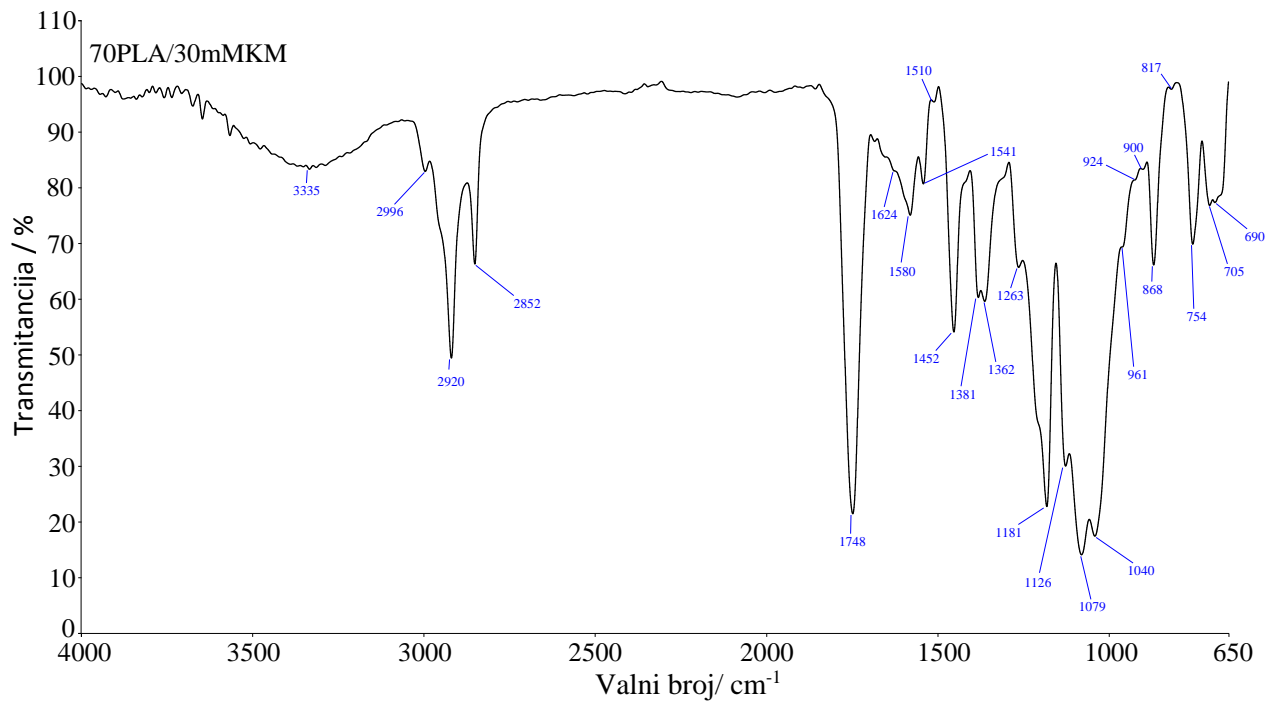
Slika 20. FT-IR spektar kompozita 100PLA/0mMKM



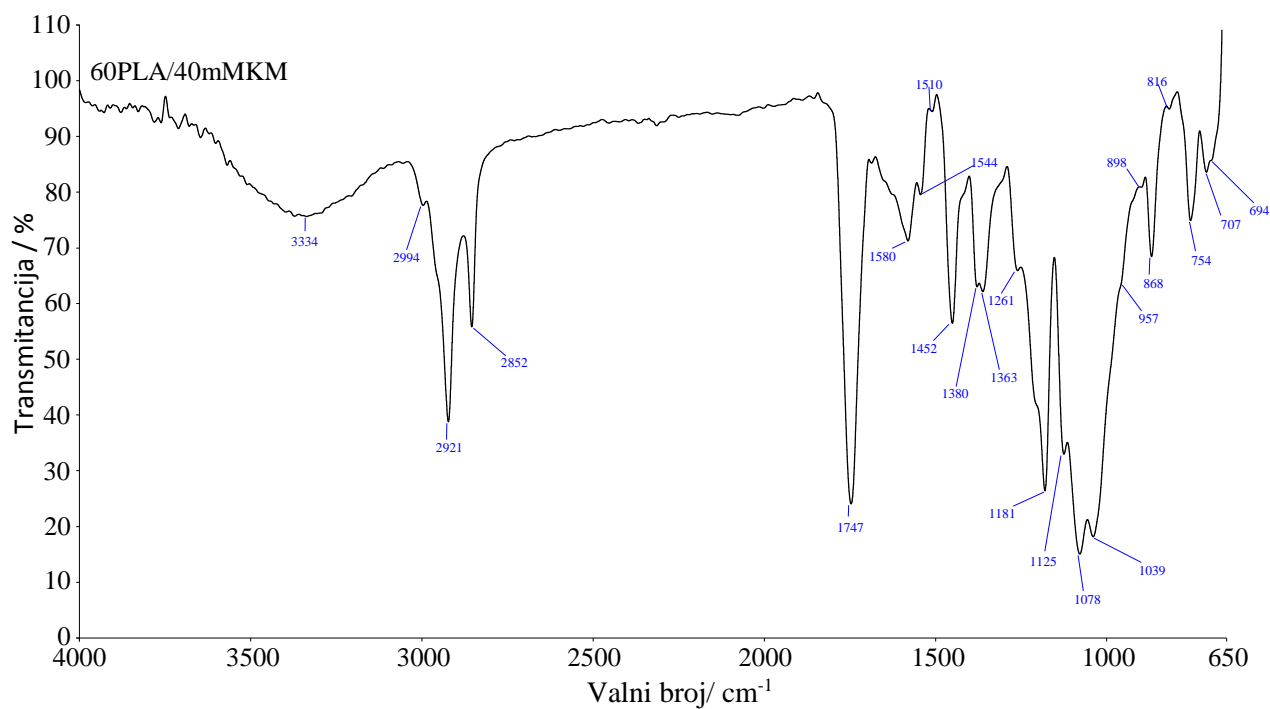
Slika 21. FT-IR spektar kompozita 90PLA/10mMKM



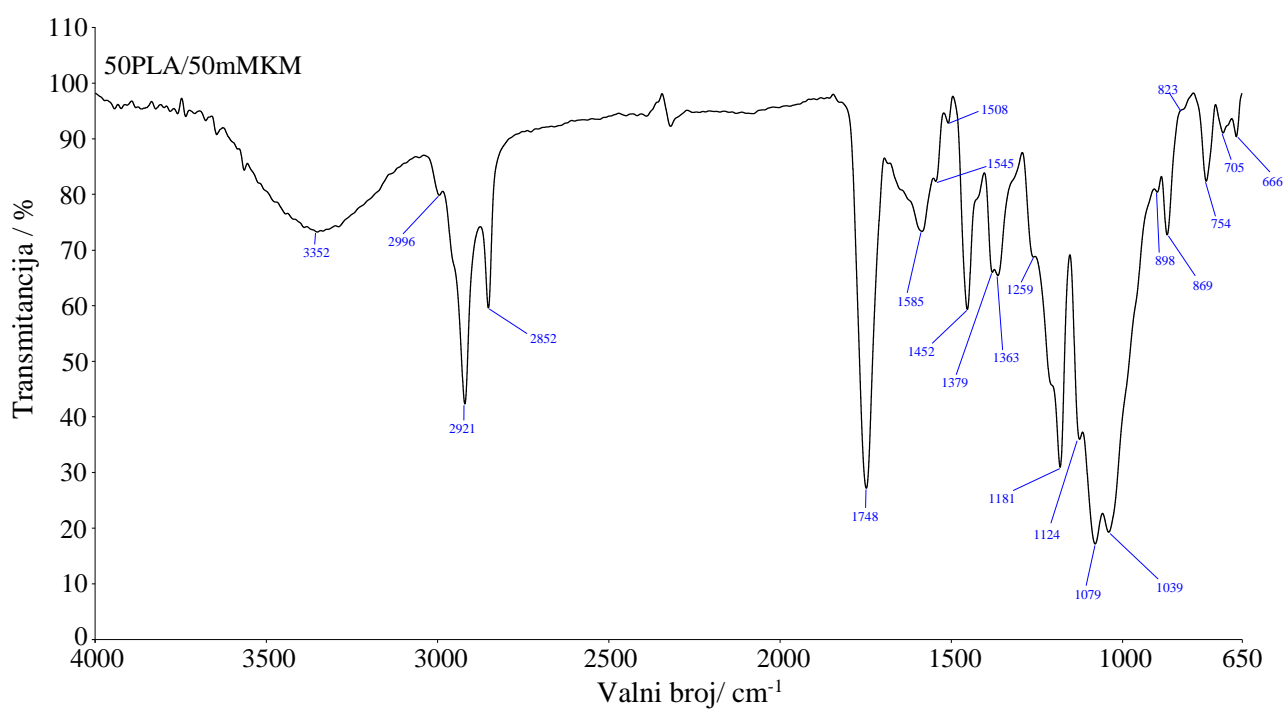
Slika 22. FT-IR spektar kompozita 80PLA/20mMKM



Slika 23. FT-IR spektar kompozita 70PLA/30mMKM



Slika 24. FT-IR spektar kompozita 60PLA/40mMKM



Slika 25. FT-IR spektar kompozita 50PLA/50mMKM

Polilaktidna kiselina je poliester i na njezinom spektru (slika 20) se jasno uočavaju karakteristične vibracijske vrpce estera.⁵ Esteri se ponajprije prepoznaju po jakoj asimetričnoj vrpci istezanja C=O veze pri 1748 cm⁻¹ i slabijoj kontrolnoj vibracijskoj

vrpci C-O-C fragmenta između 1215 i 1160 cm^{-1} . Vrpca vibracije istezanja slobodnih OH skupina javlja se pri 3505 cm^{-1} . Jake vrpce pri 2996, 2945 i 2852 cm^{-1} pripadaju C-H istezanju, tj. $\text{CH}_3(\text{asim.})$, $\text{CH}_3(\text{sim.})$ i $\text{CH}(\text{ravninska vibracija})$. Zbog CH_3 skupina dolazi do pojavljivanja vrpce asimetrične deformacijske vibracije pri 1452 cm^{-1} i simetrične deformacijske vibracije pri 1381 i 1360 cm^{-1} . Daljnjom analizom FT-IR spektra čistog PLA, tj. 100PLA/0mMKM uočavaju se i vrpce ravninske deformacijske vibracije C-H veze pri 1305 cm^{-1} . Vibracijska vrpca ravninske deformacijske C-H veze i ravninskog istezanja fragmenta COC javlja se pri 1265 cm^{-1} . Vrpca istezanja C-O veze esterske grupe javlja se pri 1221 cm^{-1} a asimetričnog istezanja COC fragmenta pri 1181 cm^{-1} . Vibracijske vrpce asimetričnog njihanja CH_3 skupine, simetričnog istezanja COC fragmenta i ravninskog istezanja C- CH_3 fragmenta javljaju se pri 1127, 1079 i 1042 cm^{-1} . Osim navedenih vibracija važno je spomenuti i vibracijske vrpce koje se javljaju pri 955 i 920 cm^{-1} a pripadaju spiralnoj vibraciji glavnog lanca sa CH_3 zibanjem, te vibracijske vrpce amorfne i kristalne faze PLA pri 868 i 755 cm^{-1} .

Dodatkom modificiranog punila PLA-u prati se promjena karakterističnih vrpca spektra PLA pri čemu mMKM unosi očekivanu promjenu zbog svojih karakterističnih vibracijskih vrpca, slike 21-25. Na slikama se jasno vide područja tj. vrpce istezanja veza PLA-a. Ako komponente kompozita nisu stupile u kemijsku ili fizikalnu vezu onda će spektar PLA ostati nepromijenjen uz razliku koju unosi mMKM kao i povećanje njegovog sadržaja u kompozitu. Značajna promjena FT-IR spektra PLA s dodatkom različitog sadržaja mMKM se ne uočava, slike 21-25. Dodatkom mMKM PLA-u i povećanjem njegovog sadržaja u kompozitu PLA/mMKM jedino dolazi do pomicanja vibracijskih vrpca istezanja OH skupina koje se nalaze u području 3700-3000 cm^{-1} prisutnih u punilu a također prisutne u PLA. Razlika je u tome što se OH skupine mMKM ne nalaze u istom okruženju kao OH skupine PLA pa nemaju istu vrijednost valnog broja. Dodatkom mMKM PLA-u dolazi do pomaka valnog broja vibracijskih vrpca istezanja OH skupina prema manjim valnim brojevima (od 3505 do 3288 cm^{-1}), a s povećanjem sadržaja mMKM u PLA kompozitima dolazi do pomaka prema većim valnim brojevima (od 3288 do 3252 cm^{-1}). Navedno je samo odraz dodatka mMKM PLA-a a ne interakcija jer bi se onda trebali uočiti pomaci i još nekih vibracijskih vrpca. Intenzitet ove vrpce se očekivano povećava povećanjem sadržaja punila, ali ni to ne može biti dokaz uspostave interakcija između PLA i mMKM. Između PLA i mMKM nije došlo do interakcija ili one nisu dovoljno jake kako bi se odrazile na spektar PLA. Buduća istraživanja bi trebala usmjeriti prema drugim vrstama modifikatora ili postupcima modificiranja ako se želi ostvariti jača

veza između PLA i MKM, što bi pridonijelo boljim svojstvima materijala pri čemu se prvenstveno misli na mehanička svojstva.

5. ZAKLJUČAK

- U ovom radu provedena je esterifikacija površine mljevenih koštica masline sa stearinskom kiselinom.
- Mljevene koštice masline sastoje se uglavnom od celuloze, hemiceluloze i lignina, te zbog svog sastava imaju jako složen FT-IR spektar.
- FT-IR spektroskopija potvrdila je uspješno provedenu modifikaciju površine punila zbog uočenih širenja vibracijskih vrpca, promjene intenziteta vibracijskih vrpca, pojava novih vibracijskih vrpca ili izostanak istih te pomaka nekih od vibracijskih vrpca.
- Zaostalu stearinsku kiselinu nije bilo moguće odrediti zbog složenog sastava modificiranih koštica masline.
- Nakon provedene kemijske modifikacije površine punila uspješno su pripremljeni polimerni kompoziti različitih udjela polilaktidne kiseline i modificiranog punila pomoću laboratorijskog ekstrudera.
- Značajna promjena FT-IR spektra polilaktidne kiseline se s dodatkom i povećanjem sadržaja modificiranog punila nije uočila.
- Između polilaktidne kiseline i modificiranih koštica masline nije došlo do uspostave interakcija koje bi se odrazile na spektar polimera.
- Buduća istraživanja trebala se usmjeriti prema drugim modifikatorima ili postupcima modificiranja površine punila kako bi jače interakcije između polimera i punila rezultirale boljim svojstvima materijala.

6. LITERATURA

1. *S. Holler*, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga., Zagreb, 1999, 567.
2. URL:<https://repositorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A257/datastream/PDF/view> (16.10.2020).
3. *S.Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorski rad, Kemijsko tehnološki fakultet., Split, 2012, 16-17,19.
4. *A. Steinbüchel*, Biopolymers:General Aspects and Special Applications, Wiley-VCH., Weinheim. **10** (2003) 365-374.
5. *R.Auras, L.T. Lim, S. E.M.Selke, H. Tsuji*, Poly(Lactid Acid) :Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, John Wiley and Sons Inc., New Jersey, (2010) 11-16.
6. *G. Luckachan, E. Pillai*, Biodegradable Polymers: A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives, J. Polym. Environ., **19** (2011) 637-676.
7. *M. Nampoothiri, R. Nair, R. John*, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, Bioresource Technology, **101** (2010) 8493-8501.
8. *H. Liu, J. Zhang*, Toughening Modification of Poly(lactic acid) via Melt Blending, American Chemical Society., Washington **1105** (2012) 27-46.
9. *A. Kazalac*, Utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polilaktida, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije., Zagreb, 2015, 3 - 13.
10. *L. Sperling*, Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley and Sons Inc., New Jersey **4** (2006), 101-105.
11. *M. Xanthos*, Functional Fillers for Plastics, Wiley-VCH., 2005, 1-16.
12. *P.A. Fowler, J.M. Hughes, R.M. Elias*, Review Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces, Sci. Food Agric.**86** (2006), 1781-1789.
13. *H. Schlumpf*, Plastic Additives Handbook, Hanser/Gardner Publications., Cincinnati, 1996, 523-533.
14. *A.N. Netravali, S. Chabba*, Composites get greener, Mater.Today., **6** (2003), 22-29.
15. *T.W. Chou, C. Li*, Modeling of damage sensing in fiber composites using carbon nanotube networks, Compos. Sci. Technol., **68** (2008), 3373-3379.
16. *T. Sabu, L.A. Pothan*, Natural Fibre Reinforced Polymer Composites from Macro to Nanoscale, Old City Publishing, 2009, 5-16.

17. *T. Taflick, L.A. Schwendler, S.M. Rosa, C.I. Bica*, Cellulose nanocrystals from acacia bark-influence of solvent extraction, *International Journal of Biological Macromolecules.*, **101**(2017), 553-561.
18. *S.S.L. Sobhana, X. Zhang, L. Kesavan, P. Liias, P.Fardim*, Layered double hydroxide interfaced stearic acid, *Physicochemical and Engineerins Apects.*, **522**(2017), 416-424.
19. URL:<https://repozitorij.ttf.unizg.hr/islandora/object/ttf%3A151/datastream/PDF/view> (25.9.2020.).
20. *W.M. Goldmann, J. Ahola, M.Mikola, J.Tanskanen*, Formic acid aided hot water extraction of hemicellulose from European silver birch, *Bioresource Technology.*, **232** (2017), 176-182.
21. URL:https://hr.wikipedia.org/wiki/Hemiceluloza#/media/Datoteka:Stani%C4%8Dna_stijenka_biljke.png (25.9.2020.).
22. *J. Feng, J.Jiang, Z.Yang, K.Wang*, Characterization of depolymerized lignin and renewable phenolic compounds from liquefield waste biomass, *RSC Advance.*, **98**(2016), 95698-95707.
23. URL:https://www.researchgate.net/figure/P-coumaryl-coniferyl-and-sinapyl-alcohol-dominant-building-blocks-of-the-three_fig5_254853217 (25.9.2020).
24. *J.J. Maya, D.A. Rajesh*, Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites, *Polym. Compos.*, **29** (2008), 187-207.
25. *X. Li, L. G. Tabil, S. Panigrah*, Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites, *J. Polym. Environ.*, **15** (2007), 25–33.
26. Interna skripta, Zavod za organsku tehnologiju, Ulja i masti i površinske aktivne tvari.
27. *P.Lodha, A.N. Netravali*, Characterization of stearic acid modified soy protein isolate resin and ramie fiber reinforced ‘green’ composites, *Composites Science and Technology.*, **65**(2005), 1211–1215.
28. *A. Paul, K. Joseph . S. Thomas*, *Compos Sci Technol* 57., **1**(1997), 67.
29. URL:<https://repozitorij.fpz.unizg.hr/islandora/object/fpz%3A1138/datastream/PDF/view> (22.9.2020.).
30. URL:https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Odredjivanje_struktura_organ_skih_spojeva_nastavni_tekst.pdf (21.10.2020.).
31. *Y.Haiping, Y.Rong, C.Hanping, H.L.Dong, Z.Huguang*, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, **86** (2007) 1781-1788.

32. V. Tserki, P. Matzinos, S. Kokkou, C. Panayiotou, Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flours as filler, **36**(2005) 965-974.
33. JM. Aguirre, A. Gutiérrez, O. Giraldo, Simple Route for the Synthesis of Copper Hydroxy Salts, *J Braz Chem Soc.*, **22** (2011), 546–551.
34. H. Huang, Stearic Acid Surface Modifying Mg(OH)₂: Mechanism and Its Effect on Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Mg(OH)₂ Composites, *J Appl Polym Sci.*, **107** (2008), 3325–3331.
35. W. Walter, Focke, Dan Molefe, F. J. W. Labuschagne, Shatish Ramjee, The influence of stearic acid coating on the properties of magnesium hydroxide, hydromagnesite, and hydrotalcite powders, *J. Mater. Sci.*, **44** (2009), 6100–6109.
36. M. Gilbert, I. Sutherland, A. Guest, Characterization of coated particulate fillers, *J Mater Sci.*, **35** (2000), 391–397.
37. CM. Liauw, RN. Rothon, GC. Lees, Z. Iqbal, Flow micro-calorimetry and FTIR studies on the adsorption of saturated and unsaturated carboxylic acids onto metal hydroxide flame-retardant fillers. *J Adhesion Sci Technol.*, **15** (2001), 889–912.
38. F. Zhang, H. Zhang, Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its dispersion in organic phase by the ultrasonic technique. *Appl Surf Sci.*, **253** (2007), 7393–7397.