

Sanja PERINOVIĆ, Branka ANDRIČIĆ

Sveučilište u Splitu

Kemijско-tehnološki fakultet, Split

Modifikacija svojstava poli(L-laktida)*

UDK 544.344.016:543.57

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Primljeno / Received: 30. 1. 2013.

Prihvaćeno / Accepted: 14. 3. 2013.

Sažetak

Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida) (PLLA) provedena je dodatkom biorazgradljivih mljevenih koštica masline (MKM) i biorazgradljivih citratnih omekšavala, tributil-citrata (TBC) i tributil-acetil-citrata (TBAC). Mješavine i kompoziti pripremljeni su različitim postupcima preradbe te su analizirana njihova svojstva. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) pokazuju da postupak preradbe materijala uvelike utječe na toplinska svojstva istraživanih uzoraka i da nema razlike u djelovanju odabranih omekšavala, pa je istraživački rad nastavljen s tributil-acetil-citratom. Dodatak punila MKM neznatno utječe na toplinska svojstva PLLA, dok najveći utjecaj ima na kristalizaciju PLLA. Omekšavalo snižava vrijednosti temperatura toplinskih prijelaza i povećava kristalnost PLLA. Neizotermna termogravimetrijska analiza (TGA) pokazala je da dodatak punila MKM pogoršava, a dodatak omekšavala TBAC poboljšava toplinsku postojanost PLLA. Istraživanje morfologije uzoraka pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) potvrdilo je slabe interakcije PLLA i punila MKM, na koje dodatak TBAC nema utjecaja. Spektri pripremljenih uzoraka dobiveni Fourierovom pretvornom infracrvenom spektrometrijom (FT-IR) pokazuju da samo kod omekšanih kompozita nastaju vodikove veze između komponenata. Punilo MKM smanjuje rastezljivost i čvrstoću PLLA, dok TBAC povećava rastezljivost i znatno smanjuje čvrstoću PLLA. Starenje uzoraka utječe na toplinska svojstva istraživanih mješavina i kompozita, u prvom redu na proces kristalizacije i taljenja kristala PLLA. Biorazgradnja u tlu pripremljenih PLLA uzoraka znatno se poboljšava dodatkom punila MKM i TBAC-a, pri čemu TBAC ima mnogo manji utjecaj. Migracija omekšavala pod utjecajem topline povećava se s vremenom izlaganja zadanoj temperaturi. Punilo MKM pospješuje migraciju TBAC-a iz istraživanih kompozita. Migracija omekšavala pod utjecajem simulata hrane povećava se s vremenom izloženosti simultanima hrane i uzrokuje promjene toplinskih svojstava istraživanih uzoraka.

KLJUČNE RIJEČI:

biorazgradnja u tlu
 mehanička svojstva
 migracija
 morfologija
 PLLA kompoziti
 PLLA mješavine

starenje
 toplinska razgradnja
 toplinska svojstva

KEY WORDS:

ageing
 biodegradation in soil
 mechanical properties
 migration
 morphology
 non-isothermal degradation
 PLLA blends
 PLLA composites
 thermal properties

Modification of properties of poly(L-lactide)

Properties of poly(L-lactide) (PLLA) were modified using olive stone flour (OSF) and citrate plasticizers such as tributyl citrate (TBC) and acetyltributyl citrate (TBAC). The properties of blends and composites prepared by applying different processing procedures were investigated. The results of differential scanning calorimetry (DSC) indicate that thermal properties of the samples were greatly affected by processing procedure, without any difference among the chosen plasticizers. Thus, the research has been continued with acetyltributyl citrate. OSF slightly affects thermal properties of PLLA; the greatest influence is on the crystallization of PLLA. Plasticizer lowers the value of thermal transition temperatures, but increases the crystallinity of PLLA. Non-isothermal thermogravimetric analysis (TGA) showed that addition of OSF deteriorates the thermal stability of PLLA while TBAC improves it. Scanning electron microscope (SEM) images confirmed weak interactions between PLLA and OSF and no influence of TBAC on it. According to Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectrums in plasticized composites only hydrogen bonds were formed. OSF reduces the flexibility and the strength of PLLA while TBAC increases the flexibility and significantly reduces the strength of PLLA. Thermal properties of the investigated blends and composites, especially the process of crystallization and melting of PLLA crystals have been affected by ageing. Biodegradation of prepared PLLA samples in the soil was increased substantially by addition of OSF and TBAC, but TBAC has a lower influence. The migration of plasticizer at elevated temperatures increases with time exposure to given temperatures. In such conditions OSF facilitates migration of TBAC from the investigated composites. Migration of plasticizer from samples immersed in food-simulating solvents increases with time exposure to food-simulating solvents. Therefore, thermal properties of the investigated samples have been changed.

Uvod / Introduction

Predviđeno iscrpljivanje naftnih resursa i globalno onečišćenje okoliša prisilili su društvo na uspostavljanje novih ekoloških propisa i uvođenje novih materijala koji će osigurati održivi razvoj. Neki od tih ekološki prihvatljivih materijala su biorazgradljivi polimeri.

*Rad se temelji na obranjenjој doktorskoј disertaciji S. Perinović, *Sveučilište u Splitu, Kemijско-tehnološki fakultet*, siječanj 2012. / The paper is based on the defended Doctoral Dissertation by S. Perinović, *University of Split, Faculty of Chemistry and Technology*, January 2012

Do danas je u svijetu najveći stupanj komercijalizacije u proizvodnji biorazgradljivih polimera postigla proizvodnja polilaktida ili polilaktidne kiseline (PLA), biorazgradljive plastike dobivene polimerizacijom mliječne kiseline koja se proizvodi bioprocenom od biljaka bogatih škrobom (npr. krumpira, kukuruza, pšenice i sl.).¹ Iako se te biljke smatraju obnovljivim izvorima, one se ipak moraju pažljivo koristiti, tj. proizvodnja plastike ili goriva iz obnovljivih izvora ne smije poremetiti proizvodnju hrane ili potaknuti nekontroliranu sječu šuma. Iz dostupne literature, u slučaju PLA najbolji pregled o sintezi, strukturi, svojstvima, proizvodnji, modifikaciji i primjeni dali su R. Auras i sur. Uviđa se da je zanimanje za biorazgradljive polimere veliko, ali je njihova proizvodnja manja od očekivane.¹ Glavni je razlog visoka cijena proizvodnje (oko 2–3 USD/kg, 2006.).² Međutim, dodatkom različitih punila, posebice punila iz obnovljivih izvora, te povećanjem ukupne proizvodnje očekuje se sniženje cijene te skupine materijala, uz zadržavanje potpune biorazgradljivosti na kraju životnog ciklusa. Ako se želi postići potpuna biorazgradljivost, prednost imaju organska punila u odnosu na anorganska. Važno je to što organsko punilo može biti nusproizvod neke druge proizvodnje ili ljudske djelatnosti. Tako su se S. Pilla i dr. bavili kompozitima PLA/reciklirana drvena vlakna i uočili da reciklirana drvena vlakna poboljšavaju neka mehanička i toplinska svojstva PLA.³ P. Pan i dr. istraživali su utjecaj vlakana kenafa (Lat. *Hibiscus cannabinus*) na svojstva PLLA te pokazali da kenaf poboljšava mehanička svojstva PLLA i ubrzava njegovu kristalizaciju.⁴ Nadalje, F. Febrianto i dr. proučavali su morfologiju, mehanička i fizikalna svojstva kompozita PLA/drveno brašno, PLA/celulozni prah i PLA/škrob s kompatibilizatorom i bez njega.⁵ Uočeno je da su rastezna svojstva PLA bolja ako je polimer pomiješan s celuloznim prahom, a ne sa škrobom. Dodatak kompatibilizatora poboljšao je disperziju punila i adheziju punila i polimera.⁵ Kompozite PLA i pulpe šećerne repe proučavali su V. L. Finkenstadt, L. Liu i J. L. Willett.⁶ Pokazali su da kompoziti imaju slična rastezna svojstva kao polipropilen (PP), polistiren (PS) i poli(etilen-tereftalat) (PET). Međutim, osim visoke cijene nedostaci biorazgradljivih polimernih materijala su niska čvrstoća i savitljivost. Dodatkom omekšavala smanjuje se viskoznost taljevine, odnosno olakšava preradljivost, snižava se modul elastičnosti i staklište polimernih izradaka, a postiže željena savitljivost. Omekšavala su najčešće esteri polikarboksilnih kiselina i linearnih ili razgranatih alifatskih alkohola. L. V. Labrecque i dr. istraživali su utjecaj serije citratnih omekšavala na svojstva PLA.⁷ Sva omekšavala pokazala su se učinkovitima u snižavanju staklišta i povećavanju prekidnog istezanja. S. Jacobsen i H. G. Fritz pratili su utjecaj poli(etilen-glikola), glukozo-monoetera i estera nezasićene masne kiseline kao omekšavala na mehanička svojstva PLA.⁸ Dodatkom poli(etilen-glikola) postiže se najviša vrijednost prekidnog istezanja, a najviša vrijednost modula elastičnosti dodatkom estera nezasićenih masnih kiselina. I. Pillin, N. Montrelay i Y. Grohens proučavali su termomehanička svojstva PLA omekšanog poli(1,3-butandiolom), dibutil-sebacatom, diacetil-lauril-glicerolom i poli(etilen-glikolom).⁹ Poli(etilen-glikol) najučinkovitije snižava staklište PLA, no mehanička svojstva bolja su pri primjeni ostalih omekšavala. Dakle, područje primjene biorazgradljive plastike može se proširiti modificiranjem svojstava te se, ovisno o modifikatoru, mogu postići svojstva materijala slična svojstvima poli(vinil-klorida) (PVC), polistirena (PS), polietilena (PE) ili polipropilena (PP). Stoga su osnovni ciljevi ovog rada bili usmjereni poboljšanju preradbenih svojstava i proširenju mogućnosti primjene PLLA modificiranjem biorazgradljivim omekšavalom, uz dodatak biorazgradljivog punila, odnosno priprava biorazgradljivoga kompozita. Kao omekšavalo upotrijebljeni su esteri limunske kiseline, tributil-citrat (TBC) i tributil-acetil-citrat (TBAC), a kao organsko punilo mljevene koštice masline (MKM). Do sada još nitko nije proučavao utjecaj MKM kao punila na svojstva čistog PLLA. S obzirom na to je sustav nov, pobudio je znatiželju u domaćoj, pa i međunarodnoj znanstvenoj zajednici, što pokazuju dosadašnje publikacije o ovoj temi.¹⁰⁻¹⁴ Istraživanja toplinske razgradnje i biorazgradnje dala

su uvid u ponašanje materijala nakon uporabe proizvoda. Provedena istraživanja rezultirala su materijalom zadovoljavajućih toplinskih i mehaničkih svojstava. Dobiveni polilaktidni kompozit mogao bi se koristiti za proizvodnju različite ambalaže u poljoprivredi i drugoga potrošnog materijala (npr. lonci za uzgoj presadnih poljoprivrednih kultura), jednokratnu prehrambenu ambalažu (šalice za kavu) te za druge proizvode opće namjene. Uporabom ove i sličnih vrsta biorazgradljive plastike stvorila bi se dodana vrijednost bez štetnog utjecaja na okoliš. Naime, nema potrebe za posebnim postupcima gospodarenja plastičnim otpadom. To je ekonomski povoljno ne samo za proizvođače i potrošače nego i za državu, koja na neki način mora gospodariti plastičnim otpadom. Svrha je ovog rada sažeto prikazati istraživanja PLLA koja je provela znanstvena skupina u *Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu*.

Eksperimentalni dio / Experimental part

Materijali / Materials

Za pripremu uzoraka upotrijebljene su granule poli(L-laktida) (PLLA), $\bar{M}_v \approx 58\,700 \text{ g mol}^{-1}$ ($[\eta]$ 25°C = 165 cm³g⁻¹ u kloroformu)¹⁵, *Biomer L9000* (*Biomer*, Njemačka), mljevene koštice masline (MKM), *Jeluxyl OM 3000* (*Jelu-Werk*, Njemačka) te tributil-citrat (TBC), $M_r = 360,45 \text{ g mol}^{-1}$, i tributil-acetil-citrat (TBAC), $M_r = 402,88 \text{ g mol}^{-1}$ (*Merck KgaA*, Njemačka).

Priprema uzoraka / Sample preparation

Priprema uzoraka polimernih mješavina i kompozita provedena je u laboratorijskom horizontalnom jednopužnom ekstruderu *Dynisco* (*Qualitest*, Kanada), laboratorijskom vertikalnom dvopužnom ekstruderu (*Xplore*, Nizozemska) koji uključuje i jedinicu za ubrizgavanje (*Xplore*, Nizozemska) te na laboratorijskoj *Brabenderovoj* gnjetilici s hidrauličnom prešom (*Dake Model 44-226*, SAD).

Eksperimentalne metode / Experimental methods

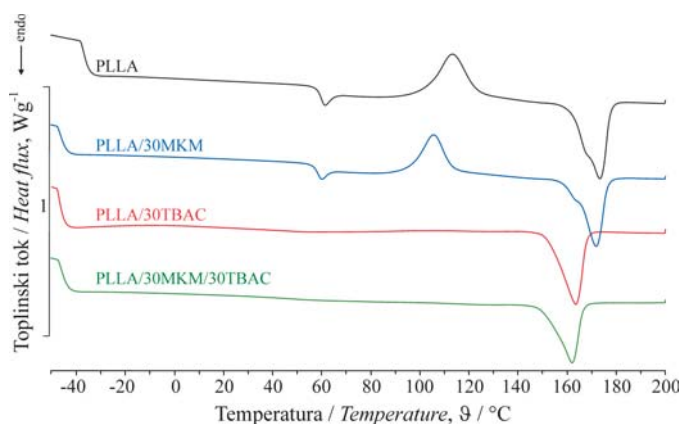
Za analizu toplinskih svojstava pripremljenih uzoraka korišten je diferencijalni pretražni kalorimetar *DSC 823^e* (*Mettler Toledo*, Švicarska) opremljen sustavom za hlađenje ispod sobne temperature (e. *intracooler*). Toplinska razgradnja polimernih mješavina i kompozita istraživana je neizotermnom termogravimetrijskom analizom (TGA), termogravimetrom *Pyris 1 TGA* (*Perkin-Elmer*, SAD). Morfologija materijala određena je na površini prijeloma (prijelom u ukapljenom dušiku) ispitaka pretražnom elektronskom mikroskopijom (*SEM*, *Tescan*, SAD). Za određivanje međumolekulnih interakcija, s naglaskom na vodikovoj vezi između PLLA i dodataka, korištena je Fourierova pretvorna infracrvena spektrometrija (FT-IR) provedena FT-IR spektrometrom *Spectrum One* (*Perkin-Elmer*, SAD). Mehanička svojstva polimernog materijala ispitana su na univerzalnoj kidalici *Zwick 1445* (*Zwick Roell*, Njemačka). Starenje uzoraka provedeno je u polietilenskim vrećicama pri sobnoj temperaturi tijekom 12 mjeseci. Biorazgradnja ispitaka praćena je tijekom razgradnje u tlu u prirodni (Park-šuma Marjan, Split) u trajanju od 12 mjeseci. Istraživanje utjecaja topline na migraciju omekšavala iz ispitaka provedeno je u sušioniku (*Instrumentaria*, Hrvatska) pri dvjema temperaturama, od 120 i 150 °C. Utjecaj simulanata hrane na migraciju omekšavala iz ispitaka ispitan je epruvetama uronjenima u termostatsku vodenu kupelj (*Donau Lab*, Švicarska). Kao simulanati hrane upotrijebljeni su: destilirana voda, 3 %-tna octena kiselina i 10 %-tni etanol.

Rezultati i rasprava / Results and discussion

Diferencijalna pretražna kalorimetrija / Differential scanning calorimetry

Primjenom tehnike diferencijalne pretražne kalorimetrije primarno je istraživana utjecaj organskog punila i dvaju citratnih omekšavala

te njihovih različitih udjela na toplinska svojstva i kristalnost PLLA. Osim utjecaja dodataka istraživani je i utjecaj različitih postupaka preradbe na svojstva PLLA. Mješavine i kompoziti pripremljeni su na horizontalnom jednopužnom ekstruderu, vertikalnom dvopužnom ekstruderu uz ubrizgavanje, *Brabenderovoj* gnjetilici bez prešanja i s prešanjem. DSC analiza pokazala je da nema velike razlike u djelovanju TBC-a i TBAC-a na toplinska svojstva i kristalnost PLLA pa su daljnja istraživanja nastavljena s omekšavalom više molekularne mase (TBAC), a sve zbog manje vjerojatnosti migracije omekšavala tijekom uporabe mješavina i kompozita. Punilo MKM nema znatan utjecaj na toplinska svojstva PLLA, neovisno o udjelu, ali utječe na njegovu kristalizaciju.¹⁰ Omekšavalo TBAC snižava sve temperature toplinskih prijelaza PLLA, što je dokaz kompatibilnosti omekšavala i polimera, te je promjena sve veća s povećanjem sadržaja TBAC-a. Kod kompozita koji sadržavaju MKM i TBAC uočava se zajedničko djelovanje dodataka na toplinska svojstva i kristalnost PLLA, ali to je ipak nedovoljan dokaz sinergijskog djelovanja dodataka.¹⁴ Na slici 1 prikazane su samo DSC krivulje prvog ciklusa zagrijavanja čistog PLLA, PLLA s 30 masenih dijelova punila MKM, PLLA s 30 masenih dijelova TBAC-a i omekšanoga kompozita PLLA/30MKM/30TBAC kao primjer rezultata provedenih DSC mjerenja svih pripremljenih uzoraka, jer se kod tih uzoraka dobro uočava utjecaj dodataka na toplinska svojstva PLLA.



SLIKA 1 – DSC krivulje prvog ciklusa zagrijavanja PLLA, PLLA/30MKM, PLLA/30TBAC i PLLA/30MKM/30TBAC

FIGURE 1 – DSC curves of the first heating scan for PLLA, PLLA/30MKM, PLLA/30TBAC and PLLA/30MKM/30TBAC

Priprava mješavina i kompozita na horizontalnom jednopužnom ekstruderu pokazala se neadekvatnom zbog loše homogenizacije granula PLLA i punila MKM. Naime, dodavanjem polimera i punila u lijevak za punjenje ekstrudera MKM prah pada na dno lijevka, dok granule PLLA ostaju pri vrhu. Izradci su nehomogeni i nepouzdanji za daljnju analizu. Tijekom rada na vertikalnom dvopužnom ekstruderu uočeni su mali *mrtvi* kutovi unutar ekstrudera gdje je materijal zaostajao i nije dolazilo do potpune homogenizacije, što nije bio slučaj kod *Brabenderove* gnjetilice. Rad na *Brabenderovoj* gnjetilici omogućavao je dobru vizualnu kontrolu homogenosti svih mješavina i kompozita te niže radne temperature za 10 °C, što je važno kad je riječ o PLLA i njegovoj toplinskoj razgradnji pri povišenim temperaturama. Uočava se da postupak preradbe utječe na toplinska svojstva istraživanih uzoraka. Između odgovarajućih toplinskih svojstava uzoraka pripremljenih na *Brabenderovoj* gnjetilici bez prešanja i s dodatnim prešanjem na preši postoji razlika, ali ona je manja negoli je razlika između toplinskih svojstava ovih uzoraka i uzoraka pripremljenih na dvopužnom vertikalnom ekstruderu. Zbog dobivenih nižih vrijednosti staklišta, kristališta i tališta pri preradbi PLLA na dvopužnom vertikalnom ekstruderu nego kod preradbe na *Brabenderovoj* gnjetilici bez prešanja i s prešanjem na preši moglo bi se pretpostaviti da je ekstrudiranjem došlo

do djelomične toplinske razgradnje PLLA, što je dovelo do snižavanja molekularne mase PLLA i sukladno tomu snižavanja vrijednosti temperatura navedenih prijelaza.¹² Kako bi se što je više moguće isključila mogućnost toplinske razgradnje polimera tijekom pripreme uzoraka i dobio uvid u utjecaj samih dodataka na toplinska svojstva i kristalnost PLLA, rad je nastavljen na *Brabenderovoj* gnjetilici. Radi istraživanja svojstava materijala nakon konačnog oblikovanja u željeni izradak, u nastavku rada korišteni su uzorci pripremljeni na *Brabenderovoj* gnjetilici uz dodatno prešanje.

Neizotermna termogravimetrija / Non-isothermal thermogravimetry

Toplinska postojanost PLLA veoma je važna jer se tijekom preradbe izlaže temperaturi iznad tališta, pri čemu može doći do razgradnje. U još kompliciranijem sustavu, npr. kompozitu polimer/lignocelulozno punilo/omekšavalo toplinska postojanost mora biti dobro poznata, ne samo zbog preradbe već i zbog krajnje primjene. TG krivulje razgradnje čistog PLLA, PLLA s 30 masenih dijelova punila MKM, odnosno TBAC-a, te PLLA s 30 masenih dijelova punila i omekšavala prikazane su na slici 2, kao primjer rezultata provedenih TGA mjerenja svih pripremljenih uzoraka. Kod tih uzoraka dobro se uočava utjecaj dodataka na toplinsku postojanost PLLA. Toplinska razgradnja provedena je pri nekoliko brzina zagrijavanja (2,5; 5; 10 i 20 °Cmin⁻¹) radi pouzdanijeg određivanja kinetičkih parametara.

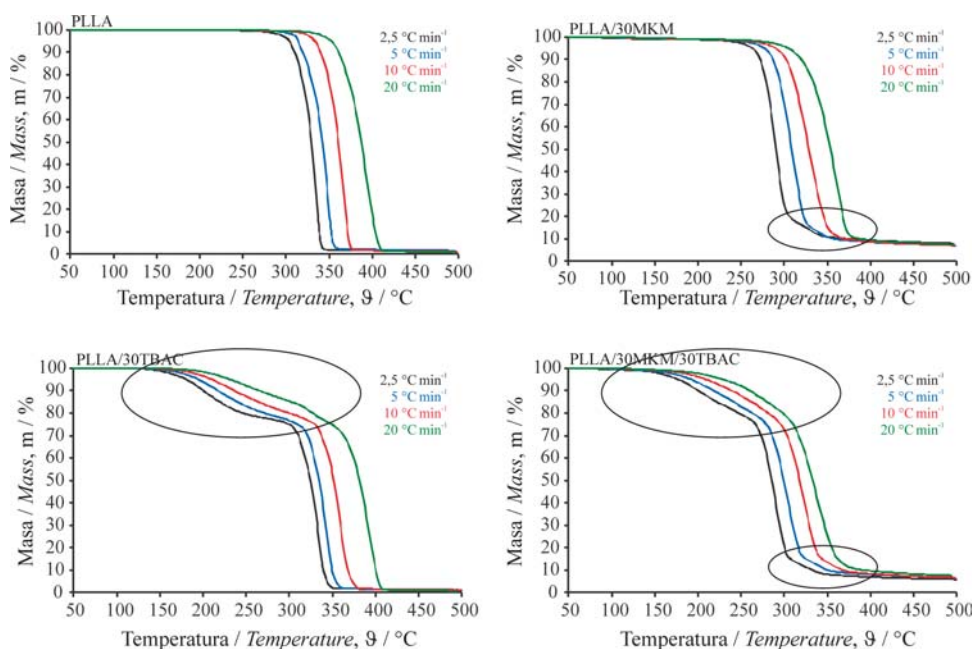
Kompoziti PLLA s različitim sadržajem punila MKM razgrađuju se u dva razgradna stupnja. Prvi stupanj pripisuje se razgradnji polimera, a drugi razgradnji pod utjecajem punila. Toplinska postojanost PLLA smanjuje se dodatkom punila MKM, tj. razgradnja počinje pri nižim temperaturama. Dodatak punila usporava razgradnju polimera u inertnoj atmosferi, vjerojatno zbog stvaranja čađe koja djeluje kao zaštitna barijera i sprječava toplinsku razgradnju preostalog polimera.¹⁰ Razgradnja mješavina PLLA s različitim sadržajem TBAC-a odvija se u dva razgradna stupnja. Prvi stupanj odnosi se na isparavanje omekšavala, a drugi na razgradnju polimera. Kompoziti PLLA s punilom MKM i TBAC-om pokazuju tri razgradna stupnja. U prvome isparava TBAC, u drugom stupanj dolazi do razgradnje PLLA, dok je treći stupanj rezultat razgradnje pod utjecajem punila MKM. Toplinska postojanost ovih kompozita slična je toplinskoj postojanosti kompozita PLLA s različitim sadržajem punila MKM. Istodobni dodatak punila i omekšavala pogoršava toplinsku postojanost PLLA te se povećanjem sadržaja jednoga i drugog dodatka toplinska postojanost smanjuje.

Pretražna elektronska mikroskopija / Scanning electron microscopy

Morfologija materijala na površini prijeloma ispitaka određena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) i potvrđuje slabu interakciju, tj. adheziju PLLA i punila MKM, koju je pokazala i DSC analiza. Do sličnih zaključaka došli su i autori koji su proučavali kompozite polimer/organsko punilo.³⁻⁵ Primjer SEM snimke PLLA s 20 masenih dijelova punila MKM prikazan je na slici 3, na kojoj se od svih SEM snimaka pripremljenih uzoraka najbolje uočavaju navedene tvrdnje. MKM nisu jednoliko disperzirane u polimernoj matrici i vidljiva je njihova aglomeracija. Granica između PLLA i punila MKM je oštra zbog lošega kvašenja punila polimerom. Također, vidljive su šupljine ili rupe u masi polimera koje vjerojatno nastaju tijekom loma ispitaka *izvlačenjem* punila MKM, tj. aglomerata punila iz matrice. Sve to potvrđuje lošu adheziju na granici faza hidrofobnog PLLA i hidrofilnog punila MKM. Povećanjem udjela punila povećava se veličina i broj aglomerata i šupljina, te postaju sve vidljiviji.

Infracrvena spektroskopija / Infrared spectroscopy

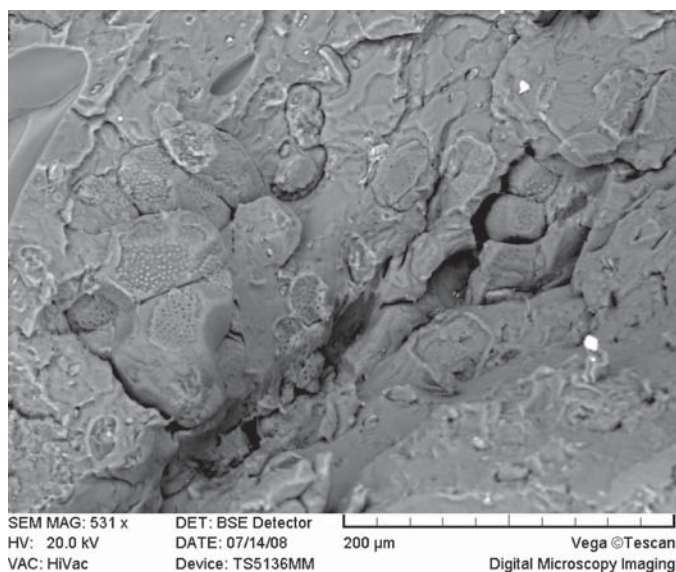
Analiza FT-IR spektara istraživanih uzoraka provedena je kako bi se odredila možebitna interakcija PLLA i dodataka nastajanjem vodikove



SLIKA 2 – TG krivulje neizotermne toplinske razgradnje PLLA, PLLA/30MKM, PLLA/30TBAC i PLLA/30MKM/30TBAC snimljene pri nekoliko brzina zagrijavanja

FIGURE 2 – TG curves of non-isothermal thermal degradation for PLLA, PLLA/30MKM, PLLA/30TBAC and PLLA/30MKM/30TBAC recorded at different heating rates

veze. Na slici 4 prikazani su samo FT-IR spektri čistog PLLA, PLLA s 30 masenih dijelova punila MKM, PLLA s 30 masenih dijelova TBAC-a te PLLA s 30 masenih dijelova punila i omekšavala. Prikazani spektri dani su kao primjer rezultata provedenih spektroskopskih mjerenja svih pripremljenih uzoraka jer sadržavaju najveći udio dodatka te se kod njih najbolje uočavaju promjene FT-IR spektra PLLA.



SLIKA 3 – SEM snimka PLLA/20MKM¹⁰

FIGURE 3 – SEM image of PLLA/20MKM¹⁰

PLLA pripada skupini poliestera, pa se na njegovu spektru (slika 4) jasno uočavaju karakteristične vibracijske vrpce estera.¹ Radi što jednostavnijeg uočavanja zaključaka ovih istraživanja u ovom sažetom radu uzeta su u razmatranje samo tri područja, tj. tri vrpce istezanja veza estera (vrpca asimetričnog istezanja -C=O veze pri 1748 cm⁻¹, vrpca asimetričnog istezanja -C-O-C- fragmenta pri 1180 cm⁻¹ i vrpca simetričnog istezanja -C-O-C- fragmenta pri 1079 cm⁻¹). Ako komponente mješavina i

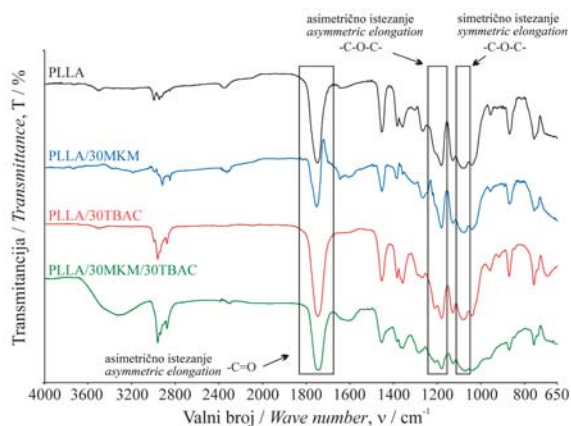
kompozita nisu stupile u kemijsku ili fizikalnu vezu, onda će spektar PLLA ostati gotovo jednak, uz razliku koju unose dodatci svojim karakterističnim transmisijskim vrpama. Moguće veze, kao što su vodikove veze, mogu nastati, primjera radi, između -C=O skupina PLLA i -OH skupina koje se nalaze na površini punila MKM te -OH skupina PLLA i -C=O skupine TBAC-a. Između PLLA i punila MKM nije došlo do međudjelovanja, barem ne dovoljno jakoga da je vidljiv na FT-IR spektru. Pomaci navedenih karakterističnih vrpca PLLA u mješavinama PLLA s različitim sadržajem TBAC-a također su neznatni i ne mogu se smatrati pokazateljem interakcije polimera i omekšavala. Kompoziti PLLA s punilom MKM i TBAC-om kemijski su mnogo kompleksniji, što je razvidno iz FT-IR spektara. U tim kompozitima vjerojatno se stvara vodikova veza između funkcionalnih skupina jer je uočen pomak vrpca asimetričnog istezanja C=O veze, asimetričnoga i simetričnog istezanja -C-O-C- veza. Dobiveni rezultati potvrđuju rezultate pretražne elektronske mikroskopije (aglomerati punila unutar polimerne matrice) i rezultate ostalih analiza.

Određivanje mehaničkih svojstava / Determination of mechanical properties

Određivanjem mehaničkih svojstava PLLA potvrdila se njegova tvrdoća i krtoš. Na slici 5 prikazana je ovisnost rastezne čvrstoće (R_m) o prekidnom istezanju (ϵ_p) za čisti PLLA, PLLA s 30 masenih dijelova punila, PLLA s 30 masenih dijelova omekšavala te PLLA s 30 masenih dijelova punila i omekšavala. Ovi rezultati dani su kao primjer provedenih mjerenja svih pripremljenih uzoraka jer se kod tih uzoraka najbolje uočava utjecaj dodatka na mehanička svojstva PLLA. Dodatkom punila MKM polimeru pogoršala se rastezljivost polimera, tj. materijal je postao krtilji, uz pad vrijednosti čvrstoće. Rezultat loše adhezije između PLLA i punila MKM jest loš prijenos naprezanja između faza. Naime, ne dolazi do djelotvornog ojačavanja zbog nekompatibilnosti polimera i punila.

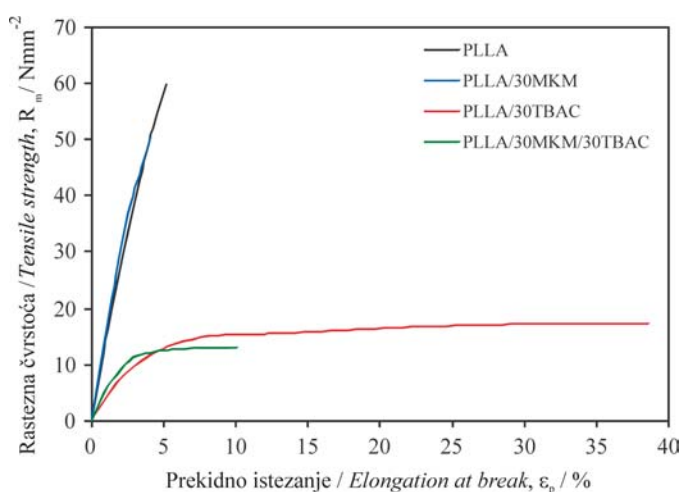
Dodatkom omekšavala poboljšava se rastezljivost PLLA, ali opada čvrstoća. Pri većem sadržaju TBAC-a u mješavini očito nastaju mikropukotine koje sprječavaju daljnje istezanje. Mehanička svojstva

kompozita PLLA/MKM/TBAC rezultat su zajedničkog djelovanja punila i omekšavala.



SLIKA 4 – FT-IR spektri PLLA, PLLA/30MKM, PLLA/30TBAC i PLLA/30MKM/30TBAC

FIGURE 4 – FT-IR spectrums of PLLA, PLLA/30MKM, PLLA/30TBAC and PLLA/30MKM/30TBAC



SLIKA 5 – Ovisnost rastezne čvrstoće o prekidnom istezanju za PLLA, PLLA/30MKM, PLLA/30TBAC i PLLA/30MKM/30TBAC

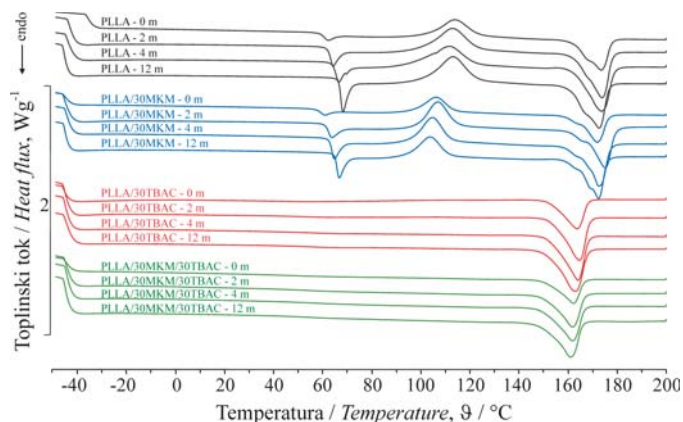
FIGURE 5 – Dependence of tensile strength on elongation at break for PLLA, PLLA/30MKM, PLLA/30TBAC and PLLA/30MKM/30TBAC

Starenje uzoraka / Ageing of samples

Proizvođači plastičnih ambalažnih materijala gotove izratke često skladište prije dostave potrošačima. Kako omekšani PLLA podliježe hladnoj kristalizaciji, čak i pri niskim temperaturama, istraživanje utjecaja skladištenja, tj. starenja na toplinska svojstva omekšanog PLLA od velike je važnosti.¹⁶ Na slici 6 prikazane su DSC krivulje prvog ciklusa zagrijavanja čistog PLLA, PLLA s 30 masenih dijelova punila, PLLA s 30 masenih dijelova omekšavala te PLLA s 30 masenih dijelova punila i omekšavala nakon 0, 2, 4 i 12 mjeseci starenja. Prikazane DSC krivulje dane su kao primjer rezultata provedenih DSC mjerenja svih uzoraka nakon starenja jer sadržavaju najveći udio dodatka te se kod njih dobro uočavaju promjene toplinskih svojstava i kristalizacije PLLA.

Starenje uzoraka tijekom 12 mjeseci pri sobnoj temperaturi ponajprije utječe na proces kristalizacije i taljenja kristala PLLA. Tijekom starenja makromolekule polimera se premještaju i slažu na način koji katkad rezultira višom kristalnošću polimera, pri čemu mali i nesavršeni kristali prelaze u veće i uređenije kristale. U istraživanim uzorcima najveći dio procesa kristalizacije odvija se u prva dva mjeseca starenja. MKM i TBAC

poboljšavaju kristalizaciju PLLA tijekom starenja, bilo kao nukleacijski centri (MKM) ili kao dodatak (TBAC) koji povećava pokretljivost PLLA lanaca u amorfnom području polimerne strukture, čime omogućava reorganizaciju polimernih lanaca tijekom starenja. Treba naglasiti da se s porastom udjela TBAC-a u uzorcima povećava utjecaj omekšavala na proces kristalizacije PLLA, dok je utjecaj količine punila MKM dosta kompleksniji.



SLIKA 6 – DSC krivulje prvog zagrijavanja PLLA, PLLA/30MKM, PLLA/30TBAC i PLLA/30MKM/30TBAC nakon starenja

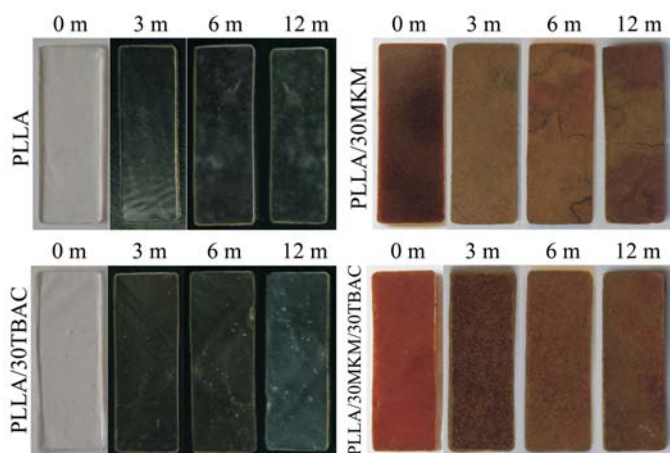
FIGURE 6 – DSC curves of the first heating scan for PLLA, PLLA/30MKM, PLLA/30TBAC and PLLA/30MKM/30TBAC after ageing

Biorazgradnja u tlu / Biodegradation in soil

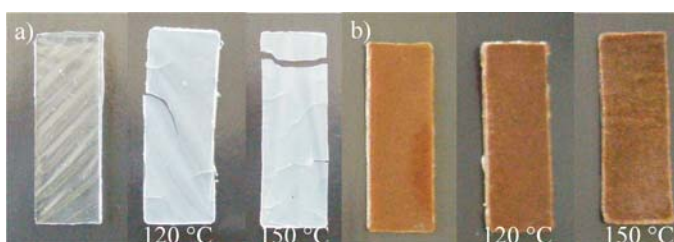
Na slici 7 prikazani su ispitci čistog PLLA, PLLA s 30 masenih dijelova punila, PLLA s 30 masenih dijelova omekšavala te PLLA s 30 masenih dijelova punila i omekšavala kao primjer provedene biorazgradnje svih uzoraka, jer sadržavaju najveći udio dodatka te se kod njih dobro uočavaju promjene nastale biorazgradnjom. Tijekom biorazgradnje ispitaka u tlu PLLA bez dodatka pokazuje najmanju promjenu izgleda ispitka, dakle u ovim uvjetima nije nastupila očekivana biorazgradnja. Ispitci kompozita PLLA s različitim sadržajem punila MKM znatno su promijenili izgled i povećanjem sadržaja punila u kompozitu ispitak je sve podložniji biorazgradnji. PLLA s različitim sadržajem TBAC-a također mijenja boju tijekom biorazgradnje, ali promjena nije toliko izražena kao kod kompozita. Povećanjem sadržaja omekšavala u mješavini ispitak je također sve podložniji biorazgradnji. Kod ispitaka koji osim PLLA sadržavaju punilo i omekšavalo zapaža se slična promjena izgleda kao i kod ispitaka PLLA s punilom MKM. Kod tih omekšanih kompozita zbog sadržaja punila MKM i TBAC-a uočava se još veća biorazgradnja, tj. ispitci su sve krtiji, a erozija površine ispitaka sve je vidljivija. Uzrok uočenih promjena ispitaka proizlazi iz činjenice da su MKM i TBAC podložni razgradnji djelovanjem mikroorganizama prisutnih u tlu.

Migracija omekšavala / Migration of plasticizer

Migracija omekšavala iz PLLA materijala praćena je pod utjecajem topline i različitih simulanata hrane. Migracija omekšavala pod utjecajem topline povećava se s vremenom izlaganja zadanoj temperaturi (120 i 150 °C) i veća je pri višoj temperaturi. Punilo MKM pospješuje migraciju TBAC-a iz omekšanih kompozita.¹³ Izlaganjem ispitaka povišenim temperaturama izmijenjen je njihov izgled, tj. promijenili su boju i ispucali. Gubitkom omekšavala materijal je postao krtiji i stoga je došlo do stvaranja napuklina i pucanja. Međutim, punilo MKM povezuje polimerni materijal i nakon gubitka omekšavala, što se ne događa kod ispitaka bez punila (slika 8). Najbolji primjeri migracije omekšavala pod utjecajem topline svih istraživanih uzoraka prikazani su mješavinom PLLA s 30 masenih dijelova TBAC-a i omekšanim kompozitom PLLA s 30 masenih dijelova punila MKM i TBAC-a.



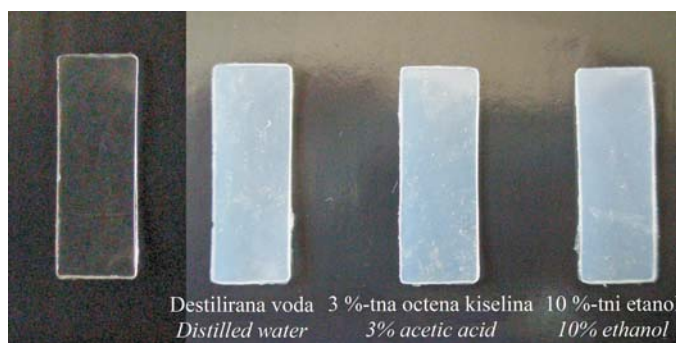
SLIKA 7 – Ispitci PLLA, PLLA/30MKM, PLLA/30TBAC i PLLA/30MKM/30TBAC nakon određenog vremena biorazgradnje u tlu
 FIGURE 7 – Samples of PLLA, PLLA/30MKM, PLLA/30TBAC and PLLA/30MKM/30TBAC after certain time of biodegradation in soil



SLIKA 8 – Ispitci prije i nakon migracije pri 120 i 150 °C: a) PLLA/30TBAC, b) PLLA/30MKM/30TBAC¹³

FIGURE 8 – Samples before and after migration at 120 and 150°C: a) PLLA/30TBAC, b) PLLA/30MKM/30TBAC¹³

Migracija omekšavala pod utjecajem simulanata hrane provedena u destiliranoj vodi, 3 %-tnoj octenoj kiselini i 10 %-tnom etanolu povećava se s vremenom izloženosti simulantima hrane te je nakon deset dana najveća u 10 %-tnom etanolu. Na slici 9 prikazani su ispitci PLLA s 30 masenih dijelova omekšavala prije i nakon djelovanja simulanata hrane. Jasno se vidi da su ispitci u sva tri simulanta postali neprozirni i bijeli, za razliku od početnog ispitka koji je proziran i bezbojan. Tijekom izloženosti simulantima hrane u istraživanim mješavinama vjerojatno je došlo do prekrystalizacije zbog gubitka omekšavala, ali i hidrolitičke razgradnje te posljedično do povećanja stupnja kristalnosti PLLA u mješavinama. Navedene tvrdnje dokazane su ispitivanjem toplinskih svojstava DSC-om.



SLIKA 9 – Ispitak PLLA/30TBAC prije i nakon migracije u različitim simulantima hrane

FIGURE 9 – Sample of PLLA/30TBAC before and after migration in different food simulants

Zaključak / Conclusion

Materijal pripremljen od omekšanog PLLA i punila MKM uz dobru biorazgradljivost posjeduje relativno dobra toplinska i mehanička svojstva u odnosu na sam PLLA. Zamjenom dijela skupljeg materijala (PLLA) jeftinijim otpadnim materijalom (mljevenim košticama maslina) moguće je pripremiti tržišno prihvatljiviji polimerni materijal, što je i bio cilj istraživanja. Ipak, nužno je modificirati površinu punila MKM kako bi se poboljšala adhezija punila MKM i PLLA te spriječila aglomeracija punila. Udio TBAC-a veći od 20 masenih dijelova optimalna je količina omekšavala. Modifikacija punila MKM mogla bi dodatno smanjiti potreban udio omekšavala, što bi snizilo cijenu, a povećalo konkurentnost u odnosu na široko primjenjive polimere. Modifikacija bi vjerojatno rezultirala i još boljim svojstvima materijala, koji bi se mogao upotrijebiti za proizvodnju različite ambalaže u poljoprivredi i drugoga potrošnog materijala (npr. lonci za uzgoj presadnih poljoprivrednih kultura).

LITERATURA / REFERENCES

1. Auras, R. et al.: *Poly(lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley and Sons, New Jersey, 2010.
2. Braun, B., Dorgan, J. R., Knauss, D. M.: *Reactively Compatibilized Cellulosic Poly(lactide) Microcomposites*, Journal of Polymers and the Environment, 14(2006)1, 49-58.
3. Pilla, S. et al.: *Poly(lactide)-recycled wood fiber composites*, Journal of Applied Polymer Science, 111(2009), 37-47.
4. Pan, P. et al.: *Crystallization behavior and mechanical properties of bio-based green composites based on poly(L-lactide) and kenaf fiber*, Journal of Applied Polymer Science, 105(2007), 1511-1520.
5. Febrianto, F. et al.: *The Morphological, Mechanical and Physical Properties of Wood Flour-Poly Lactic Acid Composites under Various Filler Types*, Journal of Biological Sciences, 6(2006), 555-563.
6. Finkenstadt, V. L., Liu, L., Willett, J. L.: *Preparation of poly(lactic acid) and sugar beet pulp green composites*, Journal of Polymers and the Environment, 15(2007), 1-6.
7. Labrecque, L. V. et al.: *Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid)*, Journal of Applied Polymer Science, 66(1997), 1507-1513.
8. Jacobsen, S., Fritz, H. G.: *Plasticizing poly(lactide)—the effect of different plasticizers on the mechanical properties*, Polymer Engineering and Science, 39(1999), 1303-1310.
9. Pillin, I., Montrelay, N., Grohens, Y.: *Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: is the miscibility the only significant factor*, Polymer, 47(2006), 4676-4682.
10. Perinović, S., Andričić, B., Erceg, M.: *Thermal Properties of Poly(L-lactide)/Olive Stone Flour Composites*, Thermochimica Acta, 510(2010), 97-102.
11. Andričić, B. et al.: *Thermal Properties of Poly(L-lactide)/Calcium carbonate Nanocomposites*, Macromolecular Symposia, 263(2008), 96-101.
12. Perinović, S., Andričić, B.: *Influence of different processing techniques on the thermal properties of poly(L-lactide)/olive stone flour composites*, Conference Proceeding, 15th European Conference on Composite Materials, Venice, 24. - 28. 6. 2012., 1-8.
13. Perinović, S., Andričić, B., Čagalj, M.: *Migration and leaching of plasticizer from plasticized poly(L-lactide)/olive stone flour composites*, Conference Proceeding, 14th European Conference on Composite Materials, Budapest, 7. - 10. 6. 2010., 1-10.
14. Perinović, S. et al.: *Utjecaj citratnih omekšavala na toplinska svojstva kompozita poli(L-laktid)/mljevene koštice masline*, Conference Proceeding, Matrib 2008, Vela Luka, 26. - 28. 6. 2008., 262-268.
15. Erceg, M., Kovačić, T., Klarić, I.: *Investigation of PVC/PLLA blends*, Conference proceedings, Matrib 2003, Vela Luka, 26. - 28. 6. 2003., 33-37.
16. Ljungberg, N., Wesslén, B.: *The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)*, Journal of Applied Polymer Science, 86(2002)5, 1227-1234.

DOPISIVANJE / CONTACT

Doc. dr. sc. Sanja Perinović
 Sveučilište u Splitu
 Kemijsko-tehnološki fakultet
 Teslina 10/V, HR-21000 Split, Hrvatska / Croatia
 E-pošta / E-mail: sanja@ktf-split.hr