

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Sekcija za makromolekule HDKI-ja
Sekcija za kemijsko inženjerstvo HDKI-ja
Hrvatska gospodarska komora

V. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula

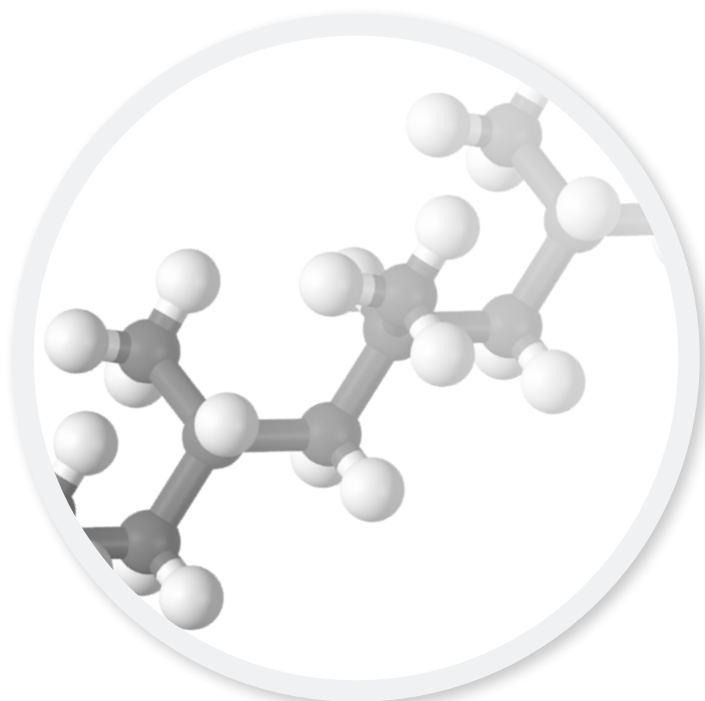
u funkciji pametne specijalizacije

14. lipnja 2016.

Hrvatska gospodarska komora

Roosveltov trg 2

10 000 Zagreb



ZBORNİK RADOVA

Zbornik radova / *Book of proceedings*

V. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula
u funkciji pametne specijalizacije

Izdavač / *Published by*

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa /
Croatian Society of Chemical Engineers

Za izdavača / *For the publisher*

Ante Jukić

Urednik / *Editor*

Sanja Lučić Blagojević

Grafički urednik / *Graphical editor*

Zdenko Blažeković

Recenzenti Zbornika / *Proceedings reviewers*

Branka Andričić	Ljerka Kratoofil Krehula
Matko Erceg	Stanislav Kurajica
Fabio Faraguna	Ana Lončarić Božić
Emi Govorčin Bajsić	Jelena Macan
Tatjana Haramina	Vesna Ocelić Bulatović
Marica Ivanković	Željka Petrović
Hrvoje Juretić	Irina Pucić
Tanja Jurkin	Nataša Stipanelov Vrandečić
Zvonimir Katančić	Marija Vuković Domanovac
Marijana Kraljić Roković	

Zahvala recenzentima / *Acknowledgement to reviewers*

Urednica zahvaljuje svim znanstvenicima i stručnjacima na uloženom trudu
u recenziranje radova u ovom Zborniku.

*Editor would like to thank all the scientists and experts for their effort in
reviewing the papers in this Book of proceedings.*

Priprema / *Layout*

Sanja Lučić Blagojević

ISBN 978-953-6894-57-4

Organizatori / Organizers

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa /

Croatian Society of Chemical Engineers

Hrvatska gospodarska komora / *Croatian Chamber of Economy*

Organizacijski i programski odbor /

Organizing and Program Committee

Sanja Lučić Blagojević, predsjednica / *Chair*

Jelena Macan, tajnica / *Secretary*

Zdenko Blažeković

Fabio Faraguna

Ante Jukić

Renata Patarčić

Gordana Pehnac Pavlović

Sponzor / Sponsor



Donator / Donator



UVODNA RIJEČ

V. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula u funkciji pametne specijalizacije organiziran u suradnji Sekcije za makromolekule i Sekcije za kemijsko inženjerstvo HDKI-ja te Hrvatske gospodarske komore, održan je 14. lipnja 2016. Cilj ovog simpozija bio je okupljanje i povezivanje znanstvenih i gospodarskih resursa u Republici Hrvatskoj koji se bave kemijom i tehnologijom makromolekula te uspostava njihove međusobne suradnje.

Ovaj Zbornik znanstvenih radova značajan je doprinos ostvarenju cilja simpozija. Radovi sadržani u zborniku ujedno ocrtavaju značaj i neke od primjena makromolekulskih materijala u brojnim tehnologijama.

Svaki rad recenzirala su dva iskusna i ugledna recenzenta te su svi primljeni radovi prihvaćeni za objavljivanje, što govori o njihovoj kvaliteti. U ime Organizacijskog i programskog odbora Simpozija i svoje osobno zahvaljujem svim autorima radova i recenzentima na uloženom trudu i vremenu.

Sanja Lučić Blagojević,
Urednica Zbornika radova

U Zagrebu, siječanj 2017.

SADRŽAJ

Autori i naslov rada	
1) <i>Ivona Jerković, Ana Marija Grancarić, Vladan Končar</i> Međupovršinske pojave tekstilnih senzora za <i>in situ</i> praćenje stanja tekstilom ojačanih 2D termoplastičnih kompozita	1
2) <i>Vedrana Lovinčić, Zana Hajdari Gretić, Domagoj Vrsaljko</i> Modifikacija mehaničkih svojstava materijala koji se koriste u 3D tiskanju	8
3) <i>Marko Racar, Ana Špehar, Davor Dolar, Krešimir Košutić</i> Primjena kompozitnih UF/NF/RO membrana za obradu i ponovnu upotrebu otpadnih voda iz pogona za termičku obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla	23
4) <i>Sanja Lučić Blagojević, Nina Stančić, Mario Šantolić, Anđela Pustak</i> Utjecaj višestijenih ugljikovih nanocjevčica na mehanička i električna svojstva polietilena	30
5) <i>Sanja Lučić Blagojević, Dina Schlosser, Mario Šantolić</i> Utjecaj višestijenih ugljikovih nanocjevčica na toplinska svojstva i postojanost polietilena	43
6) <i>Katarina Mužina, Mirna Vujnović, Mirela Leskovac</i> Utjecaj pčelinjeg voska na svojstva binarnih i ternarnih polimernih mješavina ...	55
7) <i>Matea Stanojević, Mirela Leskovac, Lucija Foglar, Anita Tarbuk</i> Hidrolitička razgradnja PCL/PLA mješavina uz prisutnost hidrofilne komponente	67
8) <i>Gabrijela Ljubek, Jelena Perić Ivanagić, Stjepan Kožuh, Marijana Kraljić Roković</i> Priprava kompozita polipirol/ugljikove nanocijevi i njegova primjena u superkondenzatorima	79
9) <i>Klaudia Paljar, Jelena Macan</i> Priprava SiO ₂ kontrolirane poroznosti za vezanje lipaze	88
10) <i>Ivan Spajić, Denis Sačer, Marijana Kraljić Roković, Zoran Mandić</i> Površinska modifikacija grafenova oksida aromatskim aminima	96
11) <i>Iva Rezić, Maja Somogyi Škoc, Ana Vrsalović Presečki, Lela Pintarić, Mirna Jovičić</i> Modeliranje biokatalitičke sinteze CaCO ₃ nanočestica	104
12) <i>Elvira Vidović, Ivana Tepeš</i> Poli(etilen-furanoat) iz biosirovina kao zamjena za PET	115
Kazalo autora / Author index	126

MEĐUPOVRŠINSKE POJAVE TEKSTILNIH SENZORA ZA *IN SITU* PRAĆENJE STANJA TEKSTILOM OJAČANIH 2D TERMOPLASTIČNIH KOMPOZITA

INTERFACE PHENOMENA OF TEXTILE SENSORS FOR *IN SITU* STRUCTURAL HEALTH MONITORING OF TEXTILE REINFORCED 2D THERMOPLASTIC COMPOSITES

Ivona Jerković¹, Ana Marija Grancarić¹, Vladan Končar²

¹Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28 a,
HR - 10000, Zagreb, Hrvatska, ivona.jerkovic@tff.hr, amgranca@tff.hr

²Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles, GEMTEX, 2 allée Louise et Victor Champier,
FR - 59056, Roubaix, Francuska, vladan.koncar@ensait.fr

Sažetak

Pametni tekstil ima značajnu ulogu u području europskog tekstila i pomaže tekstilnoj industriji u transformaciji u industrijski i tržišno konkurentnu granu. Svojstva tekstilom ojačanih termoplastičnih kompozita nisu ograničena samo karakteristikama vlakana i polimerne matrice, već su velikim dijelom važne i njihove adhezijske veze. E-staklena (GF), E-staklena/polipropilenska (GF/PP) i E-staklena/poliamidna6.6 (GF/PA6.6) filamentna pređa proizvođača *P-D FibreGlass Group* korištene su za izradu poli(3,4-etilendioksitiofen)-poli(stirensulfonat) (PEDOT:PSS) tekstilnih senzora za *in situ* praćenje stanja tekstilom ojačanih 2D termoplastičnim kompozita. Primijenjena je metoda dodirnog kuta kao jednostavna i visokoosjetljiva metoda, te važan parametar u znanosti o međupovršinama. Za mjerenje dodirnog kuta pripremljene su tablete filamentne pređe, te tanki film polimernog kompleksa PEDOT:PSS na pleksiglas površini. Slobodna površinska energija (SFE) izračunata je prema Wu teoriji. Tekstilni GF/PP senzor pokazuje najvišu SFE, $\sim 48 \text{ mJ m}^{-2}$, a niža SFE GF senzora, 37 mJ m^{-2} , može se objasniti s kvalitetnijim postupkom naslojavanja pomoću aluminijskih valjaka. SFE tekstilom ojačanih 2D termoplastičnih kompozita s ugrađenim tekstilnim sensorima pod utjecajem je procesa toplinske konsolidacije tekstilnih predoblika pri različitim uvjetima. Izračunati parametri optimalne adhezije pokazuju da sustavi *tableta*-PEDOT:PSS *vodljivi film* pružaju niske energije međupovršine, što je blizu optimalnim termodinamičkim uvjetima.

Ključne riječi: dodirni kut, slobodna površinska energija, vodljivi polimeri, tekstilni senzori, tekstilom ojačani termoplastični kompoziti

1. UVOD

Pametni tekstil ima značajnu ulogu u području europskog tekstila i pomaže tekstilnoj industriji u transformaciji u industrijski i tržišno konkurentnu granu [1]. Inteligentni tekstilni materijali pružaju mogućnost za *in situ* praćenje stanja tekstilom ojačanih termoplastičnih kompozita. Ovi materijali su izrađeni naslojavanjem tekstilne pređe, vlakna ili tkanine s nanočesticama ili vodljivim i poluvodljivim polimerima dajući im određena nova svojstva [2]. Praćenje stanja kompozitnih struktura pruža informacije o trenutnom stanju i predviđa ponašanje strukture, te pokazuje potencijal za poboljšanje sigurnosti, dizajna i smanjenja troškova životnog ciklusa kompozita. To uključuje dijagnostiku (otkrivanje promjene stanja strukture - oštećenja), prognozu (kako oštećenja utječu na primjenu strukture u budućnosti), te donošenje odluka o održavanju [3,4].

Svojstva tekstilom ojačanih termoplastičnih kompozita nisu ograničena samo karakteristikama vlakana i polimerne matrice. Velikim dijelom važne su i njihove jake adhezijske veze [5,6] koje pružaju bolja svojstva ovih kompozita [6,7]. Napuknuća matrice koja mogu nastati između vlakana

kao mikropukotine ili između slojeva kao delaminacija slojeva znatno utječu na zamor materijala i toleranciju oštećenja [7,8].

Kada neka kapljevina dodirne krutinu, površinska svojstva kapljevine i krutine određuju jakost međudjelovanja kruto-kapljevito. Slobodna površinska energija (SFE, engl. *Surface Free Energy*) materijala (krutine) zbroj je energetske doprinosa pripisanim površinskim interakcijama, nepolarnim Lifshitz-van der Waalsovima i polarnim kiselo-baznim. Standardni pristup određivanja SFE krutina temelji se na eksperimentima kvašenja. Kvašenje površine s kapljevom najčešće se opisuje dodirnim (kontaktnim) kutom kvašenja, θ , koji tvori tangenta kapi s površinom materijala. Metoda određenja kuta kvašenja (dodirnog kuta) krutina koristi se za glatke, homogene i hidrofobne površine, no u nekim slučajevima postoje ograničenja za primjenu na tekstilu. Problem određivanja SFE na heterogenim, poroznim materijalima, slabo definirane geometrije, riješio je Emil Chibowski mjerenjem kapilarnosti poroznih materijala. Stabilizacija morfologije tekstilom ojačanih kompozita rezultat je pojedinačne kompozitne komponente koja može pružiti površinsku adheziju kao refleksiju SFE komponentata [9-12]. Jedan od načina procjene interakcija na međupovršini heterogenih sustava jest poznavanje parametara adhezije [13-15]. Optimalna adhezija ostvaruje se određivanjem povoljnih uvjeta: minimalne energije međupovršine koja teži nuli, visokim termodinamičkim radom adhezije i pozitivnim koeficijentom razlijevanja.

U ovom radu, razvijeni su novi poli(3,4-etilendioksitiofen)-poli(stirensulfonat) (PEDOT:PSS) tekstilni senzori za *in situ* praćenje stanja tekstilom ojačanih 2D termoplastičnih kompozita s mogućnosti ugradnje tijekom proizvodnih faza izrade tekstilnih predoblika. PEDOT:PSS tekstilni senzori djeluju kao njihov dio i prate stanje strukture razvijenih kompozita [2]. Primijenjena je metoda dodirnog kuta kao jednostavna i visokoosjetljiva metoda, te važan parametar u znanosti o međupovršinama. Konačno, njihova SFE je izračunata prema Wu teoriji [9,16], te su određeni parametri optimalne adhezije sustava *tableta filamentne pređe-PEDOT:PSS vodljivi film* [13-15].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

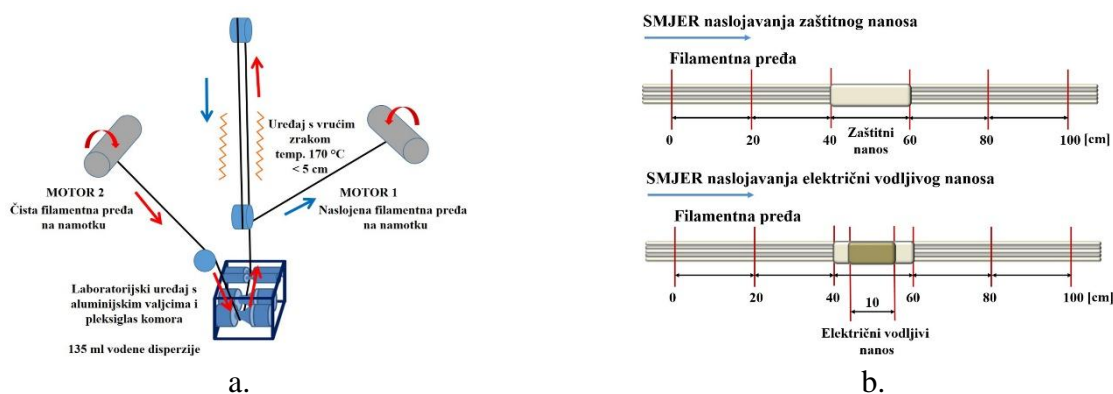
E-staklena (GF), E-staklena/polipropilenska (GF/PP) i E-staklena/poliamidna6.6 (GF/PA6.6) filamentna pređa proizvođača *P-D FibreGlass Group* korištene su za izradu PEDOT:PSS tekstilnih senzora (Tablica 1) za *in situ* praćenje stanja tekstilom ojačanih 2D termoplastičnih kompozita.

Tablica 1. Karakteristike filamentne pređe

Filamentna pređa	GF/PP		GF/PA6.6		GF
Finoća (tex)	842,13		957,00		830,84
Standardna devijacija (tex)	3,46		8,27		4,28
Promjer (mm)	0,79		0,82		0,64
Gustoća (g/cm ³)	1,68		1,80		2,60
Maseni udio (%)	71:29		65:35		100
Volumni udio (%)	46:54		45:55		100
Filament	GF	PP	GF	PA6.6	GF
Promjer (μm)	14,50	42,90	14,42	33,02	14,96
Broj (%)	88	12	80	20	100
Gustoća (g/cm ³)	2,60	0,90	2,60	1,14	2,60

U predistraživanjima određen je prag perkolacije PEDOT:PSS kompleksa mjerenjem električnog otpora razvijenih tankih filmova vodenih disperzija ovog kompleksa. Konačno, 8 % PEDOT:PSS CLEVIOS F ET/Latex Appretan 96100 disperzija miješana je na magnetnoj miješalici pri temperaturi od 50 °C do 25 % isparavanja otapala s ciljem povećanja viskoznosti i vodljivosti disperzije za izradu tekstilnih senzora. Brzina miješanja disperzije iznosi 550 rpm prvih 30 min i potom 1100 rpm u vremenu od 4 h. Naime, veličina čestica PEDOT:PSS kompleksa se smanjuje tijekom pripreme vodene disperzije sa znatnim povećanjem temperature [17]. U skladu s time se koristi niža temperatura (40 °C – 50 °C), da bi se izbjegao negativan utjecaj na veličinu čestica [18].

Tanki film dimenzija 100 mm x 10 mm x 139 μm pripremljen je nanosom 500 μL ove vodljive disperzije s mikropipetom na pleksiglas površinu [19,20]. Nakon isparavanja otapala pri sobnoj temperaturi (48 h), debljina filma određena je s optičkim profilometrom (Altisurf 500 Coltec), prosjek vrijednosti deset profila [21-24]. Laboratorijski uređaj s aluminijskim valjcima i pleksiglas komora izrađeni su za izradu tekstilnih senzora u cilju *in situ* praćenja stanja tekstilom ojačanih 2D termoplastičnih kompozita. Filamentna pređa je kontrolirana s dva motorna uređaja smještene na krajevima proizvodnog procesa [23,25]. Potrebno je odrediti točno vrijeme uvođenja filamentne pređe u pleksiglas komoru sa 135 ml vodene disperzije tijekom faza naslojavanja u vremenu od ~ 35 s, da bi se izbjegao višak vodene disperzije na aluminijskim valjcima. Brzina naslojavanja iznosi 0,2 m/min radi kasnijeg sušenja periodično naslojene pređe pri temperaturi od 170 $^{\circ}\text{C}$ s uređajem HG 2310 LCD *programmable intellitemp*TM (Steinel Professional), na udaljenosti manjoj od 5 cm (Slika 1).

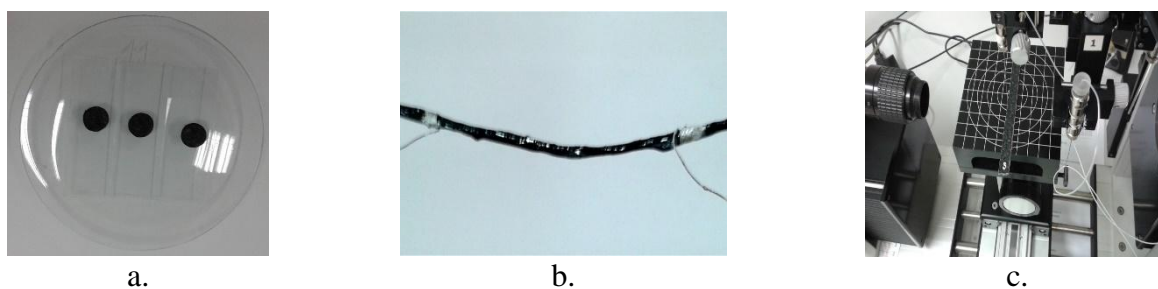


Slika 1. Shema naslojavanja filamentne pređe primjenom valjaka (*roll to roll* metoda) (a) i izrade tekstilnih senzora (b)

Tekstilni senzori (bez vodljive bakrene žice) izrađeni su novom metodom naslojavanja filamentne pređe primjenom aluminijskih valjaka s dva vodljiva nanosa, 8 % PEDOT:PSS CLEVIOS FE T/Latex Appretan 96100 disperzija, između zaštitnih slojeva, Latex Appretan 96100 disperzija, za određivanje njihovih međupovršinskih pojava. Dva tekstilna senzora (GF/PP ili GF/PA6.6 senzori) ugrađena su tijekom procesa tkanja (saten tkanje) GF/PP tekstilnog predoblika (gustoća osnove, 4 niti/cm i gustoće potke, 6 niti/cm) ili GF/PA6.6 tekstilnog predoblika (gustoća osnove, 5 niti/cm, a gustoća potke, 6 niti/cm). Tekstilni predoblici (tri sloja) s ugrađenim tekstilnim sensorima konsolidirani su u vrućoj preši (Dolouets, Francuska) tijekom 5 minuta na temperaturi od 185 $^{\circ}\text{C}$ ili 230 $^{\circ}\text{C}$, pri tlaku od 40 – 50 bara. Nakon toga uslijedilo je hlađenje na 100 $^{\circ}\text{C}$ tijekom 2 – 3 ili 3 – 4 minute za izradu GF/PP ili GF/PA6.6 tekstilom ojačanih 2D termoplastičnih kompozita s ugrađenim tekstilnim sensorima debljine ~ 1,5 mm.

2.2. Metoda ispitivanja

Za mjerenje dodirnog kuta i određivanje SFE filamentne pređe, izdvojeni su filamenti (~ 150 mg) E-stakla (GF), polipropilena (PP), poliamida6.6 (PA6.6). Tablete (Slika 2a) promjera 10 mm i debljine ~ 3 mm pripremljene su pomoću preše *Atlas Manual Hydraulic Press* (Specac).



Slika 2. Polipropilenske tablete (a), tekstilni GF/PP senzor (b), i DataPhysics OCA 20 instrument s tekstilom ojačanim 2D termoplastičnim kompozitom s ugrađenim tekstilnim sensorom (c)

Mjerenja dodirnih kutova izvedena su izravno na PEDOT:PSS vodljivom filmu, i tekstilnim sensorima (Slika 2b), dok su pripremljene epruvete tekstilom ojačanih 2D termoplastičnih kompozita s ugrađenim tekstilnim sensorima dimenzija 10 x 140 x 1,5 mm³ (Slika 2c). Dodirni kutovi mjereni su na instrumentu DataPhysics OCA 20 s tri različite kapljevine: destilirana voda, formamid i dijodometan pri temperaturi od 23 °C [9-11].

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Određivanje dodirnih kutova

Tijekom mjerenja dodirnih kutova (CA, engl. *Contact Angle*) (Tablica 2), javljaju se poteškoće pri hvatanju kapljica vode i formamida na površini GF tableta (jedna tableta za mjerenja dodirnog kuta različitim kapljevina) što potvrđuje da polarne kapljevine kvase polarnu krutinu. Dodirni kut određen dijodometanom kao nepolarnom kapljevina iznosi ~ 42°. PP tablete pokazuju hidrofobnost za sve kapljevine koje se koriste, a dodirni kut PA6.6 tablete određen s dijodometanom iznosi 0° i ima značajnu ulogu u SFE izračunu PA6.6, što potvrđuje da kapljevine visoke napetosti površine (voda, formamid) ne kvase krutine niže SFE.

GF/PP tableta pokazuje slične dodirne kutove korištenjem polarnih kapljevina, a u ovom radu nije bilo moguće uhvatiti kapi dijodometana na površini ove tablete. U slučaju GF/PA6.6 tablete, dodirni kut određen je samo kapljicom destilirane vode.

Tablica 2. Dodirni kut (°) tableta, vodljivog filma, tekstilnih senzora i kompozita

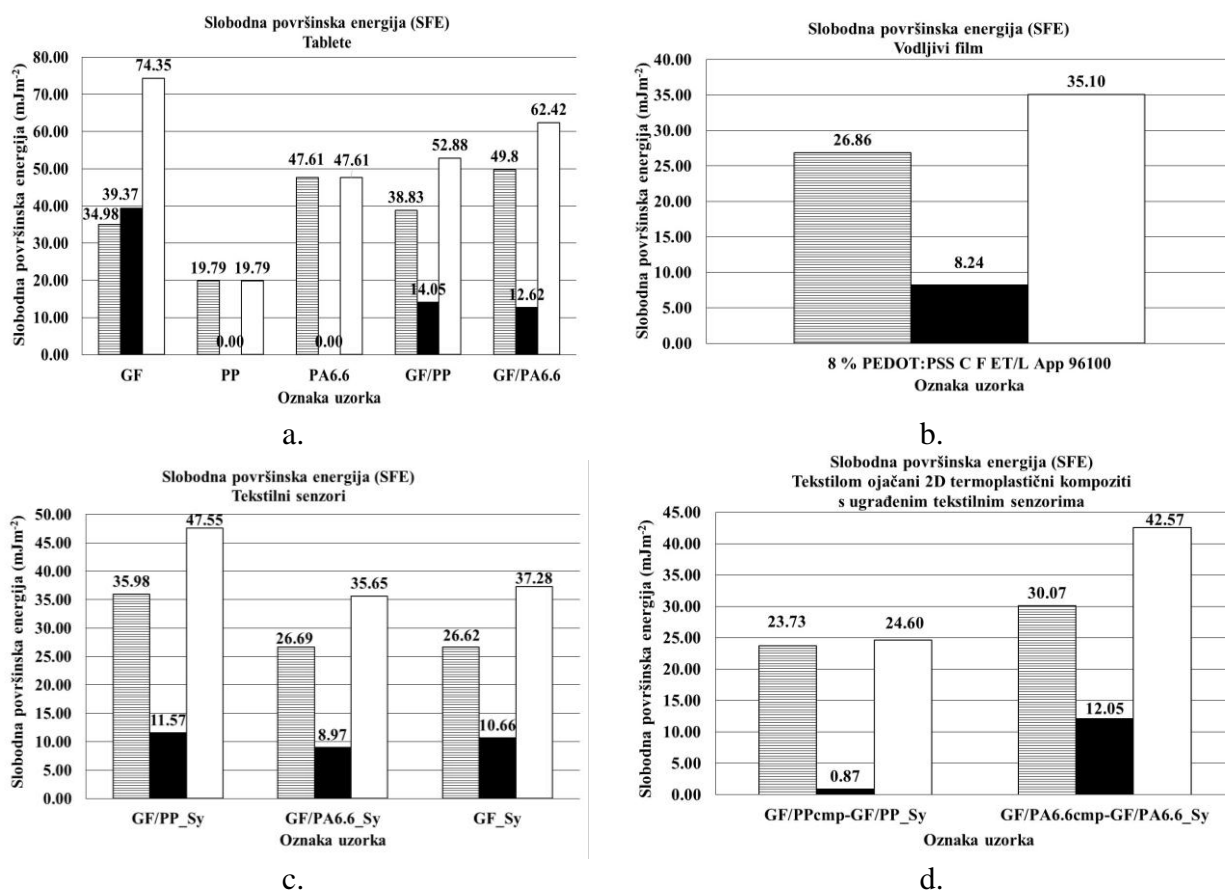
Uzorak	Oznaka uzorka	Kapljevina	Dodirni kut, CA (°)	Standardna devijacija (±)
Tableta	GF	Destilirana voda	0,0	-
		Formamid	0,0	-
		Dijodometan	41,7	-
	PP	Destilirana voda	145,0	2,2
		Formamid	92,2	0,8
		Dijodometan	86,6	0,8
	PA6.6	Destilirana voda	100,2	1,6
		Formamid	94,3	2,0
		Dijodometan	0,0	-
	GF/PP	Destilirana voda	56,7	1,4
		Formamid	61,0	0,7
		Dijodometan	0,0	-
GF/PA6.6	Destilirana voda	66,2	1,7	
	Formamid	0,0	-	
	Dijodometan	0,0	-	
Vodljivi film	8 % PEDOT:PSS CLEVIOS F ET/ Latex App 96100	Destilirana voda	78,6	0,8
		Formamid	77,7	0,8
		Dijodometan	56,8	0,8
Tekstilni senzor	GF/PP_Sy	Destilirana voda	63,0	1,2
		Formamid	60,8	2,0
		Dijodometan	32,5	1,3
	GF/PA6.6_Sy	Destilirana voda	74,7	0,9
		Formamid	76,6	1,2
		Dijodometan	55,7	0,9
	GF_Sy	Destilirana voda	81,9	0,9
		Formamid	54,6	1,6
		Dijodometan	59,2	1,4
Tekstilom ojačani 2D termoplastični kompozit s ugrađenim tekstilnim sensorom	GF/PPcmp-GF/PP_Sy	Destilirana voda	107,5	3,0
		Formamid	90,2	0,7
		Dijodometan	71,7	1,1
	GF/PA6.6cmp-GF/PA6.6_Sy	Destilirana voda	67,9	1,5
		Formamid	66,4	1,4
		Dijodometan	47,8	1,7

8 % PEDOT:PSS CLEVIOS F ET/Latex Appretan 96100 tanki film pokazuje neznatno veću hidrofobnost na polarna otapala (kapljevine), vodu ($78,6^\circ$) i formamid ($77,7^\circ$), dodirni kut određen s dijodometanom je manji ($56,8^\circ$).

Razvijeni tekstilni senzori hidrofilniji su nego tekstilom ojačani 2D termoplastični kompoziti s ugrađenim tekstilnim sensorima. Maseni udio GF/PP (71:29) i GF/PA6.6 (65:35) filamentne pređe i različiti broj nanosa (zaštitnih i vodljivih) važni su čimbenici pri analizi dodirnih kutova i konačno izračunu SFE. Naime, udio E-staklenih filamenata [6] ima ključnu ulogu u rezultatima dodirnih kutova. Dodirni kutovi određeni s dijodometanom su niži nego s polarnim kapljevina, vodom i formamidom.

3.2. Određivanje slobodne površinske energije

Nakon određivanja dodirnih kutova s dvije polarne i jedne nepolarne kapljevine, moguće je odrediti SFE filamentne pređe u obliku tableta, vodljivog filma, tekstilnih senzora i tekstilom ojačanih 2D termoplastičnih kompozita s ugrađenim tekstilnim sensorima (Slika 3). SFE je izračunata prema Wu teoriji. Disperzna komponenta ima glavnu ulogu u ukupnom izračunu SFE većine uzoraka, za razliku od E-stakla gdje polarna komponenta ima znatniji utjecaj. U slučaju tekstilnih senzora, najvišu SFE pokazuje GF/PP senzor, $\sim 48 \text{ mJ m}^{-2}$. Niža SFE, 37 mJ m^{-2} , GF senzora nego što je očekivano može se objasniti s kvalitetnijim postupkom naslojavanja pomoću aluminijskih valjaka, te boljom adhezijom pređe i nanosa. SFE tekstilom ojačanih 2D termoplastičnih kompozita s ugrađenim tekstilnim sensorima pod utjecajem je ponajviše polimera PP ili PA6.6 radi procesa toplinske konsolidacije tekstilnih predoblika pri različitim uvjetima.



Slika 3. Slobodna površinska energija tableta (a), vodljivog filma (b), tekstilnih senzora (c) i tekstilom ojačanih 2D termoplastičnih kompozita s ugrađenim tekstilnim sensorima (d): \square ukupna slobodna površinska energija (γ_s^{TOT}); \square disperzna komponenta (γ_s^{LW}); \blacksquare polarna komponenta (γ_s^{AB})

Izračunati parametri optimalne adhezije [13-15] pokazuju da sustavi *tableta*-PEDOT:PSS *vodljivi film* pružaju niske energije međupovršine (Tablica 3), što je blizu optimalnim termodinamičkim uvjetima kada je energija međupovršine minimalna i teži nuli.

Tablica 3. Adhezijski parametri na međupovršini (mJ m^{-2}) *tableta-vodljivi film*

Oznaka uzorka	Slobodna energija međupovršine (mJ m^{-2})	Termodinamički rad adhezije (mJ m^{-2})	Koeficijent razlijevanja (mJ m^{-2})
GF-8 % PEDOT:PSS C F ET/L App 96100	21,42	88,03	17,83
GF/PP-8 % PEDOT:PSS C F ET/L App 96100	3,70	84,28	14,08
GF/PA6.6-8 % PEDOT:PSS C F ET/L App 96100	7,78	89,74	19,54

U realnim sustavima razvijenih tekstilom ojačanih 2D termoplastičnih kompozita, važno je naglasiti i utjecaj prvog zaštitnog sloja akrilnih estera (sintetski lateks) tekstilnih senzora i njegova interakcija s PP i/ili PA6.6 polimerom pri konsolidaciji tekstilnih predoblika u vrućoj preši pri uvjetima ranije opisanim.

4. ZAKLJUČAK

Razvijeni tekstilni senzori hidrofilniji su u usporedbi s tekstilom ojačanim 2D termoplastičnim kompozitima s ugrađenim tekstilnim sensorima. Maseni udio filamentne pređe i broj nanosa treba uzeti u obzir za njihovu SFE analizu. Zaštitni i vodljivi sloj povećavaju hidrofobnost i smanjuju SFE filamentne pređe. GF/PP senzori pokazuju najvišu SFE. SFE tekstilom ojačanih 2D termoplastičnih kompozita s ugrađenim tekstilnim sensorima pod utjecajem je procesa toplinske konsolidacije tekstilnih predoblika pri različitim uvjetima. Sustavi GF, GF/PP i GF/PA6.6 *tableta*-PEDOT:PSS *vodljivi film* blizu su optimalnim termodinamičkim uvjetima.

Zahvala

Autori zahvaljuju Europskoj komisiji na financijskoj potpori projektu MAPICC 3D, iz poziva FP7-NMP-2010-3,4-1: *One-shot Manufacturing on large scale of 3D up graded panels and stiffeners for lightweight thermoplastic textile composite structures*.

5. LITERATURA

- [1] L. Van Langenhove, M. L. Rambausek, The Future of Smart Textiles According to System, 12th Autex World Textile Conference, Zadar, Croatia, 13-15 June, 2012, 61–68.
- [2] S. Nauman, I. Cristian, F. Boussu, et al., Piezoresistive, Wireless, and Electrical Sensors for On-Line Structural Health Monitoring of Composites, in K. Iniewski (ed.), Smart Sensors for Industrial Applications, Piezoresistive, Wireless, and Electrical Sensors, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2013, 455–470.
- [3] S. Nauman, I. Cristian, V. Koncar, Sensors, 11 (2011) 9478–9498.
- [4] C. J. Lissenden, J. L. Rose, Structural Health Monitoring of Composite Laminates Through Ultrasonic Guided Wave Beam Forming, NATO Applied Vehicle Technology Symposium on Military Platform Ensured Availability, RTO-MP-AVT-157, Montreal, Canada, 13-16 October, 2008, P1-1-14.
- [5] J. L. Thomason, C. C. Kao, J. Ure, et al., J. Mater. Sci., 49 (2014) 153–162.
- [6] E. Mäder, S. L. Gao, R. Plonka, et al., Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 3140–3150.
- [7] N. G. Karsli, A. Aytac, Materials & Design 32 (2011) 4069–4073.
- [8] M. M. B. Hasan, Ch. Cherif, A. Matthes, Compos. Sci. Technol. 72 (2012) 1214–1221.
- [9] A. M. Grancarić, A. Tarbuk, E. Chibowski, Tekstil 57 (2008) 29–39.
- [10] A. M. Grancarić, A. Tarbuk, I. Jerković, et al., Surface Free Energy of Multilayered Weft-Knitted Fabrics and Related Composite Plates, CompositeWeek@Leuven (TexComp-11), Leuven, Belgium, 16-20 September, 2013, TexComp-11-1-TexComp-11-8.

- [11] A. M. Grancarić, J. V. Risicato, I. Jerković, et al., Interface Phenomena of PP/Glass Braided Structures, 13th International Izmir Textile and Apparel Symposium, Izmir, Turkey, 2-5 April, 2014, 31–36.
- [12] N. Hameed, S. P. Thomas, R. Abraham, et al., , eXPRESS Polym. Lett. 1 (2007) 345–355.
- [13] V. Kovačević, Površine i međupovršine, koloidni sustavi, Formulacijsko inženjerstvo, Kemijsko inženjerstvo (KI), Predavanje, Akad. god. 2013./2014.
- [14] D. Vrsaljko, M. Leskovic, S. Lučić Blagojević, et al., Polym. Eng. Sci. 48 (2008) 1931–1938.
- [15] V. Kovačević, D. Vrsaljko, M. Leskovic, i sur., Polimeri 29 (2008) 88–95.
- [16] S. Wu, J. Adhes. 5 (1973) 39 – 55.
- [17] B. Friedel, T. J. K. Brenner, C. R. McNeill, et al., Org. Electron. 12 (2011) 1736–1745.
- [18] S. Xiong, L. Zhang, X. Lu, Polym. Bull. 70 (2013) 237–247.
- [19] F. Gentile, N. Coppedè, G. Tarabella, Biomed Res. Int. 2014 (2014), Article ID 302694, 1–10.
- [20] N. Trifigny, F. Kelly, C. Cochrane, et al., Sensors 13 (2013) 10749–10764.
- [21] E. R. Arakelova, A. M. Khachatryan, K. E. Avjyan, et al., J. Contemp. Phys. 46 (2011) 293–299.
- [22] C. Cochrane, M. Lewandowski, V. Koncar, Sensors 10 (2010) 8291–8303.
- [23] I. Jerković, C. Dufour, X. Legrand, et al., E-Glass/Polypropylene Sensor Yarns Developed by Roll to Roll Coating Procedure. 5th ITMC International Conference, Casablanca & Marrakesh, Morocco, 4-6 November, 2015, 68–74.
- [24] M. Eslamian, J. E. Newton, Coatings 4 (2014) 85–97.
- [25] A. M. Grancarić, I. Jerković, C. Dufour, et al., Glass/Polypropylene Sensor Yarns Integration During Weaving of 2D Structure, 8th Central European Conference on Fiber-Grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles, Zagreb, Croatia, 16-18 September, 2015, 73–78.

MODIFIKACIJA MEHANIČKIH SVOJTAVA MATERIJALA KOJI SE KORISTE U 3D TISKANJU

MODIFICATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF MATERIALS USED FOR 3D PRINTING

Vedrana Lovinčić¹, Zana Hajdari Gretić², Domagoj Vrsaljko²

¹EURCO d.d., H. V. Hrvatinića 87, 32100 Vinkovci, Hrvatska, vedrana.lovincic@eurco.hr

²Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, zhajdari@fkit.hr, dvrsal@fkit.hr

Sažetak

Akrilonitril butadien stiren (ABS) i polilaktid (PLA) dva su najčešće korištena polimera za 3D tisak proizvoda metodom taložnog srašćivanja (FDM, eng. *Fused Deposition Modeling*). PLA je termoplastičan, biorazgradiv polimer, a s obzirom da je biološkog podrijetla predstavlja zamjenu plastičnim materijalima petrokemijskog podrijetla za određene namjene. ABS je također termoplastični polimer, petrokemijskog je podrijetla, velike udarne žilavosti. Oba polimera mogu se miješati sa standardnim poliolefinima, poput polietilena niske gustoće (PE-LD) i polietilena visoke gustoće (PE-HD) te se na taj način dobivaju nemješljive polimerne mješavine različitih morfologija i mehaničkih svojstava.

U svrhu istraživanja pripremljene su mješavine PLA/PE-LD i PLA/PE-HD te ABS/PE-LD i ABS/PE-HD u različitim omjerima. Polimernim mješavinama ispitana su mehanička, toplinska i morfološka svojstva te se pokazalo da je dodatkom polietilena moguće značajno modificirati mehanička svojstva materijala koji se koriste u 3D tiskanju.

Ključne riječi: polimerne mješavine, 3D tisak, toplinska svojstva, mehanička svojstva, morfologija

1. UVOD

Superhidrofobnost površine lotosovog cvijeta (lat. *Nelumbo nucifera*) inspiracija je mnogim istraživanjima s ciljem razvoja tehnološki važnih materijala [1-4]. Upravo je superhidrofobnost površine važno svojstvo i u mikroreaktorima u kojima protok u mikrokanalima ovisi o interakcijama molekula sa čvrstom površinom. Stoga je ovo istraživanje provedeno u cilju razvoja novih materijala za izradu mikroreaktora uzimajući u obzir svojstva važna za mikroreaktore (superhidrofobnost), ali i danas sve dostupniju i opće prihvaćenu tehnologiju izrade proizvoda aditivnom proizvodnjom poznatijom pod nazivom 3D tisak.

Za istraživanje su odabrana dva najčešće korištena polimera za 3D tisak proizvoda metodom taložnog srašćivanja (FDM, eng. *Fused Deposition Modeling*) i to polilaktid (PLA) i akrilonitril butadien stiren (ABS) [5].

PLA je biorazgradljivi termoplastični alifatski poliester koji se proizvodi iz obnovljivih izvora [6]. Predstavlja zamjenu za plastične materijale petrokemijskog podrijetla u različitim primjenama poput proizvodnje papira, vlakana, filmova, ambalaže i sl. [7]. Glavni nedostatak PLA je njegova lomljivost (krtoš) pri sobnoj temperaturi te se PLA obično miješa sa standardnim poliolefinima kako bi svojstva polimerne mješavine zadovoljila uvjete primjene[8].

ABS je termoplastični polimer petrokemijskog podrijetla, velike udarne žilavosti. Lako se strojno obrađuje i kemijski lijepi za slične plastične polimere. Veliku primjenu nalazi u automobilskoj industriji za izradu unutarnjih plastičnih dijelova automobila te industriji električnih i elektroničkih uređaja za proizvodnju kućišta uređaja [9].

U cilju dobivanja polimernih mješavina drugačijih svojstava (različitih morfologija i mehaničkih svojstava) u odnosu na čiste polimere, pripremljene su polimerne mješavine PLA i ABS-a s polietilenom niske gustoće (PE-LD) i polietilenom visoke gustoće (PE-HD).

Svojstva polimernih mješavina mogu se modificirati u širokom rasponu svojstava potrebnih za određenu primjenu u ovisnosti o sastavu mješavine, stupnju mješljivosti i kompatibilnosti komponenata mješavine [10].

Za potrebe istraživanja pripremljene su mješavine PLA/PE-LD i PLA/PE-HD te ABS/PE-LD i ABS/PE-HD u različitim omjerima te su ispitana mehanička, toplinska i morfološka svojstva. Prethodna istraživanja pokazala su da se tehnikom selektivnog jetkanja induktivno spregnutom plazmom (ICP, eng. *inductively coupled plasma*) najbolji rezultati povećanja hidrofobnosti površine dobivaju za dvokomponentne polimerne mješavine masenog omjera polimera 90/10 [11] te je u ovom istraživanju naglasak i stavljen na polimerne mješavine omjera polimera 90/10. Ovaj rad obuhvatio je isključivo karakterizaciju polimernih mješavina u cilju utvrđivanja mogućnosti modifikacije mehaničkih svojstava materijala koji se koriste u 3D tiskanju, dok mogućnost povećanja hidrofobnosti površine ovih polimernih mješavina tek ostaje za ispitati.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za provedbu eksperimentalnog dijela istraživanja korišteni su sljedeći polimeri:

PLA trgovačkog naziva Ingeo™ 4043D, proizvođača Nature Works LLC, SAD.

ABS trgovačkog naziva Magnum™ 3504, proizvođača Trinseo Europe GmbH, Nizozemska

PE-HD trgovačkog naziva Polyethylene, proizvođača Dow Europe GmbH, Švicarska

PE-LD trgovačkog naziva Low density polyethylene resins, proizvođača Dow Europe GmbH, Švicarska.

2.2. Priprema polimernih mješavina

Polimerne mješavine PLA/PE-LD, PLA/PE-HD, ABS/PE-LD i ABS/PE-HD pripremljene su mehaničkim miješanjem na dva načina: u ekstruderu i u gnjetilici.

Miješanjem u ekstruderu pripremljene su polimerne mješavine u masenim omjerima kako je navedeno u tablici 1. Uzorci PLA/PE-LD i PLA/PE-HD pripremljeni su pri temperaturi od 160 °C. Uzorci ABS/PE-LD i ABS/PE-HD s udjelom ABS-a manjim od 80 % pripremljeni pri 160 °C, a uzorci s udjelom ABS-a 80 % i većim udjelima pripremljeni su pri 180 °C. Svi uzorci su pripremljeni pri brzini od 50 o/min. Za pripremu polimernih mješavina korišten je dvopužni ekstruder proizvođača Rondol. Po izlasku iz ekstrudera polimerne mješavine, kao i čisti polimeri, ohlađeni su i izrezani u granule na rezalici.

Tablica 1. Omjeri polimera u polimernim mješavinama

Polimer	Udio polimera, mas. %							
	0	10	20	50	80	90	95	100
PLA	0	10	20	50	80	90	95	100
PE-LD	100	90	80	50	20	10	5	0
PLA	0	10	20	50	80	90	95	100
PE-HD	100	90	80	50	20	10	5	0
ABS	0	10	20	50	80	90	95	100
PE-LD	100	90	80	50	20	10	5	0
ABS	0	10	20	50	80	90	95	100
PE-HD	100	90	80	50	20	10	5	0

Miješanjem u gnjetilici pripravljene su sve polimerne mješavine (PLA/PE-LD, PLA/PE-HD, ABS/PE-LD i ABS/PE-HD) u omjeru 90/10. Za pripremu uzoraka korištena je gnjetilica proizvođača Brabender. Svaka mješavina pripravljena je pri brzinama miješanja od 45 o/min i 60 o/min, uz miješanje 10 minuta. Svaka priprema provedena je pri 170 °C. Nakon vađenja iz gnjetilice, uzorci su škarama ručno rezani na sitnije komadiće.

Kako bi se dobila ispitna tijela debljine 1 mm za mehanička i toplinska ispitivanja, pripravljene polimerne mješavine prešane su na hidrauličkoj preši Fontune pri 190 °C. Uzorci su prethodno podvrgnuti predgrijavanju 3 minute na 190 °C, potom su prešani 5 minuta tlakom od 12 MPa. Hlađenje do sobne temperature u trajanju od cca 1 min. provedeno je pod prešom Dake, pri tlaku od 6 MPa.

2.3. Karakterizacija svojstava

Svim pripremljenim uzorcima ispitana su mehanička i toplinska svojstva te morfologija.

2.3.1. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva čistih polimera i polimernih mješavina određena su rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici. Ispitivanje je provedeno na mehaničkoj kidalici Zwick 1445 pri brzinama istezanja od 10 mm/min i 50 mm/min te razmaku čeljusti od 50 mm i 30 mm. Uzorci s udjelom PLA i ABS-a od 20% i manjim udjelima istezani su pri brzini istezanja od 50 mm/min i s razmakom čeljusti 30 mm, dok su svi ostali uzorci istezani brzinom 10 mm/min i razmakom čeljusti od 50 mm.

Za potrebe provođenja rasteznog ispitivanja uzorci su izrezani u oblik epruvete širine 1 cm te u oblik vesla. Ukupna duljina vesla iznosila je 80 mm od čega je duljina vrata iznosila 30 mm, dok je širina vesla iznosila 15 mm, a širina vrata 10 mm. Tijekom ispitivanja bilježena je ovisnost naprezanja o istezanju do trenutka pucanja epruvete. Rasteznim ispitivanjem dobivene su vrijednosti prekidnog naprezanja σ_B (MPa), prekidnog istezanja ε_B (%), vlačne čvrstoće σ_M (MPa), istezanja kod vlačne čvrstoće ε_M (%), Youngovog modula E (MPa) te rada loma W (Nm).

2.3.2. Toplinska svojstva

Toplinska svojstva čistih polimera i polimernih mješavina određena su razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Ispitivanje je provedeno na uređaju Mettler Toledo DSC 823e u inertoj struji dušika (protoka 50 ml/min). Provedena su dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja u intervalu od 20 °C do 200 °C pri brzini temperaturne promjene 10 °C/min. Vrijeme izotermne stabilizacije na početnoj i konačnoj temperaturi iznosilo je 3 minute. Prvi ciklus zagrijavanja i hlađenja proveden je u svrhu „brisanja“ toplinske povijesti uzorka koja postoji zbog naprezanja i prerade polimera te su podatci o toplinskim svojstvima čistih polimera i polimernih mješavina dobiveni iz termograma drugog ciklusa.

Analizom termograma dobiveni su podatci o temperaturi staklastog prijelaza (T_g), temperaturama kristalizacije (T_c) i hladne kristalizacije (T_{cc}) te temperaturi taljenja (T_m). Određene su i entalpije kristalizacije (ΔH_c), hladne kristalizacije (ΔH_{cc}) i taljenja (ΔH_m).

2.3.3. Morfološka svojstva

Morfologija polimernih mješavina praćena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Za čiste uzorke te uzorke PLA/PE-LD 90/10, PLA/PE-HD 90/10, ABS/PE-LD 90/10 i ABS/PE-HD 90/10 snimljene su SEM mikrografije površina na mjestu loma uzorka nakon mehaničkih ispitivanja. Ispitivanje je provedeno na pretražnom elektronskom mikroskopu VEGA 3 SEM proizvođača Tescan. U svrhu povećanja električne vodljivosti uzoraka uzorci su prije ispitivanja napareni zlatom.

3.REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Mehanička svojstva

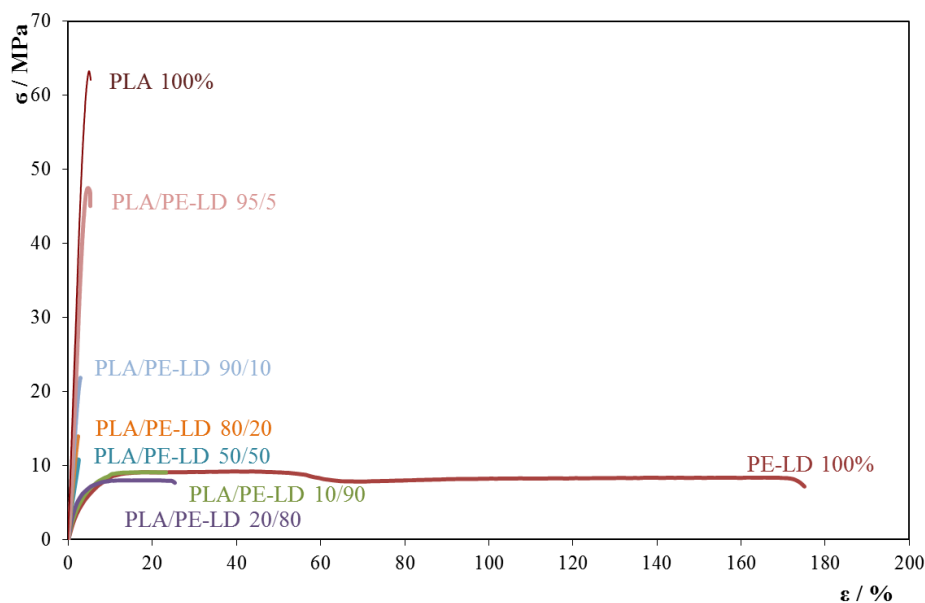
Rezultati mehaničkih ispitivanja uzoraka pripremljenih miješanjem u ekstruderu, a određenih rasteznim ispitivanjem na kidalici dani su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati mehaničkih ispitivanja uzoraka pripremljenih miješanjem u ekstruderu

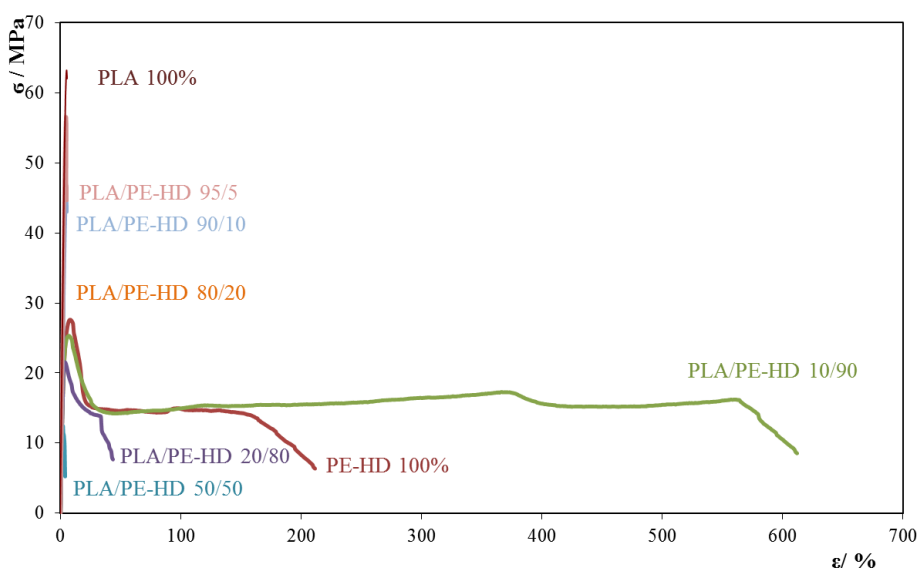
Oznaka uzorka	σ_M , N/mm ²	ε_M , %	σ_B , N/mm ²	ε_B , %	E , N/mm ²	W , Nm
PLA/PE-LD 0/100	9,4 ± 0,1	41,4 ± 1,8	6,7 ± 1,5	206,0 ± 57,4	261,1 ± 7,9	4,72 ± 1,43
PLA/PE-LD 10/90	7,5 ± 2,2	14,2 ± 1,9	3,6 ± 1,0	25,3 ± 17,3	367,2 ± 53,1	0,46 ± 0,42
PLA/PE-LD 20/80	6,2 ± 4,8	16,4 ± 4,6	3,4 ± 2,5	25,8 ± 6,4	411,5 ± 39,1	0,51 ± 0,21
PLA/PE-LD 50/50	12,2 ± 1,0	0,6 ± 0,8	4,7 ± 4,3	0,8 ± 1,2	703,7 ± 69,8	0,09 ± 0,01
PLA/PE-LD 80/20	28,2 ± 2,9	3,5 ± 0,3	25,4 ± 5,7	4,0 ± 0,5	1.011,0 ± 121,6	0,33 ± 0,09
PLA/PE-LD 90/10	38,9 ± 3,3	3,8 ± 0,5	33,8 ± 10,8	4,8 ± 0,8	1.171,1 ± 169,0	0,56 ± 0,16
PLA/PE-LD 95/5	46,6 ± 1,9	4,2 ± 0,3	45,2 ± 1,0	4,8 ± 0,5	1.151,4 ± 141,7	0,63 ± 0,10
PLA/PE-LD 100/0	57,0 ± 9,5	4,4 ± 0,9	53,6 ± 8,5	5,0 ± 1,3	1.321,8 ± 167,6	0,79 ± 0,33
PLA/PE-HD 0/100	17,5 ± 4,2	21,5 ± 4,7	7,1 ± 1,6	184,6 ± 103,3	1.209,4 ± 90,2	6,54 ± 3,33
PLA/PE-HD 10/90	18,7 ± 2,6	374,7 ± 357,3	7,8 ± 1,1	624,5 ± 185,6	1.082,2 ± 214,5	24,48 ± 9,41
PLA/PE-HD 20/80	17,2 ± 1,5	11,2 ± 3,1	7,7 ± 1,6	52,1 ± 16,9	1.066,0 ± 155,6	1,81 ± 0,46
PLA/PE-HD 50/50	11,1 ± 4,1	2,5 ± 1,8	4,9 ± 1,2	4,0 ± 1,7	941,0 ± 95,8	0,15 ± 0,06
PLA/PE-HD 80/20	30,8 ± 3,0	2,8 ± 0,4	30,6 ± 2,8	2,8 ± 0,5	1.157,5 ± 44,6	0,21 ± 0,07
PLA/PE-HD 90/10	46,1 ± 1,6	4,2 ± 0,1	43,7 ± 0,8	4,6 ± 0,5	1.135,7 ± 80,2	0,58 ± 0,11
PLA/PE-HD 95/5	55,5 ± 3,0	4,8 ± 0,1	54,4 ± 2,4	5,1 ± 0,2	1.153,3 ± 97,3	0,74 ± 0,07
PLA/PE-LD 100/0	57,0 ± 9,5	4,4 ± 0,9	53,6 ± 8,5	5,0 ± 1,3	1.321,8 ± 167,6	0,79 ± 0,33
ABS/PE-LD 0/100	9,4 ± 0,1	41,4 ± 1,8	6,7 ± 1,5	206,0 ± 57,4	261,1 ± 7,9	4,72 ± 1,43
ABS/PE-LD 10/90	9,8 ± 1,6	211,5 ± 168,8	8,4 ± 3,3	232,6 ± 150,1	290,5 ± 6,2	5,56 ± 3,90
ABS/PE-LD 20/80	0,3 ± 0,0	25,6 ± 14,0	0,2 ± 0,0	35,6 ± 12,3	13,6 ± 3,3	0,61 ± 0,17
ABS/PE-LD 50/50	7,9 ± 0,9	3,1 ± 0,4	3,3 ± 0,4	4,2 ± 0,4	463,9 ± 69,7	0,10 ± 0,02
ABS/PE-LD 80/20	14,8 ± 2,0	2,5 ± 0,3	12,7 ± 3,4	2,5 ± 0,3	682,3 ± 28,5	0,09 ± 0,03
ABS/PE-LD 90/10	21,1 ± 2,6	3,4 ± 0,7	20,8 ± 2,3	3,5 ± 0,9	740,4 ± 48,5	0,21 ± 0,10
ABS/PE-LD 95/5	25,5 ± 14,1	4,7 ± 1,2	22,0 ± 12,7	5,8 ± 0,7	1.201,4 ± 681,6	0,59 ± 0,10
ABS/PE-LD 100/0	35,4 ± 2,0	7,5 ± 0,2	30,7 ± 5,8	35,0 ± 15,3	1.029,6 ± 152,2	5,41 ± 2,83
ABS/PE-HD 0/100	17,5 ± 4,2	21,5 ± 4,7	7,1 ± 1,6	184,6 ± 103,3	1.209,4 ± 90,2	6,54 ± 3,33
ABS/PE-HD 10/90	0,1 ± 0,0	23,8 ± 1,1	0,1 ± 0,0	29,0 ± 7,1	36,1 ± 4,1	0,89 ± 0,09
ABS/PE-HD 20/80	0,6 ± 0,3	7,5 ± 3,8	0,5 ± 0,3	11,4 ± 7,8	35,9 ± 4,8	0,38 ± 0,10
ABS/PE-HD 50/50	13,4 ± 0,6	9,1 ± 2,3	12,1 ± 0,3	10,2 ± 2,3	690,6 ± 94,8	0,50 ± 0,12
ABS/PE-HD 80/20	20,3 ± 2,5	3,0 ± 0,4	15,3 ± 7,1	3,2 ± 0,2	772,6 ± 94,4	0,17 ± 0,03
ABS/PE-HD 90/10	30,6 ± 0,8	4,4 ± 0,1	29,0 ± 2,3	5,0 ± 0,4	872,4 ± 78,8	0,43 ± 0,05
ABS/PE-HD 95/5	33,5 ± 0,6	4,6 ± 0,1	27,9 ± 5,1	5,0 ± 0,2	822,0 ± 38,6	0,47 ± 0,04
ABS/PE-LD 100/0	35,4 ± 2,0	7,5 ± 0,2	30,7 ± 5,8	35,0 ± 15,3	1.029,6 ± 152,2	5,41 ± 2,83

Rezultati mjerenja potvrdili su da su vlačne čvrstoće čistog PLA ($\sigma_M = 57,0$ MPa) i čistog ABS-a ($\sigma_M = 35,4$ MPa) veće u odnosu na vlačne čvrstoće čistih PE-LD-a ($\sigma_M = 9,4$ MPa) i PE-HD-a ($\sigma_M = 17,5$ MPa). Isto tako, pokazalo se da dodatak PE-LD-a i PE-HD-a u PLA i u ABS smanjuje vrijednosti mehaničkih svojstava te su vlačna čvrstoća, prekidna čvrstoća, modul elastičnosti i rad loma polimernih mješavina načelno niži u odnosu na čisti PLA i ABS. Smanjenje je više izraženo dodatkom PE-LD-a u odnosu na dodatak PE-HD-a.

Na slikama 1 i 2 dani su grafički prikazi ovisnosti naprežanja o istezanju za PLA i polimerne mješavine s PE-LD-om i PE-HD-om pripremljene u ekstruderu. Slike 3 i 4 prikazuju ovisnosti naprežanja o istezanju za ABS i polimerne mješavine s PE-LD-om i PE-HD-om pripremljene u ekstruderu.

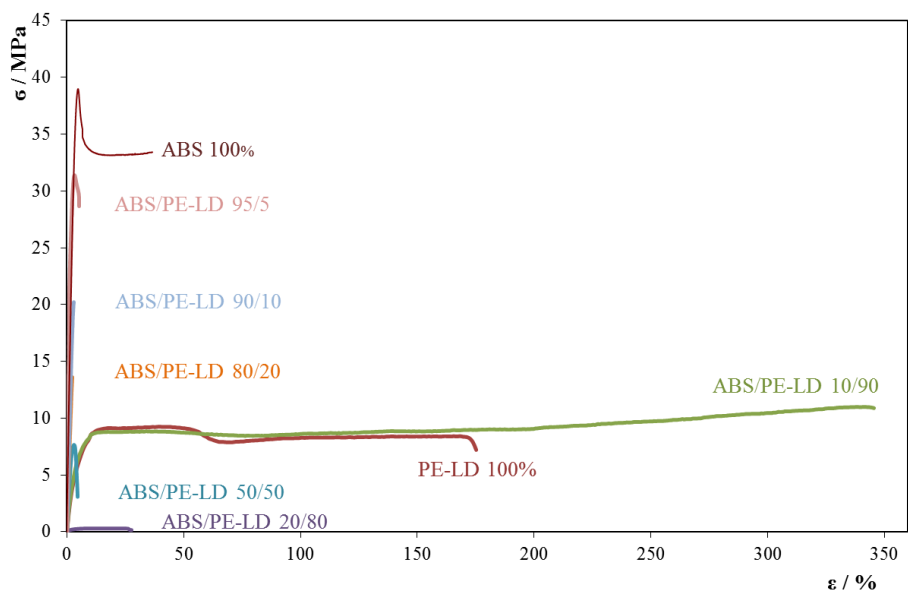


Slika 1. Grafički prikazi ovisnosti napreznja o istezanju za PLA i polimerne mješavine s PE-LD-om pripremljene u ekstruderu

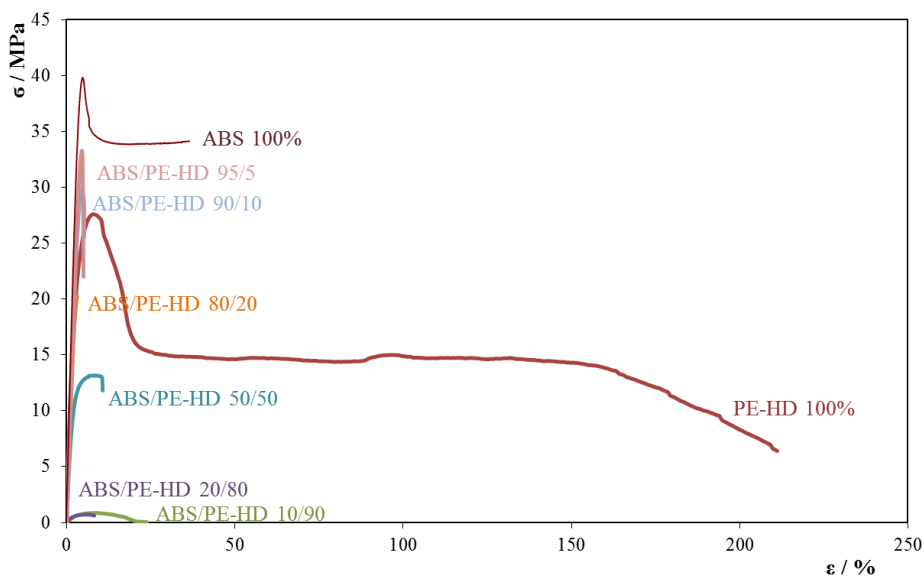


Slika 2. Grafički prikazi ovisnosti napreznja o istezanju za PLA i polimerne mješavine s PE-HD-om pripremljene u ekstruderu

PLA je kruti i kruti polimer koji ima veliku vrijednost vlačne i prekidne čvrstoće te modula elastičnosti, a malu vrijednost prekidnog istezanja. Za razliku od PLA, polietilen (PE) ()je žilav materijal kojeg karakteriziraju veliko prekidno istezanje i velika vrijednost rada loma te ima malu vrijednost prekidne čvrstoće i manju vrijednost modula elastičnosti. Dodatkom PE-a (i PE-LD-a i PE-HD-a) u PLA dobivaju se polimerne mješavine različitih mehaničkih svojstava za koje se može reći da su kruti materijali, iako se uočava povećanje žilavosti s udjelom PE od 80 % i kod većih udjela. Kod svih polimernih mješavina dobiveno je smanjenje vrijednosti vlačne i prekidne čvrstoće te prekidnog istezanja u odnosu na čisti PLA. Smanjenje je posebno izraženo kod mješavina PLA/PE-LD, što je u skladu s očekivanjima (PE-LD ima manju vrijednost prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja u odnosu na PE-HD).



Slika 3. Grafički prikazi ovisnosti napreznja o istezanju za ABS i polimerne mješavine s PE-LD-om pripremljene u ekstruderu



Slika 4. Grafički prikazi ovisnosti napreznja o istezanju za ABS i polimerne mješavine s PE-HD-om pripremljene u ekstruderu

Za razliku od PLA, ABS je tvrd i žilav polimer kojem su vrijednosti vlačne i prekidne čvrstoće velike, no niže u odnosu na PLA, a prekidno istezanje značajno veće u odnosu na PLA. Ipak, iako ga karakterizira velika tvrdoća i žilavost, vrijednost prekidnog istezanja za ABS je značajno niža nego kod žilavog PE. Dodatkom i PE-LD-a i PE-HD-a u ABS dobivaju se polimerne mješavine različitih mehaničkih svojstava te se načelno može zaključiti da se žilavost polimernih mješavina povećava s udjelom PE od 50 % i pri većim udjelima. I ovdje je kod svih polimernih mješavina

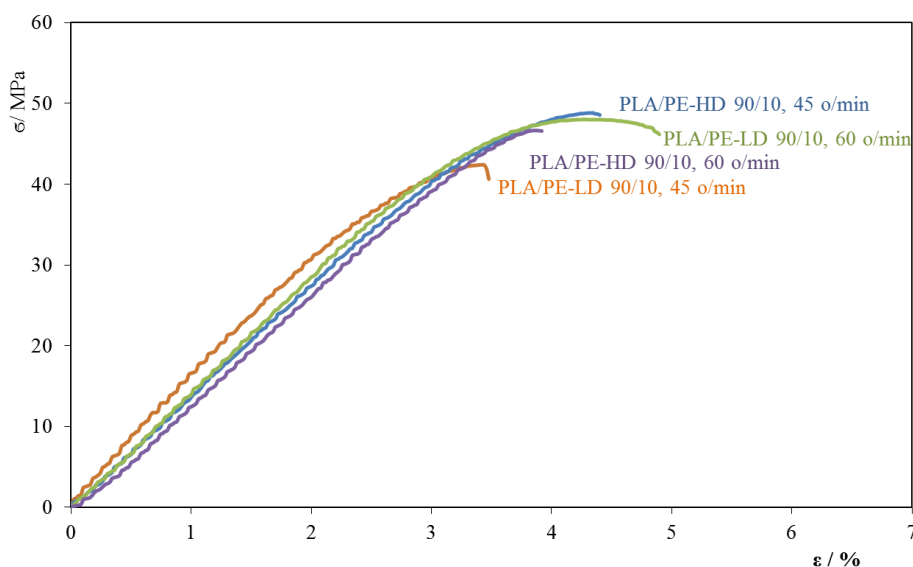
dobiveno smanjenje vrijednosti vlačne i prekidne čvrstoće te prekidnog istezanja u odnosu na čisti ABS.

Neobičnu ovisnost naprezanja o istezanju pokazali su uzorci ABS/PE-LD 20/80, ABS/PE-HD 20/80 i ABS/PE-HD 10/90 te je daljnjim istraživanjima potrebno utvrditi radi li se o nekonzistentnim mješavinama.

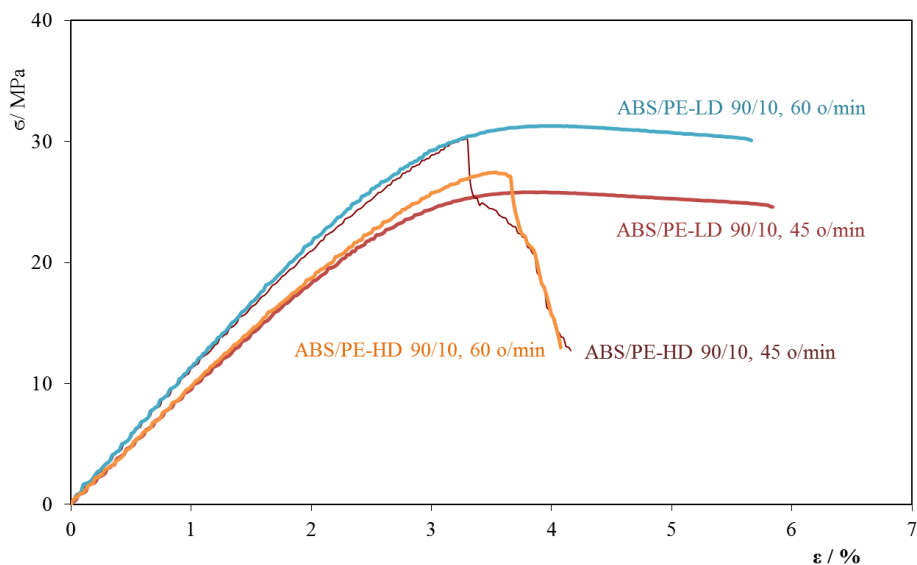
Rezultati mehaničkih ispitivanja uzoraka pripremljenih miješanjem u gnjetilici, a određeni rasteznim ispitivanjem na kidalici dani su u tablici 3. Grafički prikazi ovisnosti naprezanja o istezanju za polimerne mješavine pripremljene u gnjetilici prikazani su na slikama 5 i 6.

Tablica 3. Rezultati mehaničkih svojstava uzoraka pripremljenih miješanjem u gnjetilici

Oznaka uzorka	σ_M , N/mm ²	ε_M , %	σ_B , N/mm ²	ε_B , %	E , N/mm ²	W , Nm
priprema pri 45 o/min						
PLA/PE-LD 90/10	40,3 ± 2,2	3,1 ± 0,5	38,1 ± 3,6	3,3 ± 0,6	2.124,3 ± 1495,9	0,39 ± 0,06
PLA/PE-HD 90/10	49,1 ± 3,0	4,2 ± 0,4	48,4 ± 2,6	4,3 ± 0,5	1.141,7 ± 55,8	0,55 ± 0,1
ABS/PE-LD 90/10	27,1 ± 1,1	4,5 ± 1,3	26,3 ± 1,2	5,6 ± 1,7	911,3 ± 33,4	0,50 ± 0,21
ABS/PE-HD 90/10	27,8 ± 4,0	3,5 ± 0,7	21,0 ± 6,4	4,3 ± 1,3	883,2 ± 54,5	0,34 ± 0,16
priprema pri 60 o/min						
PLA/PE-LD 90/10	46,7 ± 2,2	4,2 ± 0,2	44,9 ± 2,4	5,0 ± 0,5	1.280,3 ± 91,1	0,67 ± 0,1
PLA/PE-HD 90/10	47,6 ± 1,9	3,7 ± 0,2	47,5 ± 1,9	3,8 ± 0,2	1.263,3 ± 279,0	0,43 ± 0,03
ABS/PE-LD 90/10	22,6 ± 14,9	5,2 ± 1,6	21,7 ± 14,3	6,3 ± 1,6	1.040,5 ± 97,0	0,65 ± 0,21
ABS/PE-HD 90/10	27,8 ± 2,8	4,1 ± 1,6	23,4 ± 6,1	4,8 ± 2,2	982,7 ± 68,7	0,41 ± 0,27

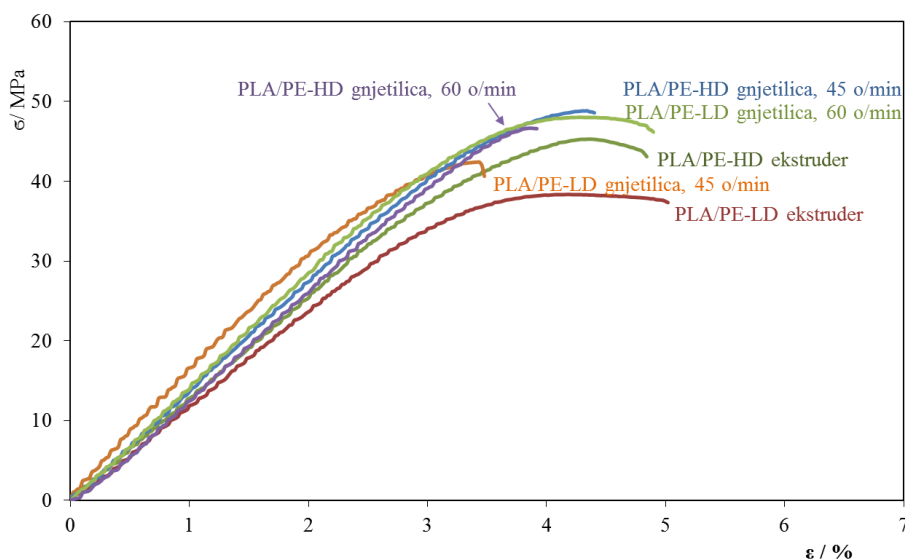


Slika 5. Grafički prikazi ovisnosti naprezanja o istezanju za polimerne mješavine s PLA omjera 90/10 pripremljene u gnjetilici

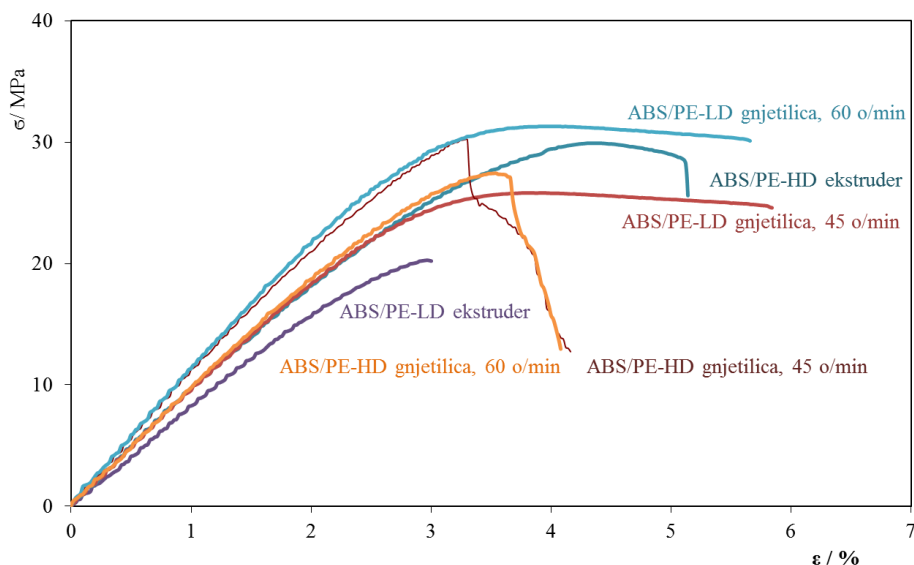


Slika 6. Grafički prikazi ovisnosti napreznaja o istežanju za polimerne mješavine s ABS-om omjera 90/10 pripravljene u gnjetilici

Uočava se da kod pripreme polimernih mješavina s PLA u gnjetilici povećanje brzine miješanja dovodi do povećanja prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja. S druge strane, kod polimernih mješavina s ABS-om povećanje brzine miješanja dovodi do smanjenja prekidne čvrstoće, ali nema utjecaja na vrijednost prekidnog istežanja.



Slika 7. Grafički prikazi ovisnosti napreznaja o istežanju za polimerne mješavine s PLA omjera 90/10 pripravljene u ekstruderu i u gnjetilici



Slika 8. Grafički prikazi ovisnosti napreznja o istežanju za polimerne mješavine s ABS-om omjera 90/10 pripremljene u ekstruderu i u gnjetilici

Usporede li se mehanička svojstva polimernih mješavina s udjelom polimera 90/10 prema načinu pripreme (ekstruzija i gnjetenje), zaključuje se i da način pripreme utječe na vrijednosti vlačne čvrstoće i prekidnog napreznja te vlačnog istežanja (slike 7 i 8)

3.2. Toplinska svojstva

Toplinska svojstva određena su za čiste polimere i polimerne mješavine s udjelom polimera 90/10. Iz dobivenih krivulja drugog ciklusa zagrijavanja određena su toplinska svojstva uzoraka:

- temperature staklastog prijelaza (T_g),
- temperature hladne kristalizacije definirane ekstrapoliranom početnom temperaturom kristalizacije (T_{eic}) i temperaturom u maksimumu (T_{cc}),
- temperature taljenja (T_m) te
- odgovarajuće entalpije (ΔH_{cc} i ΔH_m).

U tablici 4 dane su toplinske karakteristike čistih polimera i polimernih mješavina dobivene DSC mjerenjem. Stupanj kristalnosti za polimerne mješavine s PLA izračunat je na osnovi entalpije taljenja, prema formuli [12]:

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_{f,S}}{\Delta H_{f,PLA} \cdot (1-w)} \right] \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdje je:

$\Delta H_{f,S}$ – entalpija taljenja dobivena mjerenjem, u ovom slučaju podatak u tablici 4 upisan kao

$\Delta H_{m,PLA}$

$\Delta H_{f,PLA}$ – entalpija taljenja 100% kristalnog PLA, koja iznosi $93,6 \text{ Jg}^{-1}$ [12]

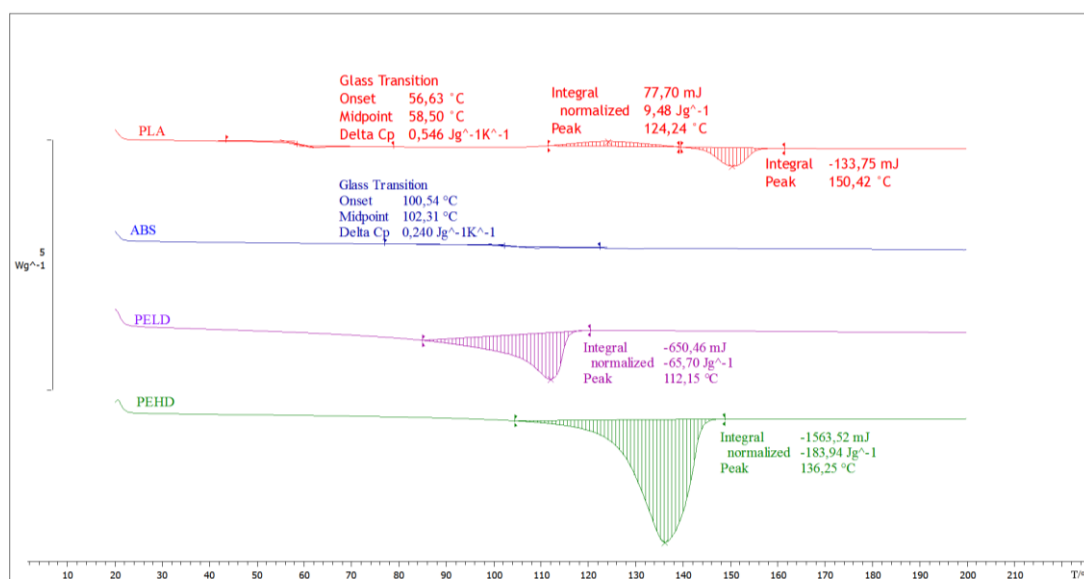
w – maseni udio ostalih polimera u polimernoj mješavini (PE-LD, PE-HD)

$(1-w)$ – udio PLA u uzorku

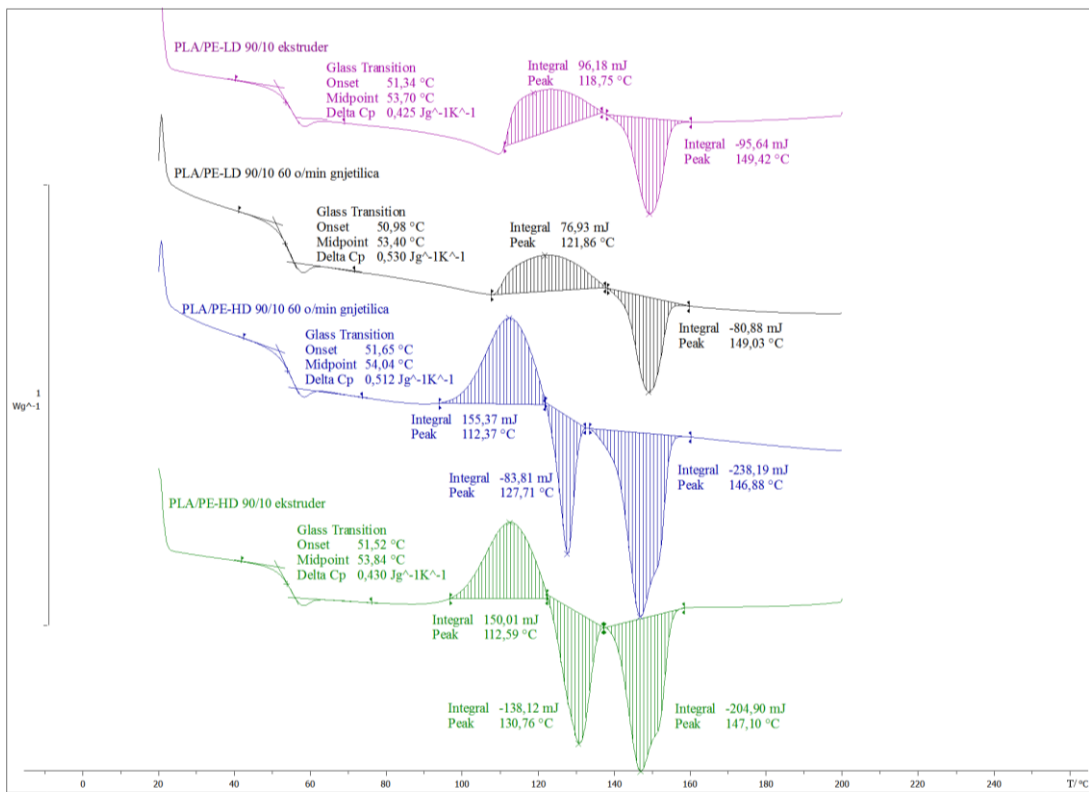
Tablica 4. Toplinske karakteristike čistih polimera i polimernih mješavina

Oznaka uzorka	T_g , °C	T_{cc} , °C	ΔH_{cc} , Jg ⁻¹	T_{mPLA} , °C	ΔH_{mPLA} , Jg ⁻¹	T_{mABS} , °C	ΔH_{mABS} , Jg ⁻¹	T_{mPE} , °C	ΔH_{mPE} , Jg ⁻¹	X_c , %
PLA	58,5	124,2	9,5	150,4	16,3	-	-	-	-	17,4
ABS	102,3	-	-	-	-	-	-	-	-	
PE-LD	-	-	-	-	-	-	-	112,2	65,7	
PE-HD	-	-	-	-	-	-	-	136,3	183,9	
PLA/PE-LD 90/10 ekstruder	53,7	118,8	10,6	149,4	10,5	-	-	-	-	12,5
PLA/PE-LD 90/10 gnjetilica 60 o/min	53,4	121,9	9,6	149,0	10,1	-	-	-	-	12,0
PLA/PE-HD 90/10 ekstruder	53,8	112,6	14,4	147,1	19,7	-	-	130,8	13,3	23,4
PLA/PE-HD 90/10 gnjetilica 60 o/min	54,0	112,4	16,0	146,9	24,6	-	-	127,7	8,6	29,2
ABS/PE-LD 90/10 ekstruder	-	-	-	-	-	-	-	110,2	6,4	
ABS/PE-LD 90/10 gnjetilica 60 o/min	-	-	-	-	-	-	-	111,0	6,8	
ABS/PE-HD 90/10 ekstruder	103,8	-	-	-	-	-	-	131,1	10,9	
ABS/PE-HD 90/10 gnjetilica 60 o/min	99,1	-	-	-	-	-	-	132,2	14,9	

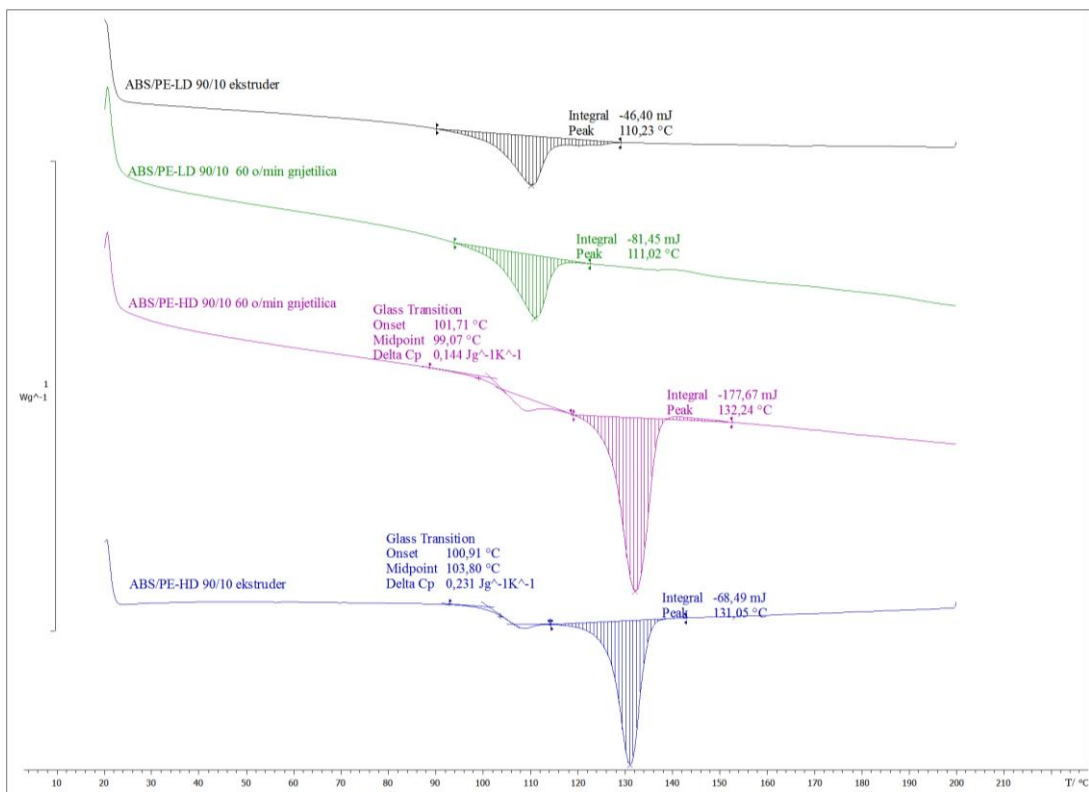
Na slici 9 prikazane su krivulje drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja (DSC termogrami) čistih polimera, a slike 10 i 11 prikazuju DSC termograme polimernih mješavina. DSC analiza podrazumijeva praćenje promjene toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi te se iz dobivenih termograma određuju promjene nastale u polimeru tijekom različitih toplinskih režima. Prva promjena predstavlja staklište (T_g) koje je detaljnije analizirano na slikama 12 i 13. Nastavkom zagrijavanja povećava se gibanje makromolekula polimera koje se prestrukturiraju uz oslobađanje energije. Ova egzotermna promjena na termogramu predstavlja proces hladne kristalizacije iz koje se određuje temperatura kristalizacije (T_{cc}). Daljnjim zagrijavanjem postiže se temperatura taljenja, polimer apsorbira toplinu te se molekule počinju slobodno gibati. Ova promjena se na termogramu prikazuje kao endotermni prijelaz, a u vrhu endoternog pika očitava se temperatura taljenja (T_m). Tako je na slici 9 iz termograma za čisti PLA dobiveno staklište na 58,5 °C, uočava se jedan prijelaz hladne kristalizacije s vrhom pri 124,2 °C te se vidi i prijelaz taljenja s talištem u 150,4 °C. Kod ABS se uočava samo staklasti prijelaz sa staklištem u 102,3 °C. Na termogramima čistog PE-LD-a i PE-HD-a dobiven je prijelaz vezan za taljenje s talištem. T_m na 112,2 °C (PELD) i 136,3 °C (PEHD). Na isti način, iz termograma na slikama 10 i 11 dobivene su vrijednosti i za polimerne mješavine.



Slika 9. DSC termogrami drugog ciklusa zagrijavanja čistih polimera

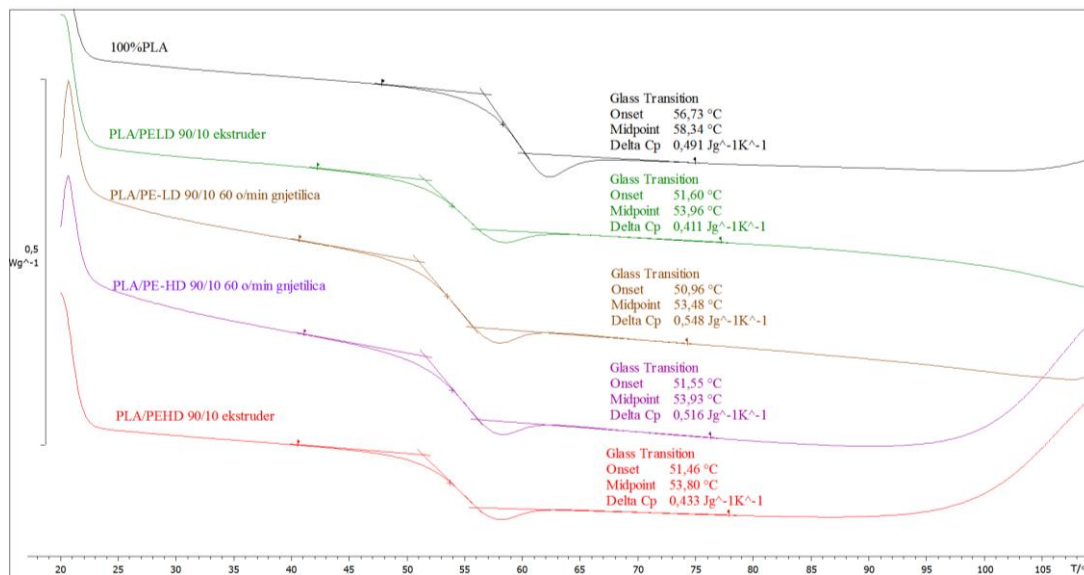


Slika 10. DSC termogram drugog zagrijavanja za mješavine PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10

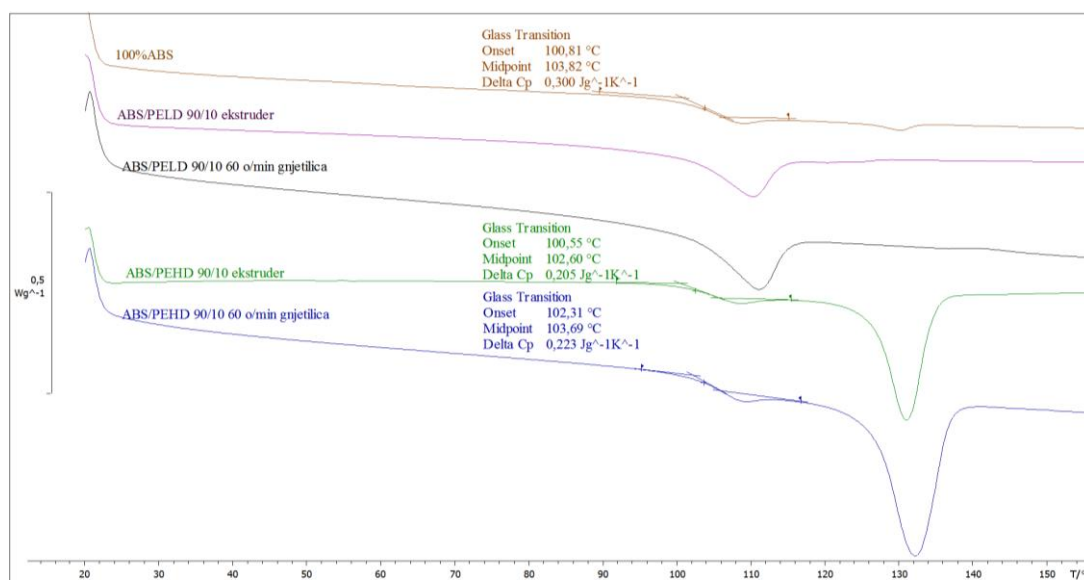


Slika 11. DSC termogram drugog zagrijavanja za mješavine ABS/PE-LD 90/10 i ABS/PE-HD 90/10

Na slikama 8 i 9 prikazani su DSC termogrami iz kojih su određena staklišta polimera i polimernih mješavina. Na osnovi staklišta određuje se mješljivost komponenata u polimernoj mješavini te pomak i približavanje staklišta pojedinih komponenata u polimernoj mješavini ukazuje na porast mješljivosti. Potpuno mješljivi polimeri imaju jedno staklište, koje ne odgovara staklištu niti jedne komponente [13]. S obzirom da se staklasti prijelaz događa u određenom temperaturnom intervalu kao staklište je uzeta temperatura na polovici udaljenosti dviju ekstrapoliranih baznih linija.



Slika 12. Određivanje staklišta iz DSC termograma drugog ciklusa zagrijavanja za PLA, PLA/PE-LD 90/10 i PLA/PE-HD 90/10



Slika 13. Određivanje staklišta iz DSC termograma drugog ciklusa zagrijavanja za ABS, ABS/PE-LD 90/10 i ABS/PE-HD 90/10

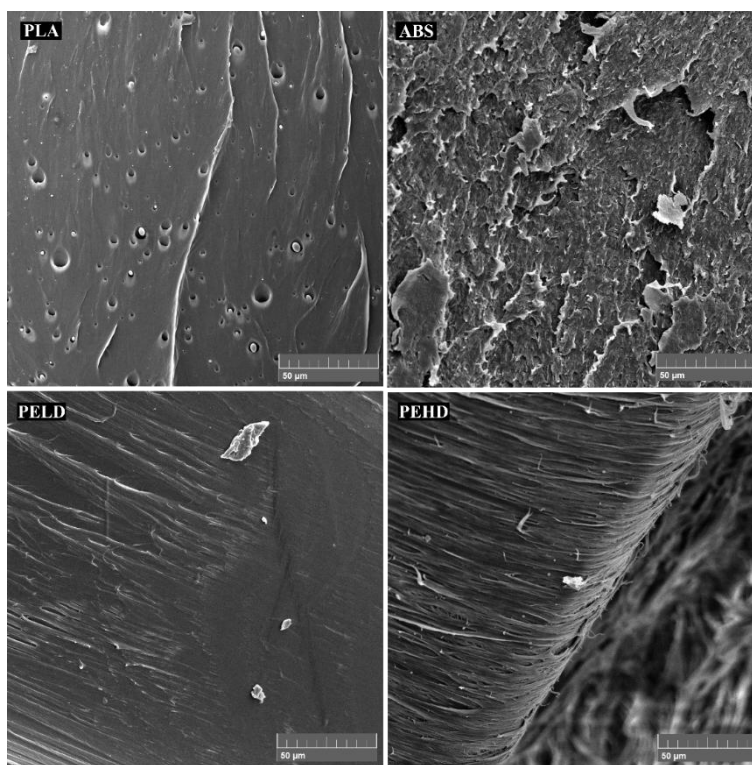
Mjerenjima je određeno da staklište čistog PLA iznosi 58,3 °C, čistog ABS iznosi 103,8 °C dok staklišta PE-LD-a i PE-HD-a nisu određena jer su izvan mjernog područja uređaja. Teorijske vrijednosti staklišta PE-LD-a i PE-HD-a iznose oko -90 °C (PE-LD) i -110 °C (PEHD).

Za sve polimerne mješavine PLA/PE s udjelom komponenti 90/10 pokazalo se da imaju staklište blizu vrijednosti staklišta PLA te se zaključuje da polimer PLA nije mješljiv s PE-LD-om, odnosno PE-HD-om u omjeru 90/10.

Kod polimerne mješavine ABS/PE-LD 90/10 staklište nije dobiveno na DSC termogramu, budući da se u temperaturnom području u kojem dolazi do staklastog prijelaza ABS-a odvija se i proces taljenja PE-LD-a (slika 12) te staklasti prijelaz polimerne mješavine ABS/PE-LD 90/10 nije moguće detektirati. S obzirom da se niti u jednom drugom temperaturnom području ne vidi staklasti prijelaz, zaključuje se da nije došlo do pomaka staklišta što ukazuje na nemješljivost polimera ABS i PE-LD u omjeru 90/10. Termogram dobiven za polimernu mješavinu ABS/PE-HD 90/10 ima staklište blizu vrijednosti staklišta čistog ABS što ukazuje na nemješljivost polimera ABS i PE-HD.

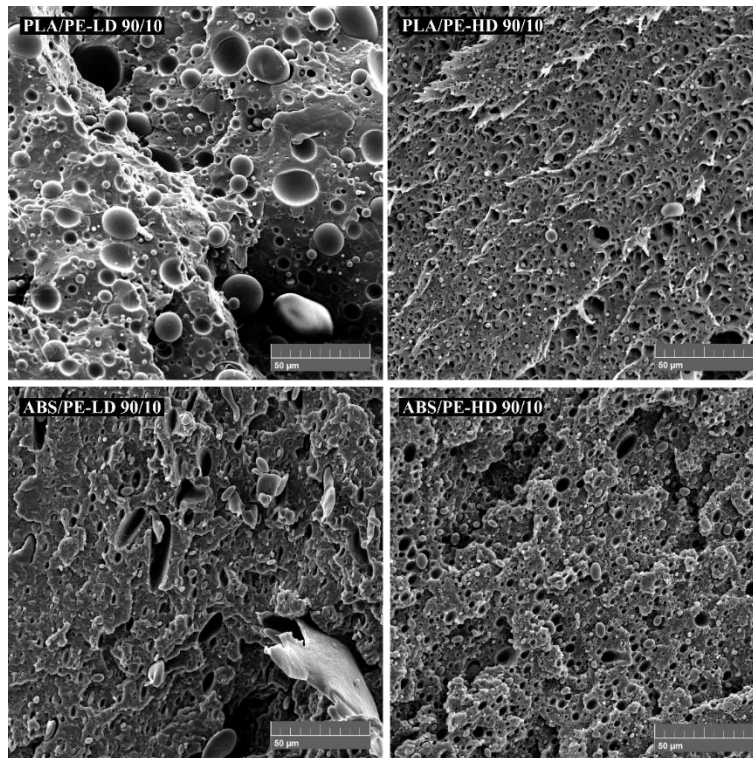
3.3. Morfologija

Svim čistim polimerima i polimernim mješavinama omjera komponenti 90/10 pripremljenih ekstrudiranjem ispitana je morfologija na površini loma uzoraka. SEM mikrografije čistih polimera prikazane su na slici 14, a polimernih mješavina su na slici 15.



Slika 14. SEM mikrografije čistih polimera „obrađenih“ u ekstruderu

Kod svih čistih uzoraka pokazuje se jednolična morfologija površine. Manja neočekivana odstupanja od jednoličnosti površine (kod PE-LD-a i PE-HD-a) mogu biti uzrokovana nečistoćama koje su se tijekom pripreme uzoraka pojavile. Nečistoće na površini PLA ukazuju na moguće prisustvo PE-HD-a ili PE-LD-a u uzorku, što bi mogla biti posljedica pripreme uzorka u ekstruderu i njihovog unosa sa stjenki ekstrudera.



Slika 15. SEM mikrografije polimernih mješavina pripremljenih u ekstruderu

Na temelju morfologije polimernih mješavina s omjerom komponenata 90/10, može se zaključiti da mješavine nisu mješljive zbog nejednolike raspodjele faza. U svim slučajevima domena PE-LD ili PE-HD raspoređena je u matrici PLA ili ABS. SEM mikrografije pokazale su da PE-HD ima pravilnije domene, užu raspodjelu veličina domena te homogeniju strukturu i u matrici PLA i u matrici ABS u odnosu PE-LD.

4. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je utvrditi mogućnosti modifikacije mehaničkih svojstava materijala koji se koriste u 3D tiskanju te su polimernim mješavinama PLA/PE-LD, PLA/PE-HD, ABS/PE-LD i ABS/PE-HD ispitana mehanička, toplinska i morfološka svojstva. Pokazalo se da dodatak PE-LD i PE-HD u PLA i u ABS smanjuje vrijednosti mehaničkih svojstava te su vlačna čvrstoća, prekidno naprezanje, modul elastičnosti i rad loma polimernih mješavina načelno niži u odnosu na čisti PLA i ABS. Smanjenje je više izraženo dodatkom PE-LD-a u odnosu na dodatak PE-HD-a.

Dodatkom PE-a u PLA dobivaju se polimerne mješavine za koje se može reći da su kruti materijali, iako se povećanje žilavosti postiže s dodatkom PE-a od 80 % i više. Dodatkom PE-a u ABS dobivaju se polimerne mješavine za koje se može zaključiti da su žilave, a žilavost se dodatno povećava kod mješavina s udjelom PE-a od 50 % i većim udjelima.

Ispitivanjem toplinskih i mehaničkih svojstava polimernih mješavina s udjelom polimera 90/10 pokazalo se da se radi o nemješljivim polimerima u kojima je domena PE raspoređena u matrici PLA ili ABS.

ZAHVALA

Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2014-09-3154.



5. LITERATURA

- [1] X. M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007)1350–1368
- [2] K. H. Kale, S. Palaskar, *Text. Res. J* 81 (2010) 608–620
- [3] S. H. Kim, J-H Kim, B-K Kang, H. S. Uhm, *Langmuir* 21 (2005)12213–12217
- [4] F. Palumbo, R. Di Mundo, D. Cappelluti, R. D'Agostino, *Plasma Process. Polym.* 8 (2011) 118–126
- [5] "The Free Beginner's Guide", www.3dprintingindustry.com, 3D Printing Industry, (pristupljeno 10.09.2016.)
- [6] https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid (pristupljeno 10.09.2016.)
- [7] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1841–1846
- [8] J. W. Park, S. S. Im, *Polymer* 44 (2003) 4341–4354
- [9] <http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/engineering-plastics/> (pristupljeno 11.11.2016.)
- [10] Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
- [11] D. Vrsaljko, I. Grčić, C. Guyon, G. Schelcher, M. Tatoulian, *Plasma Process. Polym.*, 2016, DOI: 10.1002/ppap.201500218
- [12] W. S. Chow, S. K. Lok, *J. Therm. Anal. Calorim.* 95 (2009) 627–632
- [13] C. del Rio, M.C. Ojeda, J. L. Acosta, *Eur. Polym. J.* 36 (2000) 1687–1695

PRIMJENA KOMPOZITNIH UF/NF/RO MEMBRANA ZA OBRADU I PONOVNUPOTREBU OTPADNIH VODA IZ POGONA ZA TERMIČKUPROIZVODU NUSPROIZVODA ŽIVOTINJSKOG PODRIJETLA

APPLICATION OF COMPOSITE UF/NF/RO MEMBRANES FOR TREATMENT AND REUSE OF RENDERING PLANT WASTEWATER

Marko Racar¹, Ana Špehar², Davor Dolar¹, Krešimir Košutić¹

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb,
mracar@fkit.hr, dolar@fkit.hr, kkosutic@fkit.hr

² Agroproteinka, Strojarska cesta 11, 10361 Sesvetski Kraljevec, ana@agroproteinka.hr

Sažetak

Postrojenja za termičku obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla koriste znatne količine vode za pranje i održavanje higijenskih uvjeta unutar samog postrojenja. Time nastaje otpadna voda opterećena mikroorganizmima, organskim tvarima i povećanim sadržajem soli. Obrada takve otpadne vode uobičajeno se provodi primjenom konvencionalnih procesa, a u kombinaciji s membranskim procesima, koji omogućavaju učinkovito uklanjanje zaostalih mikroorganizama, suspendiranih čestica i mutnoće, uz smanjenje sadržaja organskih tvari, soli i nutrijenata, moguća je i njezina ponovna upotreba.

U ovom radu ispitane su tri ultrafiltracijske (UF) (MW, GM i CQ), dvije nanofiltracijske (NF) (NF270 i NF90) i jedna reverzno osmotska (RO) (XLE) membrana u dvostupanjskom procesu obrade sekundarnog efluenta nastalog primarnom obradom otpadne vode u sekvencionalnom šaržnom reaktoru (SBR). U prvom stupnju korištene su UF, a u drugom stupnju NF i RO membrane. Separacijska učinkovitost praćena je mjerenjem ključnih parametara struje permeata (električne provodnosti, mutnoće, pH i sadržaja ugljika) u svim koracima procesa. Mjerena je promjena fluksa uslijed blokiranja membrana te su ispitane mogućnosti povrata fluksa čišćenjem membrana. Na temelju separacijske sposobnosti, permeabilnosti i povrata fluksa nakon čišćenja, odabrane su najprikladnije membrane za pojedine stupnjeve, membrana MW za prvi stupanj, a XLE za drugi stupanj obrade.

Ključne riječi: Obrada i ponovna upotreba otpadnih voda, ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza

1. UVOD

Intenzivna proizvodnja mesa pridodaje sve veću važnost obradi voda u postrojenjima za termičku obradu nusproizvoda životinjskog podrijetla [1] gdje se troše velike količine vode. Nastala otpadna voda opterećena je mikroorganizmima, organskim tvarima i povećanim sadržajem soli [2]. Ponovna upotreba otpadne vode predstavlja rješenje tog problema, smanjujući potrošnju vode i volumen nastale otpadne vode. Međutim, ona iziskuje prethodnu temeljitu obradu radi smanjenja rizika za ljude i okoliš.

Tlačni membranski procesi omogućavaju postizanje visoke kakvoće permeata i često se primjenjuju u obradi otpadnih voda različitog podrijetla [3-5]. Oni su posebno značajni jer smanjuju negativni utjecaj na okoliš, rasterećuju prirodne vodonosnike, a omogućuju i novčane uštede i u područjima s periodičnim sušnim razdobljima. U tlačne membranske procese spadaju mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO). Granična molekulska masa komponente (eng. *molecular weight cut off*, MWCO) je jedan od kriterija prepoznavanja potencijalne membranske učinkovitosti uklanjanja različitih tvari. MF membrane s najvećim porama omogućavaju uklanjanje koloida i suspendiranih čestica, UF uklanja mikroorganizme i makromolekule, NF uklanja viruse, veće organske molekule te divalentne soli, dok RO membrane

uklanjaju monovalentne soli te manje organske molekule. Mikrofiltracijske i UF membrane najčešće su izrađene od polisulfona, celuloznog acetata, celuloznog nitrata i sl., dok je kemija selektivnog sloja kompozitnih NF i RO membrana poliamidnog karaktera, a potporne slojeve čine polisulfon i poliester. U tlačnim procesima dolazi do blokiranja membrana uzrokovanog organskim tvarima u efluentu (OTef) [6-8]. Blokiranje membrana drastično mijenja membranska svojstva (fluks i selektivnost) čime se povećavaju troškovi obrade i skraćuje radni vijek membrana [9]. Blokiranje je moguće kontrolirati različitim strategijama čišćenja čime se povećava učinkovitost procesa.

Čišćenje membrana može biti fizikalno (hidrauličko čišćenje, čišćenje ultrazvukom, zračno raspršivanje i povratna permeacija s CO₂), ili kemijsko (*in situ* i *ex situ*) [9, 10]. Blokiranje uzrokovano OTEf-om često nije moguće ukloniti fizikalnim čišćenjem, posebice kod tankih kompozitnih membrana, već je neophodna primjena kemijskih sredstava [11-13]. Od kemijskih sredstava za čišćenje, alkalna sredstva prikladna su za uklanjanje organskih i bioloških tvari poput bjelancevina i polisaharida tako što ih hidroliziraju, degradiraju i destabiliziraju [10]. Za uklanjanje anorganskih soli najčešće se primjenjuju kiselna sredstva [10]. Dakle, kombinacija alkalnih i kiselih kemijskih sredstava za čišćenje omogućuje uklanjanje većine tvari koje izazivaju blokiranje membrana.

U ovom radu provedena je završna obrada sekundarnog efluenta (dobiven obradom otpadne vode sekvencionalnim šaržnim reaktorom) otpadne vode postrojenja za termičku obradu životinjskih nusprodukata kroz dva stupnja. Prvi stupanj obrade sekundarnog efluenta proveden je ultrafiltracijom, dok drugi stupanj uključuje NF i RO. Zbog blokiranja membrana s OTEf-om, provedeno je i naknadno čišćenje pomoću demineralizirane vode, alkalnog i kiselog sredstva za čišćenje. Praćen je fluks tijekom obrade te nakon svakog koraka čišćenja.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Sekundarni efluent (SE)

Obrađivan je sekundarni efluent biološke obrade otpadne vode iz postrojenja za obradu nusprodukata životinjskog podrijetla (Agroproteinke, Sesevski Kraljevec) u sekvencijalnom šaržnom reaktoru (SBR) s vremenom zadržavanja od 7 h.

2.2. Membrane

Korištene su komercijalne tankoslojne membrane: UF membrane (MW, CQ i GM), NF membrane (NF270 i NF90), i RO membrana (XLE). Njihove karakteristike su dane u Tablici 1.

Tablica 1. Karakteristike, permeabilnost čiste vode (PČV) i radni tlak primijenjenih membrana.

Membrane	Polimer selektivnog sloja	pH	MWCO (Da)	PČV (L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)	Radni tlak (bar)	Kontaktni kut (°)
MW	poliakrilonitril	2 - 9	50000	80,34	2	28,3
CQ	celulozni acetat	2 - 9	20000	46,06	4	53,6
GM	poliamid	2 - 10	8000	24,59	5	60,0
NF270	poliamid	2 - 11	150 - 300	13,45	10	69,8
NF90	poliamid	2 - 11	100 - 200	7,95	10	43,2 [14]
XLE	poliamid	2 - 11	100	7,41	10	60,5

2.3. Kemijska sredstva za čišćenje

Kemijsko čišćenje provedeno je s 1 %-tnom otopinom alkalnog sredstva PC 99 (NALCO, Nizozemska) i 1 % otopinom kiselog sredstva PC 77 (NALCO, Nizozemska).

2.4. Postupak UF i NF/RO

Aparatura za membransku obradu opisana je u radu Dolar et al. 2011. [15]. Ukratko, laboratorijski uređaj sastoji se od 6 paralelno spojenih membranskih jedinica, svaka s površinom od 11 cm². UF membrane isprane su s oko 25 L demineralizirane vode, a tlačna predobrada membrana trajala je 6 h na radnom tlaku (Tablica 1) kako bi se uspostavio stabilan fluks. Nakon tlačne predobrade, uslijedila je UF sekundarnog efluenta u trajanju od 9 h. Kod NF i RO postupak tlačne predobrade razlikovao se u tome što su membrane tlačene na 15 bar unutar 2 h, a nakon toga provedena je NF/RO u trajanju od 3 h. Fluks je praćen vaganjem permeata skupljenog u 5 min.

2.5. Čišćenje membrana

Čišćenje UF membrana provedeno je nakon obrade sekundarnog efluenta. U prvom koraku, membrana je isprana s 50 L demineralizirane vode. U drugom koraku, kroz membranski uređaj otopina alkalnog sredstva je recirkulirala pola sata pri temperaturi od $33,7 \pm 2,5^\circ\text{C}$, a zatim je ostavljena 0,5 h da namače membrane. Sustav je potom ispran demineraliziranom vodom. Treći korak provodio se jednako kao i drugi, samo s otopinom kiselog sredstva.

2.6. Analiza vode

Analiza vode provedena je prema Standard methods [16] i uključivala je određivanje električne provodnosti (κ), pH, mutnoće, ukupnog sadržaja ugljika (TC), sadržaja otopljenog organskog ugljika (DOC), sadržaja anorganskog ugljika (IC) i kemijske potrošnje kisika (KPK). Sadržaj ugljika određen je na analizatoru ugljika Shimadzu TOC-V_{WS} (Japan), pH na Schott CG 842 pH-metru (Njemačka), mutnoća na WTW-TURB430 IR (Njemačka), električna provodnost na Schott Lab960 (Njemačka) te KPK na Hach Lange DR2800 (Njemačka).

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Ultrafiltracija

Rezultati analize UF permeata i efikasnost separacije prikazani su u Tablici 2. Sve UF membrane u velikoj su mjeri poboljšale kakvoću vode, odnosno učinkovito smanjili mutnoću (93,2 – 94,4 %), KPK (84,2 – 94,5 %) i DOC (45,0 – 50,8 %). Bolja separacija GM membrane pripisuje se njezinoj manjoj MWCO (Tablica 1). Međutim, zbog nastalog gela na površini membrane došlo je do izjednačavanja separacijske efikasnosti uslijed kolačem (gelom) potpomognute filtracije.

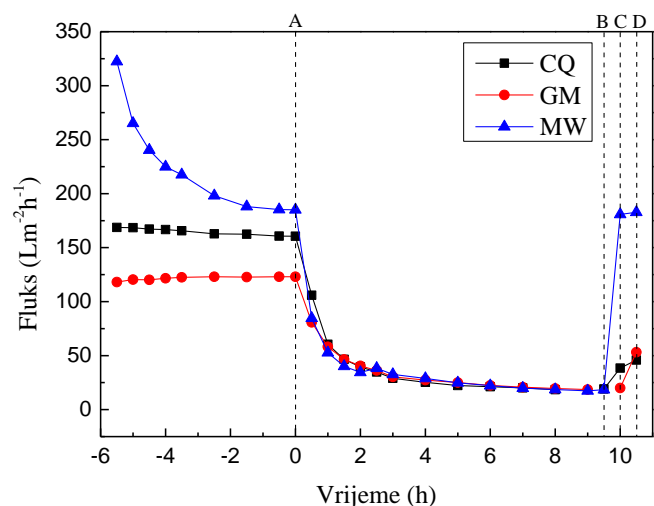
Nastali gel na površini UF membrana rezultat je blokiranja membrane od strane OTEf. Blokiranje je vidljivo iz pada fluksa (Slika 1). Veliki početni fluks, koji prelazi kritičnu vrijednost, dovodi do brzog nastanka gela kao posljedica koncentracijske polarizacije iznad površine membrane uzrokujući drastičan pad fluksa [17]. Nastajanje gela se smanjuje sa smanjenjem fluksa dok se ne uspostavi stabilan fluks koji je blizu kritičnog fluksa (Slika 1) od oko 18,5 LMH.

Kemijsko čišćenje znatno je učinkovitije za MW membranu u usporedbi s CQ i GM membranama koje se značajno ne razlikuju (Slika 1). Razlika u čišćenju može se pripisati različitoj hidrofilnosti membrana; manji kontaktni kut MW membrane upućuje na smanjenu interakciju hidrofobnih onečišćivala s površinom membrane (Tablica 1).

Tablica 2. Karakteristike sekundarnog efluenta i prikaz rezultata analize i uspješnosti separacije (*R*) svih kombinacija UF i NF/RO membrana.

	κ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH -	Mutnoća (NTU)	TC (mg L^{-1})	IC (mg L^{-1})	DOC (mg L^{-1})	KPK (mg L^{-1})
SE	1111	6,89	4,1	69,00	39,32	29,67	116
MW	1062	7,62	0,26	46,56	30,35	16,21	18,3
<i>R</i> (%)	4,4	-	93,7	32,5	22,8	45,4	84,2
NF270	680,0	7,40	0,21	17,55	11,87	5,680	<1,00
<i>R</i> (%)	36	-	19,2	62,3	60,9	65	>94,5
NF90	103,3	6,64	0,20	3,469	1,833	1,636	<1,00
<i>R</i> (%)	90,3	-	23,1	92,5	94	89,9	>94,5
XLE	100,3	6,67	0,16	3,901	1,736	2,165	1,68
<i>R</i> (%)	90,6	-	38,5	91,6	94,3	86,6	90,8
CQ	1040	7,64	0,23	46,97	30,65	16,32	6,39
<i>R</i> (%)	6,4	-	94,4	31,9	22,0	45,0	94,5
NF270	678	6,94	0,26	19,63	14,40	5,230	<1,00
<i>R</i> (%)	34,8	-	-13,0	58,2	53,0	68,0	>94,5
NF90	108,3	6,85	0,30	3,507	1,452	2,055	<1,00
<i>R</i> (%)	89,6	-	-30,4	92,5	95,3	87,4	>94,5
XLE	130,4	6,64	0,29	6,726	2,069	4,657	94,5
<i>R</i> (%)	87,5	-	-26,1	85,7	93,2	71,5	<1,00
GM	1041	7,26	0,28	46,14	31,55	14,59	13,0
<i>R</i> (%)	6,3	-	93,2	33,1	19,8	50,8	88,8
NF270	806,0	6,46	0,29	24,45	17,95	6,500	4,73
<i>R</i> (%)	22,6	-	-3,6	47	43,1	55,4	63,6
NF90	133,8	6,98	0,37	6,539	2,623	3,916	<1,00
<i>R</i> (%)	87,1	-	-32,1	85,8	91,7	73,2	>92,3
XLE	148,2	6,79	0,39	7,794	3,452	4,342	3,57
<i>R</i> (%)	85,8	-	-39,3	83,1	89,1	70,2	72,5

Od sredstava za kemijsko čišćenje puno veću ulogu u čišćenju imalo je alkalno sredstvo (PC 99) jer je blokiranje izazvano bjelančevinama i polisaharidima. PC 99 kao alkalno sredstvo uzrokuje hidrolizu i destabilizaciju biopolimera koji formiraju sloj gela čime se on vrlo efikasno uklanja, posebno kod slabijih interakcija s površinom (kod MW) [10]. Primjenom PC 77 u manjoj je mjeri došlo do povrata fluksa, što upućuje na minimalan utjecaj anorganskih onečišćivala.

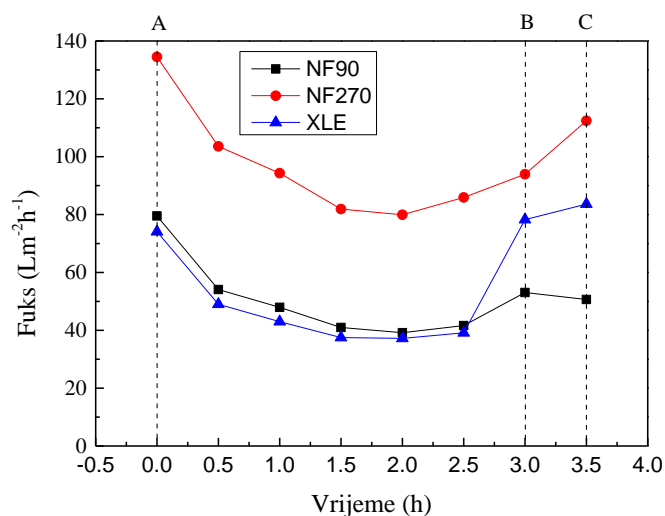


Slika 1. Prikaz promjene fluksa s vremenom kod tlačne predobrade, prilikom UF sekundarnog efluenta (A), nakon čišćenja demineraliziranom vodom (B), otopinom PC 99 (C) i otopinom PC 77 (D)

Kemijsko čišćenje bilo je učinkovitije s otopinom alkalnog sredstva (PC 99) jer je blokiranje izazvano bjelančevinama i polisaharidima. PC 99 kao alkalno sredstvo uzrokuje hidrolizu i destabilizaciju biopolimera koji formiraju sloj gela čime se on vrlo efikasno uklanja, posebno kod slabijih interakcija s površinom (kod MW) [10]. Primjenom PC 77 u manjoj mjeri došlo do povrata fluksa, što upućuje na minimalan utjecaj anorganskih onečišćivala.

3.2. Nanofiltracija i reverzna osmoza

Gusta NF90 membrana i XLE RO membrana pokazale su se vrlo učinkovite za uklanjanje soli (85,8 – 90,6 %), ukupnog ugljika (83,1 – 92,5 %) i KPK (72,5 – 94,5 %) (Tablica 2), dok je NF270 u manjoj mjeri poboljšala kakvoću vode, ali uz značajno veći protok (Slika 2). Kod NF i RO membrana nije došlo do značajnijeg pada u protoku (blokiranja membrane). Uzrok tome je niži sadržaj organskih tvari uklonjenih ultrafiltracijom pa je za čišćenje korišteno kiselo sredstvo PC 77. Ono se koristi za uklanjanje anorganskih teško topljivih tvari koje mogu izazvati blokiranje. Najuspješniji povrat fluksa postignut je kod XLE membrane, što joj daje prednost nad ostalim membranama.



Slika 2. Prikaz promjene fluksa s vremenom: A) NF/RO permeata, B) nakon čišćenja demineraliziranom vodom i C) nakon čišćenja otopinom PC 77.

Dobivene struje permeata iz oba stupnja UF i NF/RO obrade mogu se koristiti u postrojenju za održavanje higijene (pranje podova i kamiona). Neke mediteranske zemalje definirale su gornje granice za određene ključne parametre poput KPK ($70\text{--}100\text{ mg L}^{-1}$), električne provodnosti ($1700\text{--}3000\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$) i pH ($6,0\text{--}9,5$) [18]. Te su regulative stroge jer se odnose na ponovnu upotrebu u poljoprivredi što podrazumijeva izravnu emisiju vode u okoliš. U slučaju ponovne upotrebe u postrojenju, voda ne odlazi izravno u okoliš već se ponovno obrađuje. Iako je ponovna upotreba vode u industriji još uvijek slabo regulirana, iz tehničkih i sigurnosnih razloga primjena membranskih tehnologija olakšava njenu primjenu na način da smanjuje korozivnost vode (manji sadržaj soli), nastajanje bioloških naslaga (smanjeni KPK, sadržaj ugljika i nutrienata) te uklanja mikroorganizme i viruse, što je posebno bitno kod obrade životinjskih nusprodukata. Permeati dobiveni primjenom XLE i NF90, imaju bolja svojstva od permeata dobivenog s NF270. Osim za pranje, dobiveni permeati zadovoljavaju preporuke za primjenu u parnim kotlovima [19], s obzirom na nisku električnu provodnost, tj. nizak sadržaj otopljenih soli. Međutim, prema HRN EN 12953-10:2004 normi potrebno je zadovoljiti brojne kriterije poput sadržaja željeza, bakra i silikata. Iako ti parametri nisu određivani u sklopu ovog rada, s obzirom na prirodu otpadne vode i rezultata iz prethodnih istraživanja [20] permeati dobiveni s NF90 i XLE s velikom vjerojatnošću zadovoljavaju propisane standarde, uz potrebno podešavanje pH na vrijednost $>9,2$.

4. ZAKLJUČAK

Primjenom UF i NF/RO kao završnih koraka u obradi otpadne vode iz postrojenja za obradu nusprodukata životinjskog podrijetla postiže se kakvoća vode koja zadovoljava parametre za čišćenje postrojenja i proizvodnju pare.

Ultrafiltracijom se učinkovito uklanjaju makromolekule i koloidi te se time znatno smanjuje KPK i sadržaj ugljika u permeatu. Pri UF dolazi do blokiranja membrana, što je popraćeno padom fluksa. Uspješno uklanjanje blokirajućeg sloja postignuto je jedino kod MW membrane, što ovu membranu čini prikladnom za ovaj stupanj obrade.

NF/RO obradom permeata iz prvog UF stupnja dodatno je smanjen sadržaj soli (električna provodnost), ugljika, te KPK. S obzirom na uspješniji povrat fluksa nakon čišćenja, XLE membrana se pokazala prikladnijom u drugom stupnju membranske obrade.

Zahvala

Rad je financiran Sveučilišnom potporom br. 118015 "Membranska obrada otpadnih voda nastalih obradom nusproizvoda životinjskog podrijetla."

5. LITERATURA

- [1] FAO, Food Outlook: Biannual report on global food markets (2014), <http://www.fao.org/3/a-i4136e.pdf>.
- [2] G. L. Sindt Environmental issues in the rendering industry, in D.L. Meeker, (ed.) Essential Rendering: All About The Animal By-Products Industry, Arlington, Virginia, 2006, 245–272.
- [3] J. M. Gozávez-Zafrilla, D. Sanz-Escribano, J. Lora-García, M.C. León Hidalgo, Desalination, 222 (2008) 272–279.
- [4] I. Petrinic, J. Korenak, D. Povodnik, C. Hélix-Nielsen, J. Clean. Prod., 101 (2015) 292–300.
- [5] S. Tiwari, C.R. Behera, B. Srinivasan, J. Environ. Chem. Eng., 4 (2016) 605–616.
- [6] X. Zheng, M.T. Khan, J.-P. Croué, Water Res., 65 (2014) 414–424.
- [7] H. K. Shon, S. Vigneswaran, S.A. Snyder, Environ. Sci. Technol., 36 (2006) 327–374.
- [8] C. Jarusutthirak, G. Amy, Environ. Sci. Technol., 40 (2006) 969–974.
- [9] C. Regula, E. Carretier, Y. Wyart, G. Gésan-Guiziou, A. Vincent, D. Boudot, P. Moulin, Water Res., 56 (2014) 325–365.
- [10] X. Shi, G. Tal, N.P. Hankins, V. Gitis, J. Water Process Eng., 1 (2014) 121–138.
- [11] E.-J. Lee, Y.-H. Kim, C.-H. Lee, H.-S. Kim, H.-S. Kim, Chem. Eng. J., 302 (2016) 128–136.

- [12] E.-J. Lee, A.K.J. An, P. Hadi, D.Y.S. Yan, *Chem. Eng. J.*, 284 (2016) 61–67.
- [13] E.-J. Lee, A.K.J. An, P. Hadi, D.Y.S. Yan, H.-S. Kim, *Biofouling*, 32 (2016) 301–312.
- [14] J.V. Nicolini, C.P. Borges, H.C. Ferraz, *Sep. Purif. Technol.*, 171 (2016) 238–247.
- [15] D. Dolar, A. Vuković, D. Ašperger, K. Košutić, *J. Eenviron. Sci.-China.*, 23 (2011) 1299–1307.
- [16] APHA/AWWA/WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Washington DC, 1995.
- [17] R.W. Field, G.K. Pearce, *Adv. Colloid. Interfac.*, 164 (2011) 38–44.
- [18] L.A. Sanz, B. Gawlik, *Water Reuse in Europe - Relevant guidelines, needs for and barriers to innovation*, Ispra, Italy, (2014).
- [19] American Boiler Manufacturers Association, *Boiler Water Quality Requirements and Associated Steam Quality for Industrial/commercial and Institutional Boilers*, Vienna, Virginia, 2005.
- [20] D. Dolar, K. Košutić, T. Strmecky, *Sep. Purif. Technol.*, 168 (2016) 39–46.

UTJECAJ VIŠESTIJIENIH UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA NA MEHANIČKA I ELEKTRIČNA SVOJSTVA POLIETILENA

INFLUENCE OF MULTIWALL CARBON NANOTUBES ON THE MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE

Sanja Lučić Blagojević, Nina Stančić, Mario Šantolić, Anđela Pustak

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Republika Hrvatska, slucic@fkit.hr

Sažetak

U ovom radu istražen je učinak dodatka višestijenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) na mehanička i električna svojstva polietilena niske gustoće (PE-LD) i polietilena visoke gustoće (PE-HD). Polimerni nanokompoziti 0,5 – 4 s masenih postotaka MWCNT-a pripremljeni su u dvopužnom ekstruderu postupkom zamješavanja komponenti u talini korištenje. Rezultati testa jednoosnog istezanja pokazali su da se dodatkom MWCNT u obje vrste polietilena povećavaju modul elastičnosti i maksimalna čvrstoća, dok se istezanje i žilavost u sustavu s PE-LD matricom povećavaju, a u sustavu s PE-HD matricom smanjuju. Dodatkom MWCNT raste zaostalo naprezanje u obje vrste polietilena. Rezultati ispitivanja električne provodnosti pokazali su da se u sustavu PE-LD ne dostiže mjerljiva električna provodnost dok se u sustavima s 4 mas. % MWCNT u PE-HD matrici ostvaruje električna provodnost dostatna za primjenu ovog nanokompozita kao antistatičkih materijala i za elektrostatsko bojanje, a dodatkom 3 mas. % samo za primjenu kao antistatičkih materijala.

Ključne riječi: polietilen, višestijene ugljikove nanocjevčice, mehanička svojstva, električna svojstva.

1. UVOD

Područje polimernih nanokompozita zadnjih 20-tak godina od velikog je znanstvenog i komercijalnog interesa. Dodatak nanopunila, umjesto konvencionalnih mikropunila, omogućuje znatnije poboljšanje funkcionalnih svojstva polimera ili postizanje svojstva koje nije moguće dostići dodatkom mikropunila, primjerice održati prozornost polimera [1]. Čestice nanopunila zbog vrlo velike specifične površine po jedinici volumena ostvaruju veliku međupovršinu s polimernom matricom. Međupovršina je vrlo važna jer se na njoj uspostavljaju disperzna i polarna međudjelovanja ili kemijske veze. O jačini ovih međudjelovanja ovisi primjerice mehanizam popuštanja pri djelovanju vanjske sile te stoga u konačnici i mehanička svojstva [2-3]. Primarni cilj u pripremi nanokompozita, koji je vrlo teško dostići, je jednolika raspodjela i dispergiranoost punila u polimernoj matrici, što je nužno za znatnije poboljšanje svojstva [3-4].

Polietilen je jedan od komercijalno vrlo važnih polimera. Jednostavna struktura makromolekula polietilena izgrađena od ponavljanih jedinica $-CH_2-$ omogućuje njegovu laganu kristalizaciju. Gustoća komercijalnih polietilena je u rasponu 0,910 - 0,980 g/cm³ uz stupanj kristalnosti od 40 - 90 % [5]. Stupanj kristalnosti kao posljedica sredene, pravilne strukture, ovisi prije svega o građi samih makromolekula. Naime, linearne polietilenske makromolekule sadrže i određen broj bočnih skupina koje mogu biti kratkolančane i dugolančane. Bočne skupine onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti. Polietilen visoke gustoće (PE-HD) ima niski stupanj granatosti te stoga veliki udio kristalne faze, veću gustoću i talište od polietilena niske gustoće (PE-LD) koji ima razgranatu strukturu i posljedično veći udio amorfne faze. Mehanička svojstva polietilena znatno ovise o stupnju kristalnosti. Povećanjem kristalnosti linearno rastu modul elastičnosti i prekidna čvrstoća, povećavaju se krutost i tvrdoća površine, a postupno se smanjuje udarna žilavost [5].

Ovisno o broju smotanih grafenskih listova, ugljikove nanocjevčice dijele se u dvije velike skupine jednostijene (SWCNT) i višestijene (MWCNT) [6]. Imaju iznimna mehanička i električna svojstva te toplinsku vodljivost i postojanost [6]. Stoga, ugljikove nanocjevčice, uz slojevita nanopunila, kvantne točke i istoosna nanopunila [1,7] predstavljaju značajnu skupinu nanopunila koja se istražuju kao dodatci polimernim materijalima.

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj dodatka višestijenih ugljikovih nanocijevčica (MWCNT) u udjelima 0,5, 1, 2, 3 i 4 mas. % na mehanička i električna svojstva polietilena niske gustoće i polietilena visoke gustoće. S obzirom na da na ova svojstva značajno utječu homogenost nanokompozita, odnosno raspodijeljenost i dispergiranoost MWCNT u polimernim matricama PE-LD i PE-HD, kompoziti su istraženi optičkom polarizacijskom mikroskopijom.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu nanokompozita upotrijebljeni su komercijalne granule PE-LD-a komercijalnog naziva DOW™ LDPE 150E, proizvođača Dow, Švicarska, koji je pogodan za pripremu filmova te granule PE-HD-a komercijalnog naziva DOW™ HDPE KT 10000 UE, proizvođača Dow, Švicarska, koji ima vrlo usku raspodjelu molekulskih masa, a pogodan je za preradu postupkom injekcijskog prešanja.

Kao nanopunilo upotrebljene su ugljikove nanocjevčice s više stjenki (MWCNT; *engl.* multi-walled carbon nanotubes) proizvođača Chengdu Organic Chemicals Co.Ltd., Kina, čistoće 85%. Unutarnji promjer MWCNT iznosi 5-15 nm a vanjski >50 nm. Duljina nanocijevi je 10-20 μm , a specifična površina im je $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

2.2. Priprema nanokompozita

Uzorci polimernih matrica, nanokompozita PE-LD+MWCNT i PE-HD+MWCNT pripremljeni su na dvopužnom ekstruderu (Rondol 21mm LAB TWIN). Prije dodavanja u ekstruder komponente su prethodno pomiješane i homogenizirane u zatvorenoj posudi. Temperaturni profil u zonama ekstrudera od punjača prema dizni bio je 150/170/175/180/180/180°C uz brzinu okretaja pužnih vijaka od 80 °/min. Tanki „špageti“ dobiveni ekstrudiranjem usitnjeni su na granulatoru. Ispitna tijela dobivena su prešanjem granula na laboratorijskoj hidrauličkoj Dake preši. Prešanje je provedeno predgrijavanjem materijala 3-4 minute i zatim prešanjem 5 minuta pri 180 °C i tlaku od $25 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$, te naglim hlađenjem vodom. Dimenzije dobivenih pločica iznosile su oko 100 x 100 mm. Opisanim postupkom pripravljene su pločice čistih PE-LD i PE-HD matrica te nanokompozita s 0,5, 1, 2, 3 i 4 mas. % MWCNT-a.

2.3. Karakterizacija nanokompozita

2.3.1. Optička polarizacijska mikroskopija

Morfologija polimernih matrica te nanokompozita PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT istraživana je optičkom polarizacijskom mikroskopijom na instrumentu LEICA (model DMLS) opremljenim digitalnom kamerom Sony. Iz uzoraka dobivenih prešanjem skalpelom su izrezani tanki uzorci debljine oko 1 μm koji su zatim pomoću cedrovog ulja fiksirani na predmetno stakalce i pokriveni pokrovnim stakalcem. Istraživani uzorci promatrani su pri povećanju od 20 puta u svjetlopoljnom i polarizacijskom načinu rada mikroskopa.

2.3.2. Određivanje rasteznih svojstava polimera

Rastezna svojstva polimera određivana su na univerzalnoj mehaničkoj kitalici marke ZWICK 1445. Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima. Iz uzoraka dobivenih prešanjem izrezane su epruvete duljine 100 mm, širine 10 mm te im je mikrometrom

izmjerena debljina. U računalni program kojim se upravlja kidalicom uneseni su podaci temperature i vlažnosti zraka te dimenzije ispitnog tijela. Ispitno tijelo postavljeno je u čeljusti kidalice razmaknute 50 mm i podvrgnuto rastezanju brzinom 100 mm min^{-1} do kidanja materijala. Mjerenja su provedena na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Rezultati su prikazani kao prosječne vrijednosti 5 mjerenja za isti uzorak.

2.3.3. Određivanje relaksacijskih svojstava testom relaksacije naprezanja

Relaksacijska svojstva polimera određena su također na univerzalnoj mehaničkoj kidalici ZWICK 1445. Iz uzoraka dobivenih prešanjem napravljene su epruvete duljine 100 mm, širine 10 mm. Test relaksacije naprezanja provoden je istezanjem epruveta brzinom od 100 mm/min u čeljustima kidalice razmaknutim 50 mm. Epruvete su istezane do 0,5 %. Tijekom vremenskog razdoblja od 900 sekundi praćena je sila u ovisnosti o vremenu. Podaci su bilježeni u vremenskim intervalima od 5 sekundi 22 puta od početka testa, zatim svakih 50 sekundi 8 puta, pa svakih 130 sekundi 3 puta. Iz dobivenih vrijednosti sile i dimenzija uzoraka određene su promjene naprezanja u vremenu. Karakteristična vrijednost zaostalog naprezanja nakon 900 sekundi relaksacije σ_{ZN} (%) za svaki uzorak izračunata je prema sljedećoj jednadžbi:

$$\sigma_{ZN} = \frac{\sigma_{900s}}{\sigma_{H0}} * 100 \quad (1)$$

gdje je σ_{900s} naprezanje u materijalu nakon 900 s, a σ_{H0} (N mm^{-2}) najveće, početno naprezanje koje materijal dostigne nakon primijenjene deformacije

2.3.4. Određivanje električnih svojstava

Električna svojstva PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT nanokompozita određena su metodom četiri kontakta [8]. Ova metoda osigurava pouzdana mjerenja električne provodnosti materijala jer je njenim korištenjem izbjegnuto utjecaj kontaktnog otpora ne ukupni izmjereni otpor materijala. Električna provodnost mjerena je na uzorcima nanokompozita približnih dimenzija širina x dužina x debljina = $10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$.

Iz pada napona kroz uzorak, U_x , i jakosti struje propuštene kroz uzorak, I , određena je vrijednost otpora prema Ohmovom zakonu (jednadžba 2):

$$R_x = U_x / I \quad (2)$$

Tijekom ispitivanja električnih svojstava istraživanih nanokompozita korištene su struje jakosti od $0,1 \text{ } \mu\text{A}$ do $10 \text{ } \mu\text{A}$ ovisno o vodljivosti pojedinih uzoraka.

Vrijednosti otpora kroz uzorak određene prema jednadžbi 2, ovise o dimenzijama uzorka kroz koje je propuštena struja. Da bi se uklonio ovaj utjecaj iz jednadžbe 3 određena je električna otpornost uzorka ρ ($\Omega \text{ cm}$) koja je karakteristika materijala i ne ovisi o dimenzijama, te se može koristiti za usporedbu različitih materijala.

$$\rho = R_x A / l \quad (3)$$

gdje je A (cm^2) poprečni presjek uzorka, a l (cm) udaljenost točaka između kojih se mjeri pad napona.

Često se koristi i električna provodnost σ (S cm^{-1}) koja je obrnuto proporcionalna električnoj otpornosti ρ odnosno vrijedi jednadžba 4:

$$\sigma = 1 / \rho \quad (4)$$

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1 Optička polarizacijska mikroskopija

Optičkom polarizacijskom mikroskopijom dobiven je uvid u morfologiju i raspodijeljenost MWCNT-a u PEHD+MWCNT i PELD+MWCNT sustavima. Na slici 1 prikazane su mikrografije PE-LD i PE-HD.



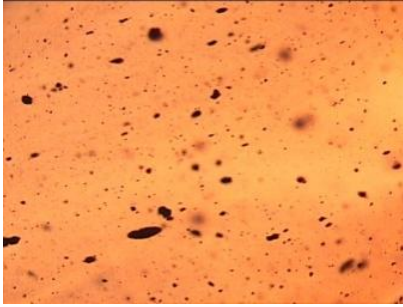
Slika 1. Optičke polarizacijske mikrografije a) PE-LD i b) PE-HD dobivene pri povećanju 20 puta

Iz prikazanih mikrografija vidljivo je da se morfologija PE-HD i PE-LD znatno razlikuje. PE-HD ima ujednačenu zrnastu morfologiju, kakva se ne uočava na mikrografiji PE-LD matrice. Makromolekule PE-LD-a imaju razgranatu strukturu koja otežava kristalizaciju, dok PE-HD ima ravnolančane molekule koje se mogu lakše i pravilnije slagati u kristalne oblike što rezultira morfologijom prikazanom na slici 1b.

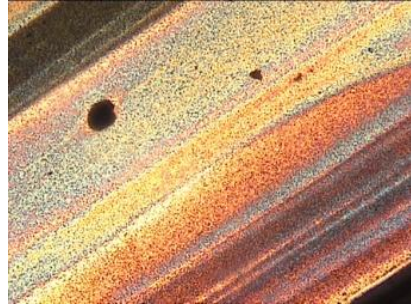
Slika 2 prikazuje optičke mikrografije PE-LD i PE-HD nanokompozita s različitim masenim udjelima MWCNT pri uvećanju 20 puta. Na mikrografiji nanokompozita PE-HD MWCNT može se uočiti da se gubi jednolika zrnasta struktura matrice te se uočavaju vidljive široke tamnije pruge. Kod nanokompozita PE-LD + MWCNT vidi se kako se povećanjem udjela punila povećava broj nakupina punila i veličina okupljenih područja punila, dok se kod PE-HD + MWCNT nanokompozita povećanje udjela MWCNT nanopunila u matrici gotovo ne uočava u promjeni broja nakupina MWCNT. Moguće objašnjenje je da tijekom kristalizacije PE-HD dolazi do smještaja i koncentracije MWCNT nanopunila u područja vidljiva na mikrografijama kao tamne pruge za koje se može pretpostaviti da su amorfnu područja u polimernoj matrici.

Iz prikazanih mikrografija također je vidljivo da je punilo bolje raspodijeljeno u matrici PE-LD nego PE-HD matrici. Na sličan zaključak upućuju i rezultati ranijih istraživanja mehaničkih i električnih svojstava polilaktidnih (PLA) sustava visoke i niske kristalnosti s MWCNT koji upućuju da se ovo nanopunilo bolje raspodjeljuje u PLA matrici niske kristalnosti. Ovi rezultati objašnjeni su činjenicom da se tijekom pripreve MWCNT nanopunilo koncentrira u amorfnim područjima kojih je više u sustavu s PLA matricom niske kristalnosti [2].

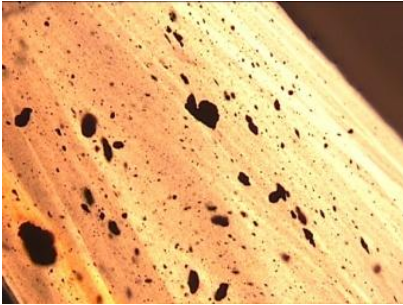
PE-LD + MWCNT 0,5 mas. %



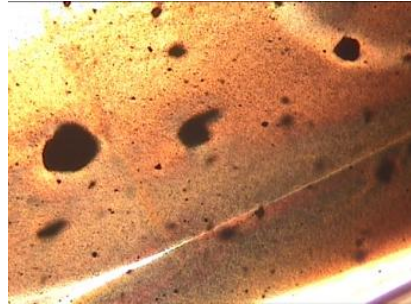
PE-HD + MWCNT 0,5 mas. %



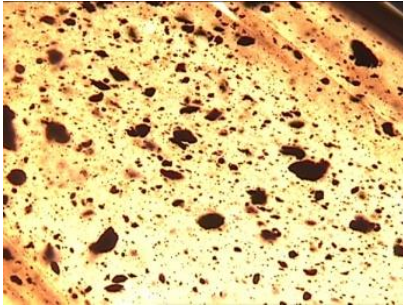
PE-LD + MWCNT 1 mas. %



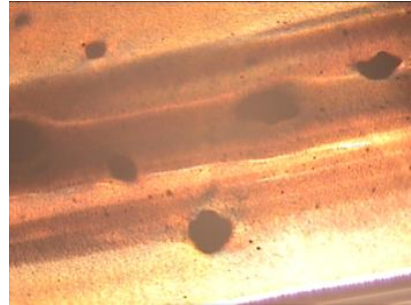
PE-HD + MWCNT 1 mas. %



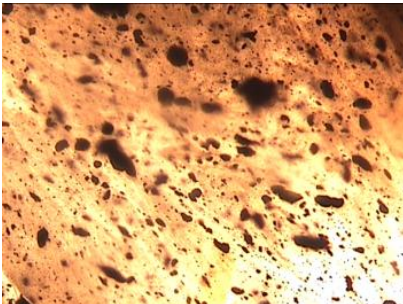
PE-LD + MWCNT 2 mas. %



PE-HD + MWCNT 2 mas. %



PE-LD + MWCNT 3 mas. %



PE-HD + MWCNT 3 mas. %



PE-LD + MWCNT 4 mas. %



PE-HD + MWCNT mas. 4 %

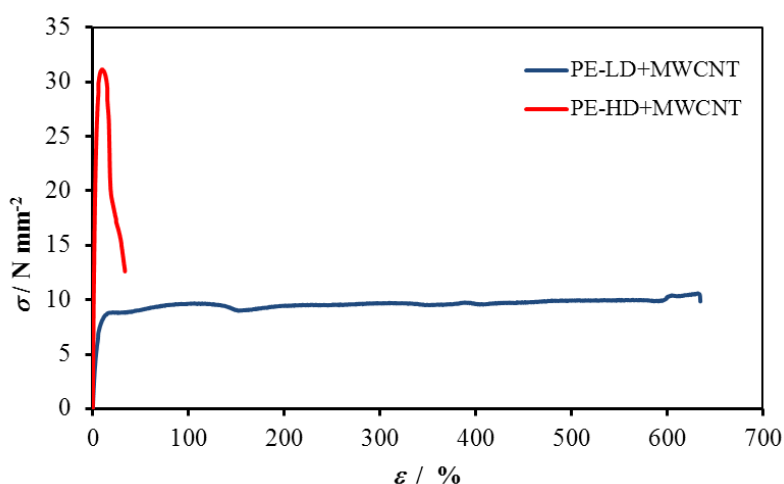


Slika 2. Optičke polarizacijske mikrografije PE-LD+MWCNT i PE-HD+MWCNT nanokompozita

3.2. Mehanička svojstva PE/MWCNT nanokompozita

3.2.1. Rastezna svojstva

Testom jednoosnog istezanja određena su rastezna svojstva PE-LD-a, PE-HD-a te PE-LD+MWCNT i PE-HD+MWCNT nanokompozita (slika 3). Prvi dio krivulje naprezanje – deformacija koja se dobije testom jednoosnog istezanja je područje proporcionalnosti gdje vrijedi Hookeov zakon u kojem je naprezanje (σ) proporcionalno deformaciji (ε), a konstanta proporcionalnosti je modul elastičnosti (E). Nakon ovog područja vidljiva je točka popuštanja nakon koje dolazi do nepovratne deformacije te nakon toga na krivulji PE-LD-a područje hladnog razvlačenja gdje istezanje raste pri gotovo stalnom naprezanju do konačne točke kidanja materijala. Iz prikazanih krivulja vidljivo je da PE-HD u točki popuštanja ima veće naprezanje i manje istezanje te veći modul od PE-LD-a. Ove razlike pripisuju se većem udjelu kristalne faze u PE-HD-u [5]. PE-LD je, zbog većeg udjela amorfnе faze u odnosu na PE-HD, žilav te ima istezanje u točki loma nekoliko stotina postotaka veće od početne duljine. PE-HD je mnogo krutiji i ima puno manje istezanje u točki loma, ali znatno veću prekidnu čvrstoću.



Slika 3. Ovisnost naprezanje - istezanje za PE-LD i PE-HD

Učinak koji ima dodatak nanopunila na rastezna svojstva PE-LD i PE-HD polimera praćen je preko karakterističnih vrijednosti modula (E), maksimalne čvrstoće (σ_B), prekidnog istezanja (ε_B) te rada kidanja (W_B) koje su prikazane u tablici 1. Iz dobivenih podataka vidljivo je da dodatak MWCNT znatno utječe na ove vrijednosti.

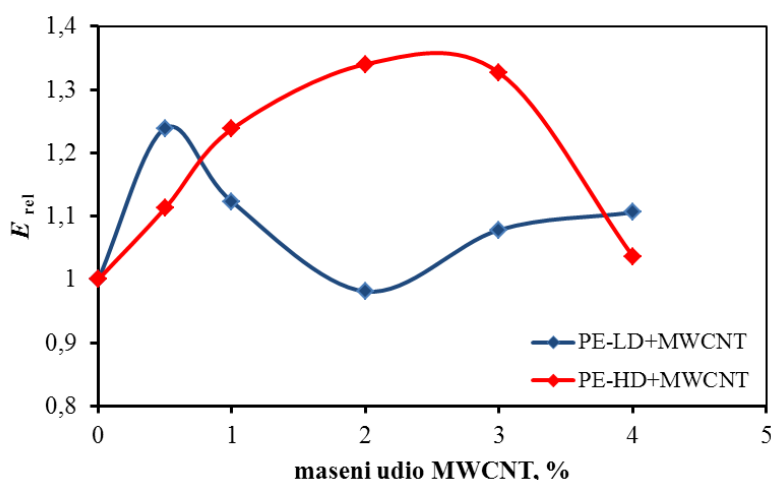
Tablica 1. Karakteristične vrijednosti nanokompozita dobivene testom jednoosnog istezanja

Uzorak	$E / N \text{ mm}^{-2}$	$\sigma_B / N \text{ mm}^{-2}$	$\varepsilon_B / \%$	W_B / Nm
PE-LD	213,74	10,766	618,89	23,164
PE-LD +MWCNT 0,5%	264,8	11,45	631,74	27,99
PE-LD +MWCNT 1%	240,05	11,5	683,05	29,64
PE-LD +MWCNT 2%	209,74	12,244	718,45	28,47
PE-LD +MWCNT 3%	230,52	12,41	681,30	28,59
PE-LD +MWCNT 4%	236,43	11,79	560,93	24,27
PE-HD	997,57	30,748	11,746	3,236
PE-HD+MWCNT 0,5%	1109,9	31,125	11,14	2,26
PE-HD+MWCNT 1%	1234,8	32,12	11,71	2,185
PE-HD+MWCNT 2%	1336,95	33,85	9,63	1,34
PE-HD+MWCNT 3%	1323,45	32,295	9,66	1,325
PE-HD+MWCNT 4%	1034,14	32,22	11,84	2,402

S obzirom na znatne razlike između karakterističnih vrijednosti za PE-LD i PE-HD nanokompozite učinak dodatka MWCNT nanopunila analizirati će se preko relativnih karakterističnih vrijednosti koje su izračunate kao kvocijent karakteristične vrijednosti za nanokompozit i vrijednosti za polimernu matricu. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 4 - 7.

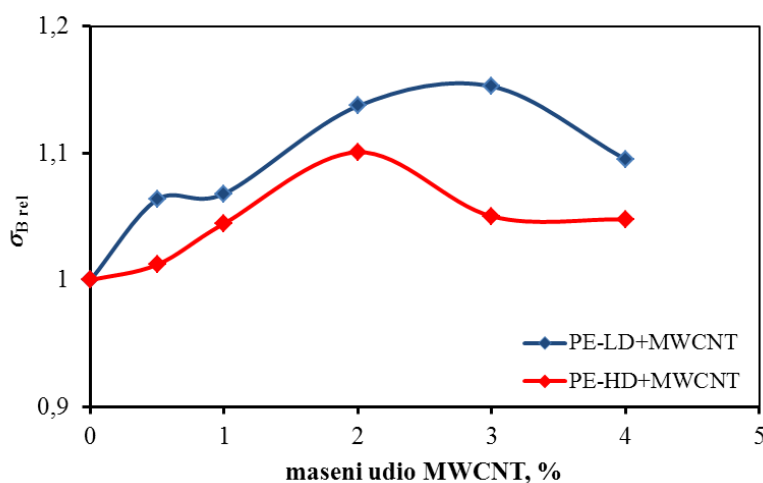
Relativni modul elastičnosti za sve nanokompozite veći je nego za polimerne matrice (slika 4). Smanjena gibljivost lanaca posebno u amorfnom dijelu PE dodatkom punila također utječe na povećanje modula elastičnosti. Modul elastičnosti PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT nanokompozita ovisi o prirodi polimera, odnosno udjelu kristalne i amorfne faze.

Dodatkom manjih udjela do 2 mas. % za PE-HD+MWCNT odnosno do 0,5 mas. % za PE-LD+MWCNT relativni modul se povećava, a dodatkom većih udjela se smanjuje. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da dodatak MWCNT nanopunila ima znatniji pozitivni učinak na porast relativnog modula elastičnosti u sustavima s PE-HD nego PE-LD matricom.



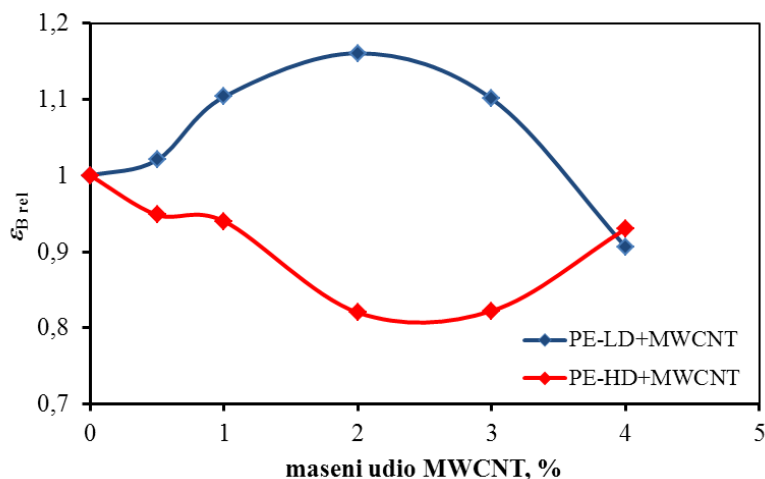
Slika 4. Ovisnost relativnog modula o masenom udjelu MWCNT nanopunila

Rezultati relativne prekidne čvrstoće za nanokompozite pokazuju da dodatak MWCNT povećava maksimalnu čvrstoću PE-LD i PE-HD polimera (slika 5). Za sustav PE-HD+MWCNT čvrstoća se povećava dodatkom do 3 mas. % punila, zatim se smanjuje, dok se kod PE-LD+MWCNT sustava povećava do 2 mas. %. Povećanje prekidne čvrstoće dodatkom punila izraženije je u sustavima s amorfnom PE-LD matricom u odnosu na PE-HD matricu.



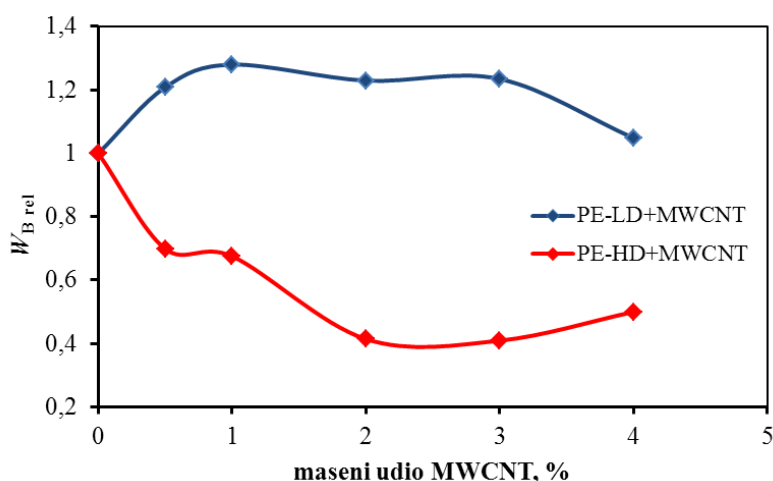
Slika 5. Ovisnost relativne prekidne čvrstoće o masenom udjelu MWCNT nanopunila

Za sustav PE-LD+MWCNT relativno istezanje je veće nego za PE-LD matricu te se povećava do određenog udjela punila (3 mas. %), a zatim se smanjuje. Samo za sustav s PE-LD+MWCNT 4 mas. % punila istezanje je manje nego za PE-LD matricu. Relativno prekidno istezanje za sustav PE-HD+MWCNT je manje za sve udjele punila nego za PE-HD matricu i ono se smanjuje do 2 mas. % punila i zatim raste (slika 6). Iz dobivenih rezultata vidljivo je da dodatak MWCNT povećava vrijednosti prekidnog istezanja PE-LD, odnosno ima pozitivan učinak, dok dodatak u PE-HD ima negativan učinak, odnosno prekidno istezanje se smanjuje.



Slika 6. Ovisnost relativnog istezanja o masenom udjelu MWCNT nanopunila

Rad kidanja je rad koji je potrebno uložiti da bi došlo do kidanja uzorka, a određuje se iz površine ispod krivulje naprezanje – deformacija ujedno je i mjera žilavosti materijala. Relativni rad kidanja u ovisnosti o masenom udjelu MWCNT nanopunila prikazan je na slici 7. Dobivene vrijednosti za sve sustave PE-LD+MWCNT veće su nego za polimernu matricu i uočava se rast do 1 mas. % MWCNT nakon čega daljnjim povećanjem količine punila ne mijenja znatno. Za sustav PE-HD+MWCNT vrijednosti rada kidanja znatno je manji nego za polimernu matricu PE-HD. Do 2 mas. % punila žilavost se smanjuje a daljnjim povećanjem udjela znatno se ne mijenja.



Slika 7. Ovisnost relativnog rada kidanja o masenom udjelu MWCNT nanopunila

Rezultati ovih istraživanja pokazali su da dodatak punila znatnije poboljšava modul elastičnosti za PE-HD matricu nego PE-LD matricu. Kod velikih deformacija poboljšanje prekidnih karakteristika izraženije je za matricu PE-LD.

Teorijske i eksperimentalne studije pokazale su da ugljikove nanocjevčice posjeduju izuzetno visok rastezni modul i visoku otpornost rastezanju, te se očekuje da dodatkom u polimernu matricu dođe do poboljšanja modula i prekidne čvrstoće [6]. Međutim, treba uzeti u obzir da na ovaj učinak znatno utječe raspodijeljenost punila u matrici kao i učinci koje dodatak punila uzrokuje u polimernoj matrici kao što su promjene u stupnju kristalnosti [5]. Stoga su sa stajališta ovih učinaka analizirani dobiveni rezultati mehaničkih svojstava.

Optičkom polarizacijskom mikroskopijom utvrđeno je da je punilo MWCNT bolje raspodijeljeno u PE-LD matrici u odnosu na PE-HD matricu. Na osnovi dobivenih rezultata tijekom ovog istraživanja može se zaključiti da raspodijeljenost punila u polimernoj matrici utječe na mehanička svojstva nanokompozita. Bolja raspodijeljenost MWCNT nanopunila u PE-LD matrici, tj. bolja homogenost ovog sustava omogućuje bolji prijenos napreznja kroz sustav te nižu koncentraciju napreznja i u konačnici znatnije poboljšanje prekidne čvrstoće (σ_B). Slični rezultati dobiveni su istraživanjem učinka MWCNT na mehanička svojstva PLA+MWCNT s PLA matricama niske i visoke kristalnosti [2].

Međutim, također je potrebno analizirati i učinak MWCNT na stupanj kristalnosti. Što je stupanj kristalnosti veći, čvrstoća je veća, a istežanje materijala manje. Rezultati DSC analize pokazali su [9] da u nanokompozitnim sustavima PE-HD+MWCNT dodatkom punila raste stupanj kristalnosti, dok se u sustavima PE-LD+MWCNT stupanj kristalnosti smanjuje odnosno raste udio amorfne faze te je za svaki sustav kristalnost manja nego za samu PE-LD matricu. Rezultati istraživanja u ovom radu pokazali su da se prekidno istežanje (ϵ_B) za sustave PE-HD+MWCNT smanjuje dodatkom punila, a za sustave PE-LD+MWCNT raste. To je i očekivano jer se u nanokompozitima PE-LD+MWCNT dodatkom punila povećava udio amorfne faze koja omogućuje povećanje istežanja, dok se u nanokompozitima PE-HD+MWCNT povećava udio kristalne faze, koja smanjuje istežanje.

Na temelju dobivenih rezultata s obzirom na promjene karakterističnih vrijednosti u ovisnosti o udjelu punila može se zaključiti da se u sustavima PE-HD+MWCNT najveće poboljšanje mehaničkih svojstava ostvaruje dodatkom 2 mas. % punila, a za sustave PE-LD+MWCNT dodatkom 1 mas. % punila te se ovi udjeli sa stanovišta mehaničkih svojstava smatraju optimalnim. Generalno, smanjenje karakterističnih vrijednosti nakon optimalne količine punila pripisuje lošoj dispergiriranosti nanopunila. U sustavima s većim udjelima punila, agregati uzrokuju povećanje koncentracije napreznja u materijalu i stoga pogoršavaju mehaničkih svojstava.

3.2.2. Relaksacijska svojstva polimera

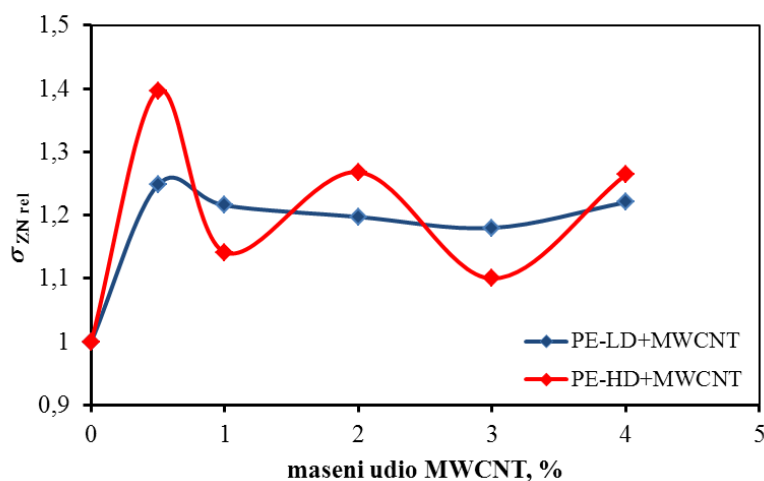
Testom relaksacije napreznja određena su relaksacijska svojstva PE-LD-a, PE-HD-a te PE-LD+MWCNT i PE-HD+MWCNT nanokompozita.

Zaostalo naprežanje nakon 900 sekundi (σ_{ZN}) u odnosu na početno naprežanje (σ_{H0}) izračunato prema jednadžbi 1 za istraživane sustave prikazano je u tablici 2. Za sustav PE-LD+MWCNT (tablica 2) ova vrijednost povećava se dodatkom do 0,5 mas. % punila, a zatim se ne mijenja znatno te je za sve nanokompozitne sustave veće nego za PE-LD matricu. Vidljivo je da su vrijednosti σ_{ZN} za sve nanokompozite veće od vrijednosti za PE-HD matricu te se nalaze u rasponu od 34 % do 47,5 %.

Vrijednosti σ_{ZN} istraživanih nanokompozita upućuju da se dodatkom punila povećava zaostalo naprežanje PE-LD i PE-HD molekulskih lanaca, što se može pripisati smanjenju njihove gibljivosti u prisutnosti MWCNT nanopunila. Kako bi se usporedio učinak dodatka MWCNT na PE-HD i PE-LD matricu iz dobivenih podataka izračunate su relativne vrijednosti zaostalog napreznja kao kvocijent σ_{ZN} nanokompozita i σ_{ZN} polimerne matrice (slika 8).

Tablica 2. Vrijednosti određene ispitivanjem relaksacije naprezanja

Uzorak	$\sigma_{H0} / \text{N mm}^{-2}$	$\sigma_{900s} / \text{N mm}^{-2}$	$\sigma_{ZN} / \%$
PE-LD	1,5	0,7	45,0
PE-LD +MWCNT 0,5%	1,2	0,7	56,2
PE-LD +MWCNT 1%	1,3	0,7	54,7
PE-LD +MWCNT 2%	1,3	0,7	53,9
PE-LD +MWCNT 3%	1,2	0,6	53,1
PE-LD +MWCNT 4%	1,4	0,7	54,9
PE-HD	6,9	2,3	34,0
PE-HD+MWCNT 0,5%	5,8	2,7	47,5
PE-HD+MWCNT 1%	12,5	4,8	38,8
PE-HD+MWCNT 2%	8,4	3,6	43,1
PE-HD+MWCNT 3%	6,7	2,5	37,4
PE-HD+MWCNT 4%	7,5	3,2	43,0



Slika 8. Relativno zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi u ovisnosti o masenom udjelu punila za sustave PE-LD+MWCNT i PE-HD+MWCNT

Iz grafičkog prikaza na slici 8 vidljivo je da je učinak dodatka MWCNT uzrokovan smanjenjem gibljivosti lanaca PE-LD i PE-HD sličan. Uzme li se u obzir da su MWCNT bolje dispergirane u PE-LD, te da je stoga veća površina kontakta između ove matrice i MWCNT očekivalo bi se da je učinak na povećanje zaostalog naprezanja veći u sustavu PE-LD+MWCNT. Međutim, istraživanja su također pokazala da dodatak MWCNT u PE-LD matricu uzrokuje smanjenje udjela kristalne, odnosno povećanja amorfnosti faze [9]. S obzirom da se amorfnost lakše relaksira nego kristalna ova činjenica smanjuje zaostalo naprezanje. Suprotan učinak dispergiranošću i promjene u udjelu amorfnosti faze u konačnici uzrokuju da nema znatne razlike u zaostalosti naprezanja u sustavima PE-LD+MWCNT i PE-HD+MWCNT.

3.3. Električna svojstva nanokompozita

Dodatak ugljikovih nanocjevčica u nevodljive polimere značajno povećava električnu provodnost sustava, što se može objasniti teorijom perkolacije (engl. *percolation theory*). Ova teorija uključuje stvaranje neprekinute trodimenzionalne mreže ugljikovih nanocjevčica u nevodljivoj matrici koja osigurava vodljivost nanokompozita [10]. Rezultati dosadašnjih istraživanja pokazali su da električna provodnost i prag vodljivosti u polimernim nanokompozitima s ugljikovim nanocjevčicama ovisi o brojnim utjecajima, a najznačajnije o karakteristikama matrice [2, 11] i

ugljikovih nanocjevčica [12] te o dispergiranošći i raspodijeljenosti ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici [13]. Najmanja količina punila koja uzrokuje nagli porast električne provodnosti naziva se prag vodljivosti (p_c).

U ovom radu metodom četiri kontakta istraživana je učinak dodatka MWCNT na vodljivost PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT nanokompozita. Na dostupnoj opremi pad napona na uzorku koji je bilo moguće izmjeriti odgovara električnoj provodnosti od oko $3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Prema literaturnim podacima električnoj provodnost polietilenske matrice reda je veličine $10^{-20} \text{ S cm}^{-1}$ [14]. Mjerenja provedena u ovom radu pokazala su da niti jedan nanokompozit PE-LD+MWCNT kao ni PE-HD sustavi s manje od 3 % mas. MWCNT ne pokazuju mjerljiv pad napona. Valja napomenuti da je na istoj opremi istraživana učinak MWCNT-a na vodljivost PLA i PU matrica te da su dobiveni mjerljivi padovi napona s vrlo malim udjelima punila (0,2 ili 0,5 mas. %) [15-17]. U ovom radu uspješno su izmjerene vrijednosti pada napona samo PE-HD+MWCNT nanokompozita s 3 i 4 mas. % MWCNT-a. Rezultati električne otpornosti i električne provodnosti izračunate prema jednadžbama 3 i 4 prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Električna otpornost i električna provodnost za sustave PE-HD+MWCNT

Uzorak	$\rho / \Omega \text{ cm}$	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$
PE-HD+MWCNT 3%	$1,40480 \cdot 10^6$	$7,11881 \cdot 10^{-7}$
PE-HD+MWCNT 4%	$2,68187 \cdot 10^5$	$3,73162 \cdot 10^{-6}$

Dobiveni rezultati pokazuju da se dodatkom 3 % mas. MWCNT u PE-HD električna provodnost povećava u odnosu na čistu matricu za 14 redova veličina, a dodatak 4 % mas. dalje povećava električna provodnost za manje od jednog reda veličine. Kako bi se objasnili dobiveni rezultati analizirane su dosadašnje spoznaje o učinku MWCNT na provodnost polimera. Dodatak MWCNT polimernoj matrici mijenja električna svojstva nanokompozita, međutim MWCNT imaju nekoliko učinaka koji mogu biti više ili manje izraženi ovisno o polimernoj matrici.

Dosadašnje spoznaje upućuju da se značajnije poboljšanje električnih svojstava postiže s amorfnim nego s kristaliničnim matricama. Logakis i sur. analizirali su vodljivost većeg broja nanokompozita s kristaliničnim i amorfnim polimerima i istom vrstom MWCNT (NC 7000), iz čega je vidljivo da se više vrijednosti vodljivosti postižu u sustavima s amorfnim polimernim matricama [11]. Ova znanstvena spoznaja objašnjena je činjenicom da odsutnost kristaliničnog sloja polimera, posebice oko MWCNT omogućava međusobno blizak položaj vodljivih MWCNT u polimeru, što je nužan uvjet za ostvarivanje visoke vodljivosti. Na slične zaključke upućuje i istraživanje električne otpornosti MWCNT nanokompozita s polilaktidnim (PLA) matricama visokog (HC-PLA) i niskog stupnja kristalnosti (LC-PLA) [2]. Rezultati su pokazali da je pri udjelima MWCNT od 1 % i više otpornost za osam redova veličina manja, odnosno provodnost veća, za sustave s LC-PLA u odnosu na sustave s HC-PLA. Dobiveni rezultati objašnjeni su činjenicom da se tijekom pripreme sustava s HC-PLA nanopunilo koncentrira u amorfnim područjima te stoga dolazi do njihove agregacije, te se posljedično stvara slabija mreža MWCNT uslijed čega je prijenos elektrona u kristalnim područjima manje učinkovit.

Prema tome, očekuje se da dodatkom MWCNT sustavi s PE-LD matricom ostvaruju više vrijednosti vodljivosti nego sustavi s PE-HD matricom. U ovom istraživanju nanokompozitni sustavi PE-LD+MWCNT nisu postigli prag vodljivosti unatoč većem udjelu amorfne faze. U nanokompozitnim sustavima PE-HD s 3 mas. % i 4 mas. % MWCNT ostvarena je mjerljiva električna provodnost, iako imaju veći udio kristalne faze u odnosu na sustave s PE-LD matricom. Ovi rezultati mogu se objasniti činjenicom da je u ovim sustavima tijekom kristalizacije MWCNT punilo koncentrirano u gotovo ravnu crtu uz rub uzorka te se time stvorila mreža povezanih MWCNT (slika 1) koja omogućuje vodljivost nanokompozita.

Istraživanja vodljivosti polimernih nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama od velikog su interesa. Generalno, krutine se obično klasificiraju prema vodljivosti na sobnoj temperaturi. Vodljivi materijali imaju vodljivost veću od nekoliko tisuća $S\text{ cm}^{-1}$, izolatori manje od $10^{-12}\text{ S cm}^{-1}$, a poluvodički materijali između ovih vrijednosti [8]. Polimerni nanokompozitni materijali s ugljikovim nanocjevčicama ne dosežu vodljivost vodljivih materijala već poluvodičkih. Međutim, mogu imati značajnu primjenu koja se razmatra u brojnim istraživanjima sustava s MWCNT, a uključuje moguću primjenu za odvođenje elektrostatskog naboja, elektrostatsko bojanje i zaštitu od interferencije elektromagnetskih-radio frekvencija (EMI) [11]. Povećanje vodljivosti da bi se ostvarilo odvođenje elektrostatskog naboja i zaštita od interferencije elektromagnetskih-radio frekvencija vrlo su važne za neke dijelove zrakoplova. Odvođenje elektrostatskog naboja važno je i za neke druge primjene primjerice za kućišta računala, vanjske automobilske dijelove te cijevi za gorivo. Rasponi vodljivosti koje materijal mora zadovoljiti da bi mogao imati navedene primjene prikazani su u tablici 4.

Prema podacima prikazanim u tablici 4 dodatkom 4 mas. % MWCNT u PE-HD matricu ostvaruje se električna provodnost dostatna za primjenu ovog nanokompozita kao antistatičkih materijala i za elektrostatsko bojanje, a dodatkom 3 mas. % samo za primjenu kao antistatičkih materijala.

Tablica 4. Vrijednosti vodljivosti poluvodičkih materijala koje je potrebno zadovoljiti da bi nanokompozit imao navedenu primjenu

Primjena	Električna provodnost / $S\text{ cm}^{-1}$
Odvođenje elektrostatskog naboja	više od 10^{-12}
Elektrostatsko bojanje	više od 10^{-6}
Zaštita od interferencije elektromagnetskih-radio frekvencija	više od 10^{-1}

4. ZAKLJUČAK

Optičkom polarizacijskom mikroskopijom utvrđeno je da je punilo MWCNT bolje raspodijeljeno u PE-LD matrici u odnosu na PE-HD matricu. Bolja raspodijeljenost MWCNT nanopunila u PE-LD matrici osigurava bolji prijenos naprezanja kroz sustav te stoga u konačnici veće poboljšanje maksimalne čvrstoće u sustavima s PE-LD matricom nego u sustavima s PE-HD matricom.

Rezultati istraživanja pokazali su da se prekidno istezanje za sustave PE-HD+MWCNT smanjuje dodatkom punila, a za sustave PE-LD+MWCNT raste, što je posljedica učinka koji ima MWCNT nanopunilo na stupanj kristalnosti koji se u sustavu PE-LD povećava a u sustavima PE-HD smanjuje. Sa stanovišta mehaničkih svojstava u sustavima PE-HD+MWCNT najveće poboljšanje mehaničkih svojstava ostvaruje se dodatkom 2 mas. % punila, a za sustave PE-LD+MWCNT dodatkom 1 mas. % punila.

U nijednom sustavu PE-LD+MWCNT ne dostiže se mjerljiva električna provodnost dok se u sustavima s 4 mas. % MWCNT u PE-HD matrici ostvaruje električna provodnost dostatna za primjenu ovog nanokompozita kao antistatičkih materijala i za elektrostatsko bojanje, a dodatkom 3 mas. % samo za primjenu kao antistatičkih materijala. Dobiveni rezultati posljedica su specifične morfologije ovih sustava u kojima se MWCNT nanopunilo u PE-HD matrici koncentrira u kontinuirano područje u obliku crte što osigurava vodljivost nanokompozita.

5. LITERATURA

- [1] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley VCH GmbH & KGaA, Weinheim, 2003.
- [2] C.-F. Kuan., H.-C. Kuan, C.-C. Ma, C.-H. Chen, *J. Phys. Chem. Solids*, 69 (2008) 1395-1398.
- [3] J.T. Yoon, S. H. Lee, Y. G. Jeong, *Compos. Sci. Technol.*, 70 (2010) 776-782.
- [4] Z. Xu, Y. Niu, L. Yang, W. Xie, H. Li, Z. Gan, Z. Wang, *Polymer*, 51 (2010) 730-737.
- [5] Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
- [6] P. J. F. Harris, *Carbon nanotube science*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [7] N. Tomczak, D. Janczewski, M. Han, G. Julius Vancso, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 393-340.
- [8] S. Roth, D. Carroll, *One-Dimensional Metals*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Second Ed. 2004.
- [9] S. Lučić Blagojević, D. Schlosser, M. Šantolić, *Zbornik radova V. HSKTM*, S. Lučić Blagojević (ur.) (2016) 43-54.
- [10] S. Maiti, N. K. Shrivastava, S. Suin, B. B. Khatua, *Express Polym. Lett.* 7 (2013) 505–518.
- [11] E. Logakis, C. Pandis, P. Pissis, J. Pionteck, P. Pötschke., *Compos. Sci. Technol.*, 71 (2011) 854-862.
- [12] M. S. Han, Y. K. Lee, C. H. Yun, H. S. Lee, C. J. Lee, Y. N. Kim, *Synth. Met.*, 161 (2011)1629-1634.
- [13] E. Logakis, P. Pissis, D. Pospiech, A. Korwitz, B. Krause, U. Reuter, P. Pötschke, *Eur. Polym. J.*, 46 (2010) 928–936.
- [14] T. McNally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, J. P. Quinn, *Polymer*, 46 (2005) 8222–8232.
- [15] D. Brletić, *Diplomski rad: Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na mehanička i električna svojstva polilaktida*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, srpanj 2014.
- [16] Ana Kazalac, *Diplomski rad: Utjecaj obrade ugljikovih nanocjevčica na strukturu i svojstva polilaktida*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, srpanj 2015.
- [17] M. Zeljko, *Diplomski rad: Utjecaj modifikacije višestjenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, rujan 2016.

UTJECAJ VIŠESTIJIENIH UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA NA TOPLINSKA SVOJSTVA I POSTOJANOST POLIETILENA

INFLUENCE OF MULTIWALL CARBON NANOTUBES ON THE THERMAL PROPERTIES AND STABILITY OF POLYETHYLENE

Sanja Lučić Blagojević, Dina Schlosser, Mario Šantolić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Republika Hrvatska, slucic@fkit.hr

Sažetak

U ovom radu istražen je učinak višestijernih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) na toplinska svojstva i postojanost polietilena niske gustoće (PE-LD) i polietilena visoke gustoće (PE-HD). Nanokompozitni sustavi s udjelom MWCNT od 0 do 4 mas. % pripremljeni su postupkom iz taline u dvopužnom ekstruderu. Toplinska svojstva u neizotermnim i izotermnim uvjetima određena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), a toplinska postojanost termogravimetrijskom analizom (TGA). Rezultati su pokazali da dodatak MWCNT nanopunila značajno utječe na brzinu kristalizacije, udio i uređenost kristalne faze u istraživanim sustavima. Dodatkom MWCNT nanopunila povećava se toplinska postojanost obje matrice ali je ovaj učinak znatnije izražen u PE-HD+MWCNT sustavima.

Ključne riječi: polietilen, višestijerne ugljikove nanocjevčice, toplinska svojstva, toplinska postojanost

1. UVOD

Polietilen je komercijalno vrlo važan polimer koji ovisno o strukturi makromolekula može imati različit stupanj kristalnosti. Stupanj kristalnosti, kao posljedica sredene strukture ovisi o građi makromolekula [1]. Linearne polietilenske makromolekule mogu sadržavati i određeni broj bočnih skupina koje onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti. Bočne skupine mogu biti dugolančane i kratkolančane. Polietilen visoke gustoće (PE-HD) ima linearnu strukturu makromolekula, što rezultira većim udjelom kristalne faze, gustoćom i talištem. Polietilen niske gustoće (PE-LD) nastaje lančanom polimerizacijom etilena (radikalnim mehanizmom), što dovodi do vrlo velike granatosti molekula. Veću postojanost na utjecaj otapala i propusnost plinova i para ima PE-HD. Stupanj kristalnosti utječe na gustoću, mehanička, toplinska i druga svojstva polietilena [1].

U novije vrijeme područje polimernih nanokompozita predmet su brojnih istraživanja. Polimerni nanokompoziti su višefazni sustavi u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza, a diskontinuirana faza je punilo kojem je najmanje jedna dimenzija reda veličine nanometra. Utjecaj punila na svojstva kompozitnog materijala ovisi o kemijskoj i morfološkoj strukturi, veličini čestica, specifičnoj površini i sposobnosti uspostavljanja interakcija s polimernom matricom. Nanopunila zbog malih dimenzija čestica i velike specifične površine, a time i kontakta s polimernom matricom uzrokuju znatne promjene u strukturi, morfologiji i svojstvima polimerne matrice već pri dodatku malih udjela [2].

Ugljikove nanocjevčice, koje imaju promjer reda veličine do nekoliko desetaka nanometara, zbog svojih iznimnih mehaničkih, toplinskih i električnih svojstava [3] značajna su skupina nanopunila koja ima velik potencijal kao dodatak polimernim materijalima. Za razliku od jednostijernih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT) koje se sastoje od jednog grafenskog sloja smotanog u cilindar, višestijerne ugljikove nanocjevčice (MWCNT) izgrađene su od više smotanih grafenskih slojeva.

Ranija istraživanja pokazala su kako dodatak ugljikovih nanocjevčica znatno utječe na kristalizaciju [4-8] i toplinsku postojanost [9-11] brojnih polimera, primjerice polilaktida, polipropilena, polikaprolaktona, polibutilen sukcinata, poliuretana ili poliamida. Cilj ovog rada bio je istražiti učinak dodatka MWCNT na toplinska svojstva i postojanost PE-LD-a i PE-HD-a, odnosno analizirati učinak na stupanj i brzinu kristalizacije, uređenost kristalne faze te proces razgradnje ovih polimernih matrica. Paralelno s ovim istraživanjima provedena je i analiza raspodijeljenosti MWCNT u PE-LD i PE-HD matricama te je istražen učinak dodatka MWCNT na mehanička i električna svojstva [12].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

U ovom radu istražen je učinak dodatka MWCNT nanopunila na toplinska svojstva i postojanost nanokompozita s PE-LD-om komercijalnog naziva DOW™ LDPE 150E, proizvođača Dow, Švicarska, koji je pogodan za pripravu filmova te PE-HD-om komercijalnog naziva DOW™ HDPE KT 10000 UE, proizvođača Dow, Švicarska, koji ima vrlo usku raspodjelu molekulskih masa, a pogodan je za preradu postupkom injekcijskog prešanja.

Kao nanopunilo korištene su ugljikove nanocjevčice s više stjenki proizvođača Chengdu Organic Chemicals Co.Ltd., Kina, čistoće 85%. Unutarnji promjer MWCNT iznosi 5 – 15 nm a vanjski >50 nm. Duljina nanocijevi je 10-20 μm , a specifična površina im je 40 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

2.2. Priprava nanokompozita

Uzorci polimernih matrica, nanokompozita PE-LD+MWCNT i PE-HD+MWCNT pripravljeni su na dvopužnom ekstruderu (Rondol 21mm LAB TWIN). Prije dodavanja u ekstruder komponente su pomiješane i homogenizirane. Temperaturni profil u zonama ekstrudera od lijevka prema mlaznici bio je 150/170/175/180/180/180 °C uz brzinu okretaja pužnih vijaka od 80 $^\circ/\text{min}$. Tanki „špageti“ dobiveni ekstrudiranjem usitnjeni su na granulatoru. Ispitna tijela dobivena su prešanjem granula na laboratorijskoj hidrauličkoj Dake preši. Prešanje je provedeno predgrijavanjem materijala 3 – 4 minute i zatim prešanjem 5 minuta pri 180 °C i tlaku od $25 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ te naglim hlađenjem vodom. Dimenzije dobivenih pločica iznosile su oko 100 x 100 mm. Opisanim postupkom pripravljene su pločice čistih PE-LD i PE-HD matrica te nanokompozita s 0,5, 1, 2, 3 i 4 mas. % MWCNT-a.

2.3. Karakterizacija nanokompozita

2.3.1. Određivanje toplinskih svojstava tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Toplinska svojstva polietilena niske gustoće (PE-LD) i polietilena niske visoke gustoće (PE-HD) te kompozita s MWCNT nanopunilom u neizotermnim i izotermnim uvjetima istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) na instrumentu DSC 823 Mettler Toledo. Instrument je baždaren mjerenjem temperature i entalpije taljenja indija. Mjerenje toplinskih svojstava istraživanih polietilenskih sustava u neizotermnim uvjetima provedeno u struji dušika protoka 50 mL min^{-1} zagrijavanjem do 180 °C kako bi se izbrisala toplinska povijest te su nakon toga praćene promjene tijekom hlađenja do -90 °C i ponovnog zagrijavanja do 180 °C. Brzina zagrijavanja i hlađenja bila je 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$, a masa uzorka oko 10 mg.

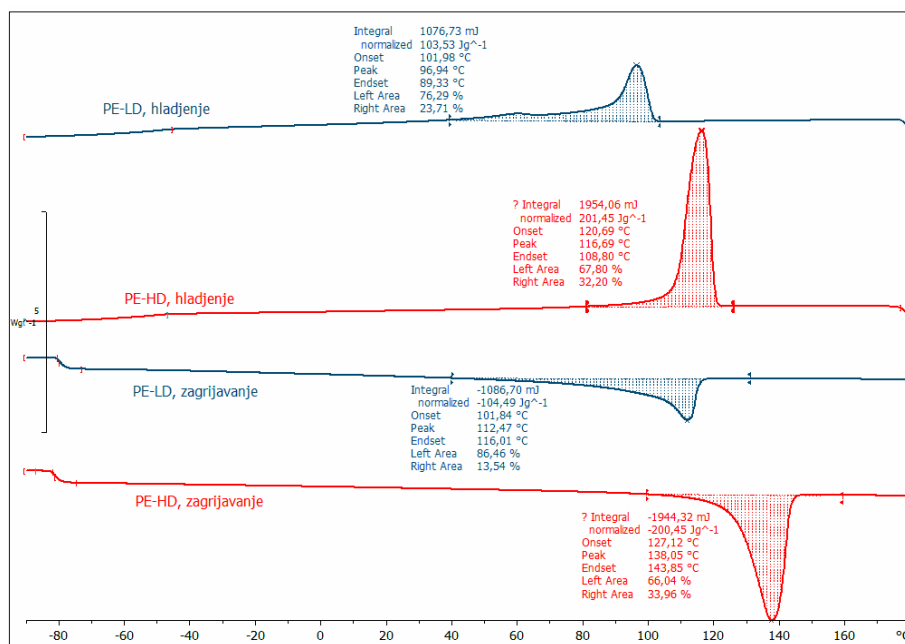
Izotermna mjerenja provedena su u struji dušika protoka 50 mL min^{-1} zagrijavanjem do 180 °C, te brzim hlađenjem 50 $^\circ\text{C min}^{-1}$ (kako bi se spriječila kristalizacija) do temperature izotermne kristalizacije T_c . Izotermna kristalizacija praćena je u vremenu od 20 min. Temperatura izotermne kristalizacije tijekom ispitivanja PE-LD sustava bila je 103 °C, a PE-HD sustava 125 °C.

Termogravimetrijska analiza provedena je na instrumentu TA Instruments Q500 zagrijavanjem od 25 °C do 600 °C brzinom od 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$. Masa uzorka bila je oko 10 mg.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Toplinska svojstva u neizotermnim uvjetima

Toplinska svojstva PE-LD i PE-HD matrica i njihovih nanokompozita u neizotermnim uvjetima ispitana su metodom kako je opisano u eksperimentalnom dijelu. Analizirani su ciklusi hlađenja (nakon zagrijavanja iznad tališta) i potom zagrijavanja. Na termogramima navedenih koraka za matrice PE-LD i PE-HD (slika 1) vidljive su razlike u prijelazima koje se događaju tijekom hlađenja i zagrijavanja.



Slika 1. DSC termogrami hlađenja i zagrijavanja PE-HD i PE-LD matrica

Na termogramima dobivenim hlađenjem talina PE-HD i PE-LD matrica vidljivi su egzotermni pikovi kristalizacije koji se razlikuju po položaju, obliku i veličini. PE-HD ima jednostruki pik kristalizacije koji se nalazi u znatno užem temperaturnom području od dvostrukog pika kristalizacije PE-LD-a. Temperatura pika kristalizacije mjera je brzine kristalizacije polimera pri čemu viša temperatura tijekom hlađenja upućuje na bržu kristalizaciju. S obzirom da PE-HD ima višu temperaturu kristalizacije ($116,7^{\circ}C$) nego PE-LD ($96,9^{\circ}C$) može se zaključiti da PE-HD brže kristalizira. Usporedbom entalpije kristalizacije (površina ispod pika), koja je mjera udjela kristalne faze odnosno stupnja kristalnosti vidljivo je da PE-HD znatno veću entalpiju kristalizacije ($\Delta H_c = 201,5 J g^{-1}$) u odnosu na PE-LD ($\Delta H_c = 103,5 J g^{-1}$). Navedene razlike u brzini kristalizacije i stupnju kristalnosti proizlaze iz razlika u obliku lanca makromolekula. Linearne makromolekule zbog svoje jednostavne strukture imaju veću sklonost međusobnog pakiranja u snopove paralelnih molekula te stoga PE-HD ima veći udio kristalne faze. Nasuprot tome, kod PE-LD-a, dolazi do steričkih ometanja između bočnih skupina što ometa kristalizaciju te je udio kristalne faze manji nego kod PE-HD-a.

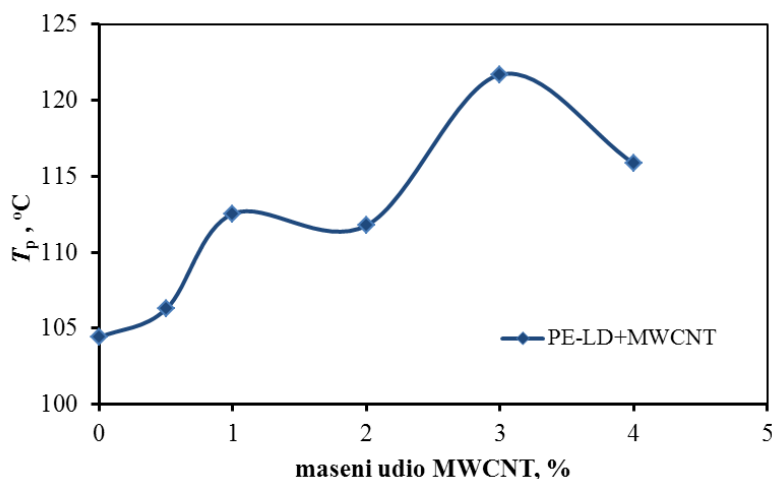
Na krivuljama za PE-LD i PE-HD dobivenim tijekom zagrijavanja vidljiv je samo endotermni pik taljenja kristalne faze, što upućuje da je sav udio matrica iskristalizirao tijekom hlađenja. Temperatura taljenja za PE-HD iznosi $138,0^{\circ}C$, a za PE-LD $112,4^{\circ}C$. Viša vrijednost temperature taljenja za PE-HD posljedica je uređenije strukture, odnosno potrebna je veća količina toplinske energije da se razori takva kristalna struktura. Također, entalpija taljenja je za PE-HD veća i iznosi $200,4 J g^{-1}$ a za PE-LD $104,5 J g^{-1}$, što je posljedica većeg udjela kristalne faze u PE-HD matrici koji je iskristalizirao tijekom hlađenja.

Učinak dodatka MWCNT nanopunila na brzinu kristalizacije praćen je preko promjena temperature maksimuma pika (T_{max}) ili temperature početka kristalizacije (T_p), a učinak na udio kristalne faze preko promjena entalpija kristalizacije (ΔH_c). Vrijednosti očitanih karakterističnih temperatura i entalpija za PE-LD nanokompozite prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Određene vrijednosti karakterističnih temperatura i entalpije kristalizacije za PE-LD+MWCNT sustave

Uzorak	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_c(1) / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c(1) / \text{J g}^{-1}$	$T_c(2) / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c(2) / \text{J g}^{-1}$	$\Delta H_c(\text{uk}) / \text{J g}^{-1}$
PE-LD	104	97	91,8	61	18,9	115,8
PE-LD +MWCNT 0,5%	106	96	93,9	60	20,1	116,4
PE-LD +MWCNT 1%	112	97	88,3	61	17,2	114,2
PE-LD +MWCNT 2%	111	97	86,1	61	14,1	111,2
PE-LD +MWCNT 3%	121	97	89,9	61	14,8	111,7
PE-LD +MWCNT 4%	116	98	84,1	61	12,4	110,2

Za sustave PE-LD+MWCNT u procesu hlađenja temperature maksimuma pikova, $T_c(1)$ i $T_c(2)$ povećavaju se maksimalno za oko 1 °C, što je zanemariva promjena. Međutim dodatna analiza pokazala je da se dodatkom MWCNT punila do 3 mas. % povećava temperatura početka kristalizacije za oko 17 °C (slika 2). Iako se temperatura maksimuma pikova ne mijenja znatno, temperatura početka kristalizacije raste što upućuje da MWCNT ipak ubrzavaju kristalizaciju PE-LD što je najizraženije u sustavu s 3 mas. % MWCNT, nakon čega se ovaj učinak smanjuje.

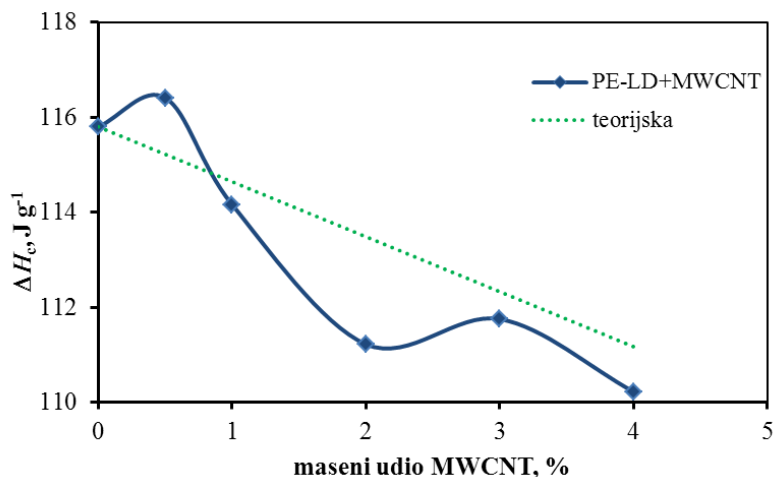


Slika 2. Ovisnost temperature početka kristalizacije o masenom udjelu punila za sustave PE-LD + MWCNT

Dobiveni rezultati u skladu su s ranijim istraživanjima [13] gdje je pokazano da se povećanjem koncentracije MWCNT povećava temperatura početka kristalizacije i pospješuje nukleacija zbog velike površine MWCNT. Utjecaj na temperaturu maksimuma pika (T_{max}) je zanemariv jer je kristalizacija već potaknuta na višim temperaturama na što upućuje povećanje vrijednosti početka kristalizacije (T_p).

Na slici 3. prikazane su vrijednosti ukupne entalpije kristalizacije PE-LD+MWCNT nanokompozita u ovisnosti o masenom udjelu punila. Na grafu je, također, prikazana teorijska krivulja koja uključuje da je zbog dodatka MWCNT nanopunila u nanokompozitima prisutan manji udio polimerne faze koja kristalizira. Generalno, eksperimentalne vrijednosti ispod teorijske krivulje

upućuju da prisutnost nanopunila u polimeru ometa kristalizaciju. Iz grafičkog prikaza za PE-LD nanokompozite vidljivo je da mala količina punila do 0,5 mas. % neznatno potiče nastajanje kristalne faze, a daljnji dodatak punila ometa kristalizaciju matrice PE-LD.



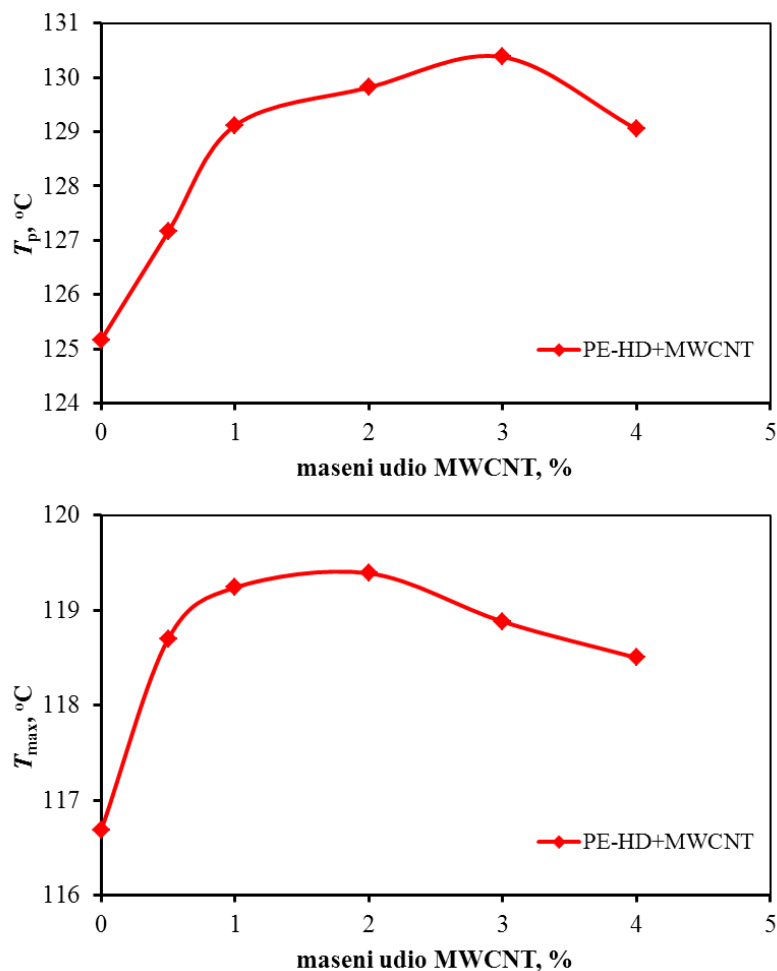
Slika 3. Grafički prikaz ovisnosti ukupne entalpije kristalizacije u procesu hlađenja o masenom udjelu punila za sustave PE-LD+MWCNT

U tablici 2 prikazane su karakteristične vrijednosti temperature i entalpije kristalizacije za sustave PE-HD +MWCNT.

Tablica 2. Određene vrijednosti karakterističnih temperatura i entalpije kristalizacije PE-HD+MWCNT sustava

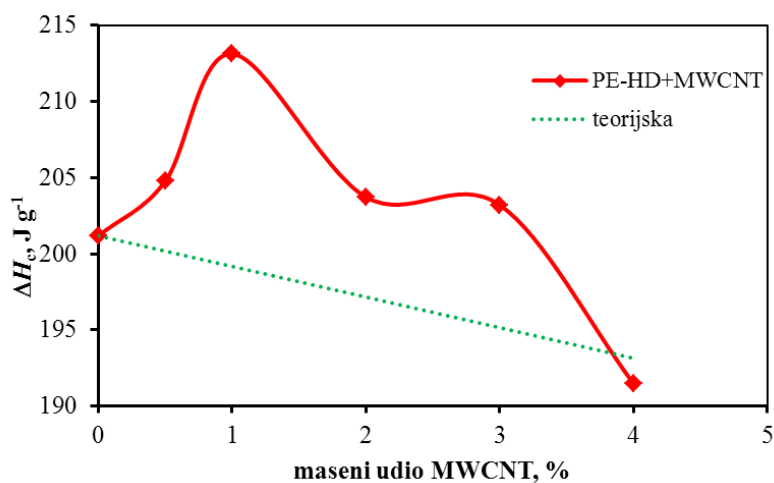
Uzorak	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$
PE-HD	125	117	201,2
PE-HD+MWCNT 0,5%	127	119	204,3
PE-HD+MWCNT 1%	129	119	213,1
PE-HD+MWCNT 2%	130	119	203,7
PE-HD+MWCNT 3%	130	119	203,2
PE-HD+MWCNT 4%	129	119	191,4

Iz slike 4 vidljivo je da se temperatura početka kristalizacije PE-HD-a povećava porastom udjela MWCNT do 3 mas. % za oko 5 °C, kao i maksimuma pika kristalizacije do 2 mas. % za oko 3 °C. Pri višim udjelima punila dolazi do sniženja navedenih temperatura. Iz dobivenih podataka može se zaključiti da MWCNT do određenog udjela ubrzavaju kristalizaciju PE-HD matrice. Ranija istraživanja [14] pokazala su da se temperatura maksimuma pikova povećava povećanjem masenog udjela punila, što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovom radu. Ovi rezultati mogu se objasniti heterogenim nukleacijskim učinkom MWCNT, što znači da površina MWCNT djeluje kao centar nukleacije PE-HD makromolekula.



Slika 4. Ovisnost a) temperature početka kristalizacije i b) temperature maksimuma pikova o masenom udjelu punila za sustave PE-HD + MWCNT

Promjena entalpije kristalizacije PE-HD+MWCNT nanokompozita u ovisnosti o masenom udjelu punila prikazana je na slici 5. Iz rezultata je vidljivo da su eksperimentalno dobivene vrijednosti entalpija za sustave do 3 mas. % punila iznad teorijske krivulje. Ovi rezultati dokazuju da MWCNT potiče kristalizaciju PE-HD matrice što je najizraženije u sustavu s 1 mas. % MWCNT, nakon čega se ovaj učinak smanjuje.



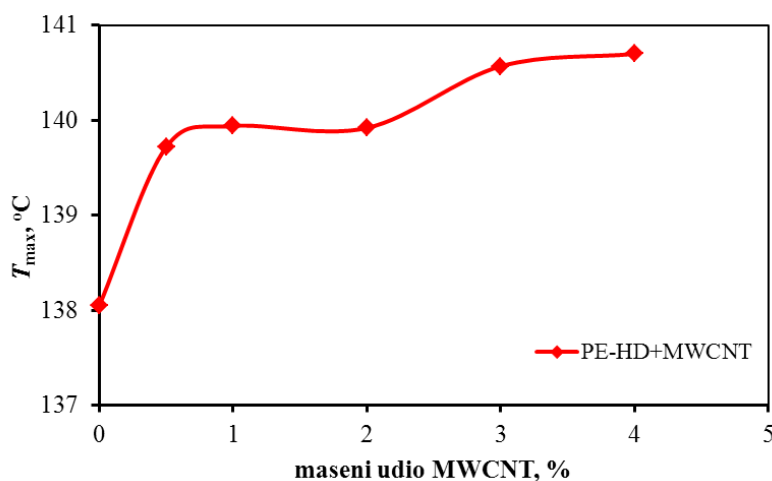
Slika 5. Ovisnost entalpije kristalizacije o masenom udjelu punila za sustave PE-HD+ MWCNT

Iz termograma istraživanih nanokompozitnih PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT sustava dobivenih tijekom zagrijavanja očitane su karakteristične vrijednosti temperature maksimuma i entalpija pikova taljenja koje su prikazane u tablici 3. Iz prikazanih podataka vidljivo je da se temperatura maksimuma pika kristalizacije PE-LD-a ne mijenja, što upućuje da se dodatkom MWCNT nanopunila ne mijenja uređenost kristalne faze. Također se uočava da su entalpije kristalizacije (tablica 1) i entalpije taljenja (tablica 3) za nanokompozitni sustave PE-LD + MWCNT različite, odnosno manje su u fazi zagrijavanja nego hlađenja. U fazi zagrijavanja dolazi do rekristalizacije, odnosno pri nižim temperaturama tale se lošije uređene kristalne forme nastale tijekom procesa hlađenja te u isto vrijeme kristaliziraju savršenije forme. S obzirom da instrument određuje samo ukupnu promjenu topline, nije moguće razdvojiti egzotermni proces kristalizacije i endotermni proces taljenja. Stoga, kao mjeru količine kristalne faze uzimamo samo ΔH_c (slika 3) kojom je utvrđeno da MWCNT ometaju kristalizaciju PE-LD-a.

Tablica 3. Određene vrijednosti karakterističnih temperatura i entalpije taljenja za sustave PE-LD+MWCNT i PE-HD-MWCNT

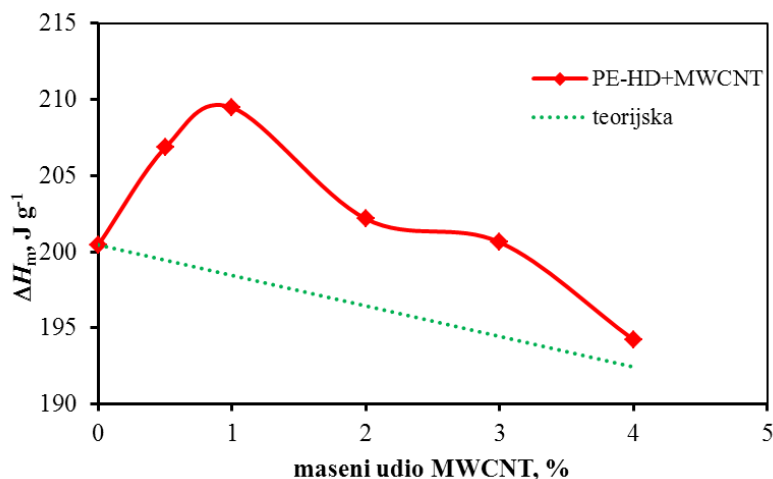
Uzorak	$T_{max} / ^\circ C$	$\Delta H_m / J g^{-1}$
PE-LD	112	104,3
PE-LD +MWCNT 0,5%	113	103,7
PE-LD +MWCNT 1%	113	94,5
PE-LD +MWCNT 2%	113	103,4
PE-LD +MWCNT 3%	113	104,5
PE-LD +MWCNT 4%	112	97,3
PE-HD	138	200,4
PE-HD+MWCNT 0,5%	140	206,8
PE-HD+MWCNT 1%	140	209,4
PE-HD+MWCNT 2%	139	202,1
PE-HD+MWCNT 3%	141	200,6
PE-HD+MWCNT 4%	141	194,2

Temperatura maksimuma pika taljenja PE-HD povećava se u ispitivanom rasponu udjela MWCNT (slika 6), što ukazuje da tijekom kristalizacije u hlađenju zbog prisutnosti MWCNT nastaju uređenije kristalne forme.



Slika 6. Ovisnost maksimuma temperature taljenja o masenom udjelu punila za sustave PE-HD+MWCNT

Za nanokompozitni sustav PE-HD + MWCNT entalpije kristalizacije i entalpije taljenja su sličnih vrijednosti, odnosno u procesu zagrijavanja ne dolazi do rekristalizacije. Kao i rezultati entalpije kristalizacije, i analiza rezultata entalpije taljenja pokazuje da se do 1 mas. % MWCNT ova vrijednost povećava, nakon čega daljnji dodatak MWCNT uzrokuje smanjenje entalpije (slika 7). Sve eksperimentalne vrijednosti su iznad teorijske krivulje što potvrđuje da dodatak MWCNT potiče kristalizaciju PE-HD.



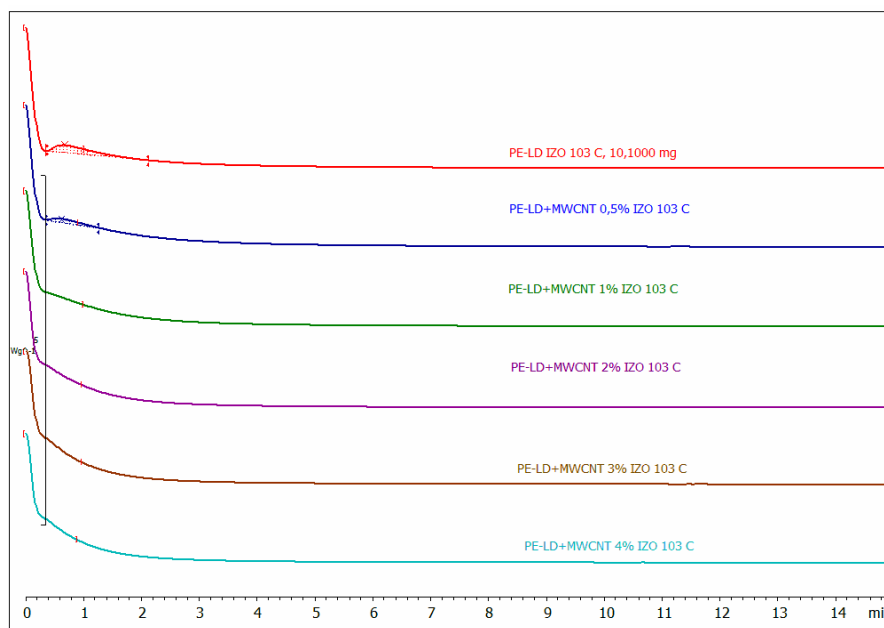
Slika 7. Grafički prikaz ovisnosti entalpije taljenja u procesu zagrijavanja o masenom udjelu punila za sustave PE-HD+MWCNT

Istraživanja u ovom radu pokazala su da MWCNT nanopunilo ubrzava kristalizaciju PE-LD i PE-HD matrice. Međutim, dodatak ovog nanopunila ima suprotan učinak na stupanj kristalnosti PE-LD i PE-HD matrica. MWCNT nanopunilo snižava stupanj kristalnosti PE-LD matrice, a povećava kristalnost PE-HD matrice. Ovi rezultati mogu se povezati s istraživanjima raspodijeljenosti MWCNT u ovim matricama, koji su pokazali da je MWCNT nanopunilo bolje raspodijeljeno u PE-LD nego u PE-HD matrici [12]. Bolja raspodijeljenost ovog nanopunila u PE-LD uzrokuje znatnije smanjenje kontinuiteta matrice čime se ograničava proces kristalizacije što rezultira sniženjem stupnja kristalnosti.

3.2. Kristalizacija u izotermnim uvjetima

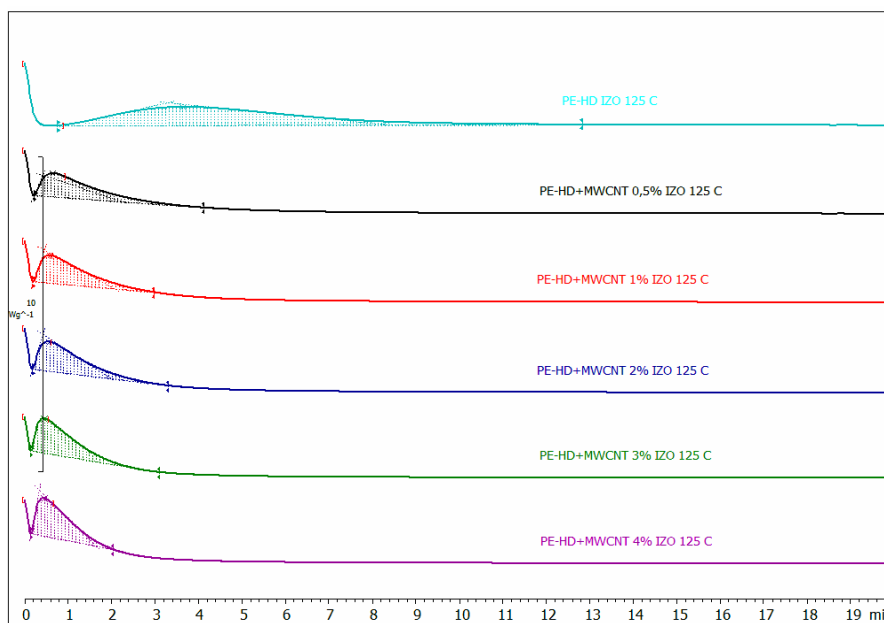
Za nanokompozitne sustave PE-LD+MWCNT i PE-HD+MWCNT istraživana je i kristalizacija u izotermnim uvjetima.

Kako bi se dobio pik kristalizacije za PE-LD provedena su mjerenja pri velikom broju temperatura izotermne kristalizacije u rasponu od 98 – 105 °C. Odabrana je temperatura izotermne kristalizacije 103 °C budući da pri drugim temperaturama nije bilo moguće dobiti jasno izražene pikove. Dodatkom male količine punila vrijeme maksimuma se smanjuje, a dodatkom veće količine pik se gubi (slika 8). Čistoj matrici PE-LD vrijeme maksimuma je 0,69 min, dok je PE-LD+0,5 mas. % MWCNT 0,54 min, iz čega se može zaključiti da MWCNT ubrzavaju izotermnu kristalizaciju PE-LD.



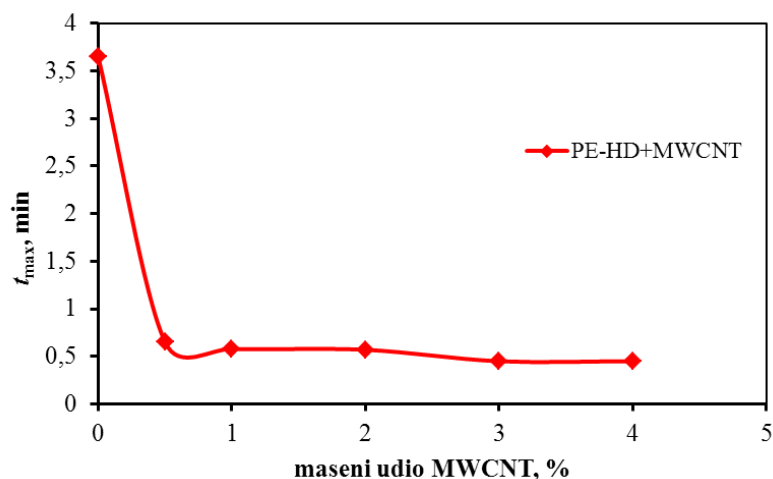
Slika 8. Termogrami izotermne kristalizacije sustava PE-LD + MWCNT

Na slici 9 prikazani su termogrami izotermne kristalizacije PE-HD+MWCNT nanokompozita pri temperaturi 125 °C iz kojih je vidljiva znatna promjena položaja i oblika pika kristalizacije. Vidljivo je da je pik kristalizacije PE-HD matrice vrlo širok što upućuje na višestruku kristalizaciju uzrokovanu velikom polidisperznošću makromolekula. Dodatkom nanopunila MWCNT pik izotermne kristalizacije se sužava što upućuje da kristalizacija započinje na površini MWCNT istovremeno na puno mjesta u uzorku [15].



Slika 9. Termogram izotermne kristalizacije sustava PE-HD + MWCNT

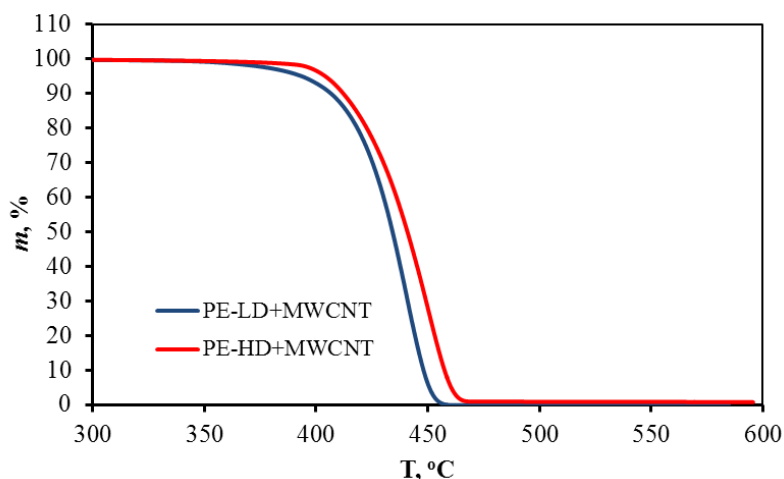
Iz slike 10, koja prikazuje grafičku ovisnost vremena maksimuma pika izotermne kristalizacije PE-HD matrice o masenom udjelu MWCNT pri 125 °C, vidljivo je da se već dodatkom 0,5 mas. % MWCNT vrijeme maksimuma smanjuje za oko 3 minute, dok se daljnjim povećanjem masenog udjela MWCNT praktički i ne mijenja. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da dodatak već i male količine MWCNT nanopunila znatno ubrzava izotermnu kristalizaciju PE-HD matrice.



Slika 10. Ovisnost vremena maksimuma o masenom udjelu punila za sustave PE-HD+MWCNT na temperaturi izotermne kristalizacije 125 °C

3.3. Toplinska postojanost

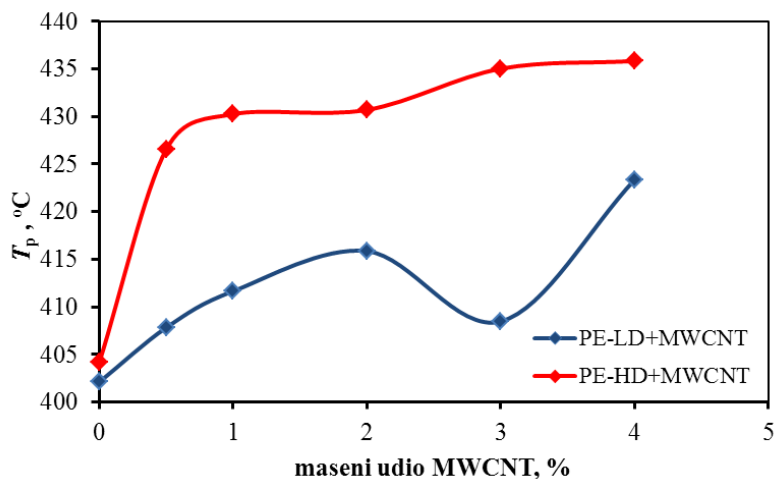
Toplinska postojanost PE-HD + MWCNT i PE-LD + MWCNT nanokompozita istraživana je termogravimetrijskom analizom. Na slici 11 prikazane su TGA krivulje PE-HD i PE-LD matrica. Vidljivo je da razgradnja PE-HD-a započinje pri višoj temperaturi nego razgradnja PE-LD-a. Također je vidljivo da je cijela krivulja PE-HD-a pomaknuta prema višim temperaturama, što znači da je PE-HD matrica toplinski postojanija od PE-LD matrice. Uzrok tome je što dugi i nerazgranati lanci lako kristaliziraju te tvore jake i krute polimere (PE-HD), tj. potrebna je veća temperatura, dok su u PE-LD matrici takve strukture u manjem udjelu odnosno većinu udjela čine strukture s razgranatim lancima.



Slika 11. Termogravimetrijske krivulje PE-LD i PE-HD matrica

Za analizu učinka MWCNT na toplinsku postojanost PE-LD i PE-HD matrica korištene su sljedeće karakteristične vrijednosti određene iz TGA i DTG krivulja: T_{95} , tj. temperatura početka razgradnje pri kojoj je razgrađeno 5% mase uzorka i T_{50} , temperatura kod koje je razgrađeno 50% uzorka. Vrijednosti ovih temperatura za istraživane sustave PE-HD + MWCNT i PE-LD+MWCNT nanokompozite prikazane su na slikama 12 i 13.

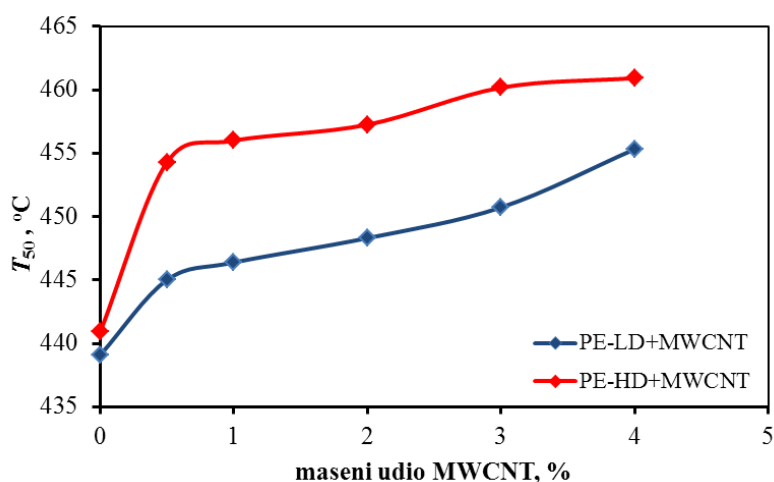
Iz rezultata je vidljivo da dodatak MWCNT, u području koncentracija do 4 mas. %, znatno utječe na temperaturu početka razgradnje PE-HD-a, koja se povećava povećava za max. 30 °C. Također i dodatkom MWCNT PE-LD matrici temperatura početka razgradnje se povećava za oko 17 °C, što je ipak manje nego za PE-HD.



Slika 12. Ovisnost temperature početka razgradnje o masenom udjelu MWCNT

Iz rezultata je također vidljivo da dodatak MWCNT više utječe na temperaturu T_{50} koja za sustav PE-HD + MWCNT koja raste u cijelom području koncentracija do maksimalno oko 14 °C, a za PE-LD + MWCNT za oko 9 °C (slika 13).

Iz rezultata se može zaključiti da dodatak punila MWCNT poboljšava toplinsku postojanost obje polietilenske matrice, ali je ovaj učinak znatno izraženiji za PE-HD. Učinak MWCNT nanopunila na poboljšanje toplinske postojanosti može se pripisati činjenici da ono preuzima dio topline na sebe te omogućuju da se toplina ravnomjerno širi kroz cijeli uzorak i time matricu čine više otpornom na toplinsku razgradnju [15].



Slika 13. Ovisnost temperature razgradnje 50% uzorka o masenom udjelu punila

4. ZAKLJUČAK

Rezultati neizotermne DSC analize pokazali su da PE-HD matrica brže kristalizira, ima viši stupanj kristalnosti i formira uređeniju kristalnu fazu od PE-LD matrice. Dobiveni rezultati posljedica su razlike oblika makromolekulnih lanaca, budući da PE-HD ima linearne, a PE-LD razgranate lance što ometa njihovu kristalizaciju. MWCNT nanopunilo znatno utječe na proces kristalizacije. Dodatkom do 3 mas. % MWCNT-a u obje matrice temperatura početka kristalizacije se kontinuirano povećava što upućuje da do ovog udjela MWCNT nanopunilo ubrzava njihovu kristalizaciju, nakon čega se ovaj učinak smanjuje. Dodatak MWCNT nanopunila znatnije ubrzava kristalizaciju PE-LD matrice nego PE-HD matrice. Rezultati entalpije kristalizacije pokazali su da MWCNT nanopunilo potiče kristalizaciju PE-HD matrice odnosno ima heterogeni nukleacijski učinak koji se pripisuje činjenici da površina MWCNT djeluje kao centar nukleacije PE-HD makromolekula. Stupanj kristalnosti u ovim sustavima raste do 1 mas. % MWCNT-a, a zatim se smanjuje. Nasuprot tome, MWCNT nanopunilo ima suprotan učinak na kristalizaciju PE-LD matrice odnosno ometa njenu kristalizaciju te se stupanj kristalnosti smanjuje.

Iz rezultata izotermne DSC analize može se zaključiti da dodatak MWCNT punila znatno ubrzava izotermnu kristalizaciju PE-HD matrice.

MWCNT nanopunilo poboljšava toplinsku postojanost obje polietilenske matrice jer omogućava da se toplina ravnomjerno širi kroz matricu te se početak razgradnje pomiče prema višim temperaturama. Ovaj učinak znatnije je izražen u PE-HD matricu.

5. LITERATURA

- [1] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
- [2] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH GmbH & KGaA, Weinheim, 2003.
- [4] Z. Xu, Y. Niu, L. Yang, W. Xie, H. Li, Z. Gan, Z. Wang, *Polymer*, 51 (2010) 730–737.
- [5] S. H. Park, S. G. Lee, S. H. Kim, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.*, 46 (2013) 11–18.
- [6] E. Logakis, E. Pollatos, Ch. Pandis, V. Peoglos, I. Zuburtikudis, C. G. Delides, A. Vatalis, M. Gjoka, E. Syskakis, K. Viras, P. Pissis, *Compos. Sci. Technol.*, 70 (2010) 328–335
- [7] M. Sarah Mohlala, S. S. Ray, *Solid State Phenom.*, 140 (2008) 97-102.
- [8] L. Song, Z. Qiu, *Polym. Degrad. Stabil.*, 94 (2009) 632–637.
- [9] Q. Jing, J. Y. Law, L. P. Tan, V. V. Silberschmidt, L. Li, Z. Dong, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.*, 70 (2015) 8–15.
- [10] C.-S. Wu, H.-T. Liao, *Polymer*, 48 (2007) 4449-4458.
- [11] J. Li, L. Tong, Z. Fang, A. Gu, Z. Xu, *Polym. Degrad. Stabil.*, 91 (2006) 2046-2052.
- [12] S. Lučić Blagojević, N. Stančić, M. Šantolić, A. Pustak, *Zbornik radova V. HSKTM*, S. Lučić Blagojević (ur.) (2016) 30-54.
- [13] S. H. Abbasi, I. A. Hussein, M. Anwar Parvez, *J. Appl. Polym. Sci.*, 119 (2011) 290-299.
- [14] D. Xiang, E. Harkin in-Jones, D. Linton, *RSC Adv.*, 4 (2014) 44130–44140.
- [15] S.L. Kodjie, L. Li, B. Li, W. Cai, C. Y. Li, M. Keating, *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.*, 45(2006) 231–245.
- [16] J. Zicans, R. Merijs Meri, T. Ivanova, J. Biteniaks, R. Maksimov, C. Vasile, V. E. Musteata, 15th European conference on composite materials, Venice, Italy, 24-28 June 2012., str.1-8.

UTJECAJ PČELINJEG VOSKA NA SVOJSTVA BINARNIH I TERNARNIH POLIMERNIH MJEŠAVINA

INFLUENCE OF BEEWAX ON THE BINARY AND TERNARY POLYMER BLEND PROPERTIES

Katarina Mužina, Mirna Vujnović, Mirela Leskovic¹

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Republika Hrvatska, mlesko@fkit.hr

Sažetak

U ovom radu istražen je utjecaj dodatka pčelinjeg voska (BW) na svojstva binarnih PCL/BW i ternarnih PCL/BW/PLA mješavina s polikaprolaktonom (PCL) i polilaktidom (PLA). Mjerenjem kontaktnog kuta istražene su površinske karakteristike ishodnih komponenata a na osnovi proračuna parametara adhezije (termodinamičkog rada adhezije, koeficijenta razlijevanja i međupovršinske energije) procijenjene su interakcije na međupovršini PCL/PLA, PCL/BW i PCL/BW/PLA. Mehanička svojstva mješavina određena su rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici, a morfologija i mehanizam popuštanja praćeni su primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM).

Ključne riječi: pčelinji vosak, polimerne mješavine, kompatibilizacija

1. UVOD

Pčelinji vosak (eng. *beeswax*, BW) je složena smjesa linearnih monoestera, hidroksi monoestera i slobodnih masnih kiselina koji čine 35-45 % ukupne mase voska, duljine lanca od 40 do 48 atoma ugljika. Osnovu voska čine ugljikovodici (12-16 %) s neparnim brojem ugljikovih atoma, obično od 27 do 33. Točan sastav pčelinjeg voska ovisi o vrsti pčele, geografskim i klimatskim uvjetima, izvoru hrane, veličini zajednice [1].

Zamiješavanje dva ili više polimera predstavlja učinkovit način razvoja novih polimernih materijala različitih svojstava. Međutim, većina polimera je međusobno nemješljivo. Rezultat toga su mješavine nezadovoljavajućih fizikalnih svojstava što je posljedica slabe adhezije na međupovršini između dviju faza [2,3].

Polikaprolakton (PCL) i polilaktid (PLA) su biorazgradivi alifatski poliesteri, koji predstavljaju važne sirovine za proizvodnju biorazgradive plastike i biomedicinskih materijala. Promjenom udjela pojedinog polimera značajno se mijenjaju svojstva PCL/PLA mješavina od fleksibilnih polimera poput PCL-a do krutih i čvrstih polimera poput PLA, što omogućava njihovu raznoliku primjenu [4-6].

Može se očekivati da će dodatak hidrofobnog BW u PCL/PLA mješavine i PCL polimer rezultirati novim svojstvima. U ovom radu istražen je utjecaj pčelinjeg voska (BW) a) kao kompatibilizatora u PCL/PLA mješavinama te b) kao jedne od komponenata PCL/BW mješavine.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) Capa 6800 - MFR vrijednosti 2,4 g/10 min (160 °C, 2,16 kg), temperature taljenja 58-60 °C, staklišta -60 °C, gustoće 1,145 g/cm³, proizvođača Perstorp, UK, u

obliku peleta (slika 1). Polilaktid (PLA) Ingeo 3251D, MFR vrijednosti 35 g/10 min (190 °C, 2,16 kg), tališta 155-170 °C, staklišta 55-60 °C, gustoće 1,24 g/cm³, proizvođača NatureWorks, USA, u obliku peleta (slika 1). Pčelinji vosak (BW) – prirodni nerafinirani pčelinji vosak, tališta 61-66 °C, gustoće 0,960 g/cm³, domaće proizvodnje, Hrvatska.



Slika 1. Polikaprolakton (PCL) i polilaktid (PLA) polimeri i pčelinji vosak (BW)

2.2. Priprava mješavina

PCL/PLA mješavine sastava 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100 bez i s 5% pčelinjeg voska (BW) pripremljene su u laboratorijskom uređaju za zamješavanje u talini, Brabender gnjetilici, pri 190 °C, pri brzini okretaja pužnih vijaka 60 rpm u vremenu od 10 minuta. PCL/BW mješavine sastava 100/0, 70/30, 50/50, 0/100 zamiješavane su pri temperaturi 80 °C. Pločice za ispitivanja pripremljene su na hidrauličkoj preši Fontune u kalupu dimenzija 100 x 100 mm, debljine 1 mm pri 200 °C za PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavine odnosno pri 80 °C za PCL/BW mješavine.

2.3. Određivanje slobodne površinske energije

Površinske karakteristike PCL, PLA polimera i BW voska istražene su mjerenjem kontaktnog kuta, metodom položene kapi, na uređaju DataPhysics OCA 20, GmbH. Za mjerenja su korištene kapljevine poznatih vrijednosti slobodne površinske energije: voda (redestilirana; $\kappa = 1,33 \mu\text{S}/\text{cm}$) i diiodometan (p.a. 99 %, Aldrich). Mjerenja su provedena pri temperaturi $23 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ s kapljicama volumena 2 μl . Srednja vrijednost kontaktnog kuta za pojedinu testnu kapljevину izražena je kao srednja vrijednost 5 mjerenja. Slobodna površinska energija proračunata je pomoću računalnog programa SCA 20 (Version 2.01, DataPhysics Instruments, GmbH, 2001) primjenom Wuovog modela harmonijske sredine, jednadžba 1 [7]:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_s^d\gamma_{lv}^d}{\gamma_s^d + \gamma_{lv}^d} + \frac{4\gamma_s^p\gamma_{lv}^p}{\gamma_s^p + \gamma_{lv}^p} \quad (1)$$

gdje je γ^d disperzijska, γ^p polarna komponenta slobodne površinske energije, γ_{lv} i γ_s je slobodna površinska energija (napetost površine) kapljevine i krutine, a θ je kontaktni kut.

2.4. Mehanička svojstva

Rastezna ispitivanja provedena su na univerzalnom stroju za mehanička ispitivanja Zwick 1445, pri temperaturi 20 °C i relativnoj vlažnosti 65 %, brzini ispitivanja od 50 mm/min i razmaku čeljusti 50 mm, na epruvetama dimenzija 15x100 mm. Kao rezultat 5 ponovljenih mjerenja dobivene su prosječne vrijednosti rasteznog modula (E , MPa), prekidne čvrstoće (σ , MPa), prekidnog istezanja (ϵ , %) i rada (W , Nm).

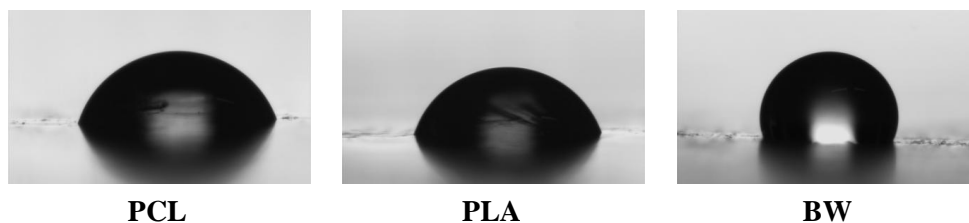
2.5. SEM analiza

Morfologija i mehanizam popuštanja PCL, PLA i BW polimera i PCL/PLA, PCL/BW/PLA i PCL/BW mješavina istraženi su pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) visoke rezolucije, tipa Tescan VEGA 3 – Bruker, u visokom vakuumu pri naponu od 20 kV i pri različitim povećanjima. Prije početka mjerenja uzorci su neparavani zlatom kako bi se osigurala vodljivost.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Kontaktni kut i slobodna površinska energija

Rezultati mjerenja kontaktnog kuta ishodnih PCL i PLA polimera te pčelinjeg voska s vodom i dijodometanom prikazani su u tablici 1, dok su u tablici 2 dane vrijednosti slobodne površinske energije izračunate prema dvoparametarskom modelu harmonijske sredine (Wu) [7]. Na slici 2 dan je prikaz kapljica vode na površini pločice PCL, PLA i BW.



Slika 2. Prikaz kapljice vode na površini uzoraka PCL, PLA i BW

Kontaktni kut s vodom predstavlja mjeru hidrofilnosti odnosno hidrofobnosti površine. Viša vrijednost kontaktnog kuta s vodom ($78,0^\circ$) na PCL-u ukazuje na slabije vlaženje i njegovu hidrofobnu prirodu, dok nešto niža vrijednost kontaktnog kuta s vodom na PLA polimeru ($70,3^\circ$) ukazuje na nešto hidrofilniju prirodu PLA polimera u odnosu na PCL. Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom ($105,0^\circ$) za BW pčelinji vosak, ukazuje na slabo vlaženje površine vodom i visoku hidrofobnost površine.

Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova s vodom i dijodometanom u dobrom su slaganju s literaturnim vrijednostima [8-10].

Tablica 1. Vrijednosti kontaktnog kuta mjerene na PCL, PLA i BW pločicama

Uzorak	Kontaktni kut, $\theta / ^\circ$	
	voda	dijodometan
PCL	$78,4 \pm 0,9$	$43,1 \pm 0,4$
PLA	$70,3 \pm 0,5$	$43,2 \pm 0,5$
BW	$105 \pm 1,0$	$52,8 \pm 1,0$

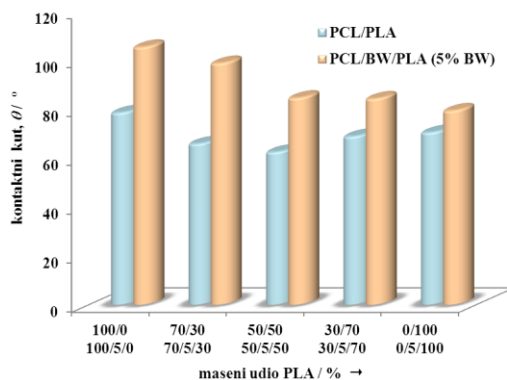
Tablica 2. Vrijednosti slobodne površinske energije PCL, PLA i BW proračunate prema modelu harmonijske sredine [7]

Uzorak	Slobodna površinska energija / mJm^{-2}		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
PCL	38,73	9,34	48,08
PLA	38,69	13,03	51,72
BW	32,59	0,44	33,03

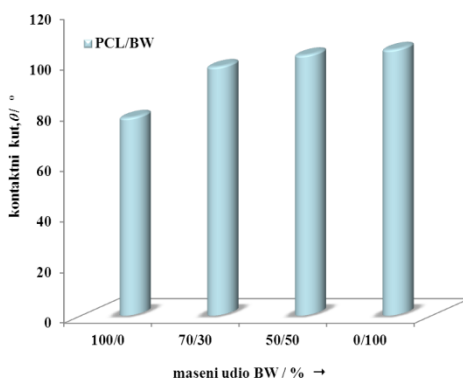
Dobivene vrijednosti slobodne površinske energije, prikazane u tablici 2, ukazuju na značajne razlike između pojedinih polimera, tablica 2. Niža vrijednost polarne komponente PCL-a

ukazuje na manju polarnost površine ovog polimera u odnosu na PLA polimer. Vrijednost polarne komponente pčelinjeg voska BW bliska je nuli što ukazuje na njegovu nepolarnu prirodu, koja je posljedica kemijske strukture koja se preferirano sastoji od nepolarnih $-CH_2-CH_3$ skupina različitih duljina lanaca.

Ovisnost kontaktnog kuta s vodom na površini PCL/PLA, PCL/BW/PLA odnosno PCL/BW mješavina u ovisnosti o sastavu prikazana je na slikama 3. i 4.



Slika 3. Kontaktni kut s vodom PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavine



Slika 4. Kontaktni kut s vodom za PCL/BW mješavine

Vrijednost kontaktnog kuta s vodom PCL/PLA mješavina snižava se s porastom udjela PLA. Vrijednosti kontaktnog kuta s vodom za dvokomponentne PCL/PLA mješavine niže su od oba ishodna polimera, PCL i PLA. Dobiveni rezultat ukazuje na porast hidrofilnosti površine s porastom količine PLA. Dodatkom 5 % pčelinjeg voska, BW u mješavinu PCL/PLA značajno se mijenjaju svojstva površine. Vidljivo je da dodatak hidrofobne BW komponente doprinosi porastu hidrofobnosti PCL i PLA polimera, što se očituje u porastu vrijednosti kontaktnog kuta s vodom. Također, dodatak BW doprinosi porastu kontaktnog kuta s vodom u PCL/PLA mješavinama različitog sastava, odnosno porastu hidrofobnosti površine u odnosu na PCL/PLA mješavine bez voska. Dobiveni rezultati ukazuju na preferirano smještanje BW faze na površini PCL/BW/PLA mješavina.

Povećanje udjela BW u PCL/BW mješavinama rezultira značajnim porastom hidrofobnosti površine, koja već s 30 masenih % BW postiže vrijednost jednaku onoj čistog voska.

Jedan od parametara koji utječu na konačna svojstva mješavina jest adhezija, odnosno jakost interakcija na međupovršini dviju ili više faza koje su u kontaktu. Interakcije odnosno adhezija između faza polimerne mješavine u ovom radu procijenjena je na osnovi proračunatih vrijednosti parametara adhezije pojedinih parova komponenata: slobodne međupovršinske energije (γ_{12}) termodinamičkog rada adhezije (W_{12}), i koeficijent razlijevanja (S_{12}).

Parametri adhezije binarnih sustava izračunati su iz vrijednosti površinskih energija PCL, PLA i BW dobivenih prema Wu-ovom modelu, tablica 2. Slobodna međupovršinska energija (γ_{12}) proračunata je prema jednadžbi (2), termodinamički rad adhezije (W_{12}) prema jednadžbi (3) i koeficijent razlijevanja (S_{12}) prema jednadžbi (4). Rezultati su prikazani u tablici 3.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (2)$$

$$W_A = W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (3)$$

$$S = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (4)$$

Tablica 3. Parametri adhezije parova komponenata PCL/PLA, PCL/BW i PLA/BW

Parovi komponentata	Parametri adhezije / mJm ⁻²		
	γ_{12}	W_{12}	S_{12}
PCL/PLA	0,62	99,18	3,02
PCL/BW	8,64	72,47	6,41
PLA/BW	12,29	72,46	6,40

Kao uvjeti optimalne adhezije navode se maksimalan termodinamički rad adhezije ($W_{12}=\max$), pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja ($S_{12} \geq 0$) i minimalna vrijednost slobodne međupovršinske energije (γ_{12}) [11].

Iz rezultata prikazanih u tablici 3 vidljivo je da uvjete visokog termodinamičkog rada adhezije i koeficijenta razlijevanja, uz nisku međupovršinsku energiju najbolje zadovoljava sustav PCL/PLA što ukazuje na prisutnost značajnih interakcija. U odnosu na PCL/PLA sustavi PCL/BW i PLA/BW imaju više vrijednosti slobodne međupovršinske energije i nešto nižu vrijednost termodinamičkog rada adhezije. Međutim, viša vrijednost koeficijenta razlijevanja, S_{12} , parova PCL/BW i PLA/BW, ukazuje na prisutnost interakcija između BW i PCL, odnosno PLA polimera. Niža vrijednost γ_{12} za sustav PCL/BW u odnosu na PLA/BW ukazuje na mogućnost uspostavljanja jačih interakcija pčelinjeg voska BW s PCL polimerom. Iz vrijednosti termodinamičkog rada adhezije i koeficijenta razlijevanja za parove komponenata PCL/BW i PLA/BW može se pretpostaviti sličan afinitet oba polimera prema BW komponenti.

Vrijednost W_{12} najviša je za sustav PCL/PLA, dok su vrijednosti rada adhezije za sustave PLA/BW i PCL/BW slične. Vrijednosti koeficijenta razlijevanja pozitivne su za sva tri sustava, što ukazuje na dobro vlaženje PLA faze PCL fazom, te PLA i PCL faze BW fazom.

3.2. Rezultati mehaničkih ispitivanja

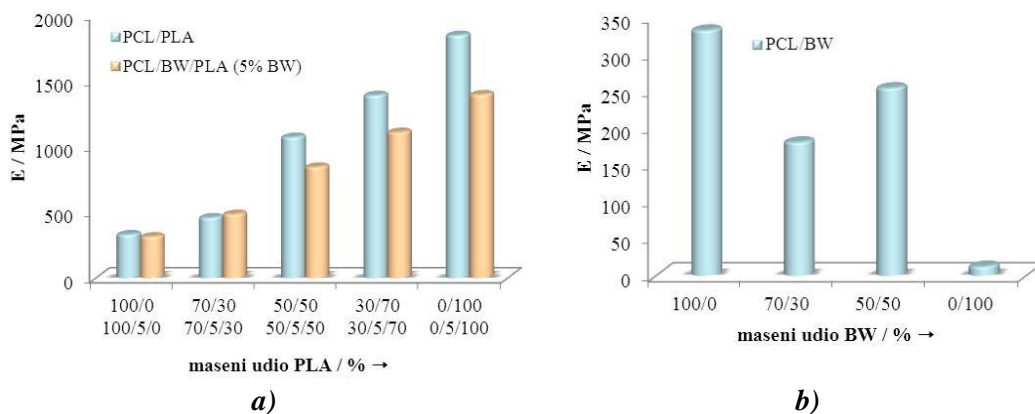
Vrijednosti značajki očitane iz krivulja naprezanje-istezanje ishodnih PCL, PLA i BW polimera i PCL/PLA, PCL/BW/PLA i PCL/BW mješavina dane su u tablici 4.

Kako bi se dobio bolji uvid u promjene mehaničkih svojstava PCL/PLA mješavina bez i uz dodatak BW-a, rastezni modul E , prekidna čvrstoća σ i prekidno istezanje ε prikazani su u ovisnosti o sastavu mješavina, slike 5 - 7.

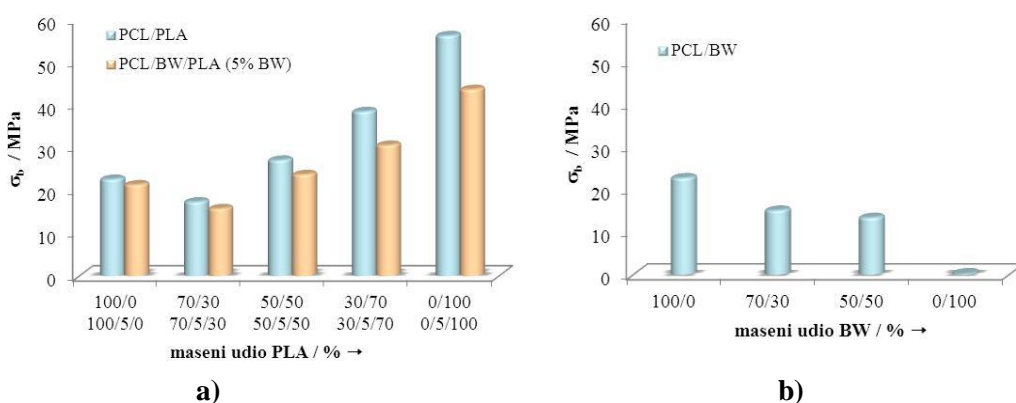
Tablica 4. Vrijednosti značajki očitane iz krivulja naprezanje-istezanje ishodnih PCL, PLA i BW polimera i PCL/PLA, PCL/BW/PLA i PCL/BW mješavina

Sastav mješavine	σ_y / MPa	E / MPa	σ_b / MPa	ϵ_b / %	W / Nm
PCL/PLA					
100/0	15,78 ± 0,40	332,08 ± 44,88	22,72 ± 1,91	805,15 ± 59,26	48,99 ± 6,86
70/30	17,46 ± 0,53	460,60 ± 13,95	17,43 ± 0,50	15,51 ± 0,60	2,56 ± 0,50
50/50	-	1072,92 ± 53,70	27,19 ± 0,84	4,60 ± 0,41	0,37 ± 0,06
30/70	-	1391,69 ± 7,90	38,57 ± 0,77	4,09 ± 0,20	0,44 ± 0,09
0/100	-	1848,83 ± 26,84	56,33 ± 3,49	3,37 ± 0,21	0,39 ± 0,05
PCL/BW/PLA					
100/5/0	13,53 ± 0,40	315,38 ± 46,22	21,43 ± 1,24	794,68 ± 54,08	43,28 ± 3,15
70/5/30	15,89 ± 0,30	486,60 ± 19,72	15,84 ± 0,30	14,80 ± 0,49	2,77 ± 1,59
50/5/50	23,92 ± 0,35	846,17 ± 75,82	23,82 ± 0,34	6,74 ± 0,64	0,62 ± 0,14
30/5/70	-	1110,83 ± 22,04	30,68 ± 0,52	4,33 ± 0,16	0,39 ± 0,03
0/5/100	-	1397,03 ± 41,78	43,74 ± 0,73	3,63 ± 0,07	0,40 ± 0,05
PCL/BW					
100/0	15,78 ± 0,40	332,08 ± 44,88	22,72 ± 1,91	805,15 ± 59,26	48,99 ± 6,86
70/30	12,10 ± 0,07	181,0 ± 82,1	15,13 ± 1,8	941,71 ± 32,2	49,8 ± 2,3
50/50	11,59 ± 0,3	254,3 ± 20,5	13,42 ± 1,5	443,29 ± 168,9	23,7 ± 11,1
0/100	0,24 ± 0,2	12,8 ± 7,2	0,31 ± 0,02	2,69 ± 1,15	0,01 ± 0,04

Iz podataka prikazanih u tablici 4 i na slikama 5 – 7 može se zaključiti da je pri danim uvjetima mjerenja PCL viskoelastičan materijal s jasno izraženom granicom razvlačenja. Prema vrijednostima značajki PCL je slab (niska vrijednost prekidne čvrstoće), istezljiv (visoko prekidno istežanje) i izrazito žilavi materijal (visoki rad potreban za kidanje materijala), niske krutosti tj. mekan (niske vrijednosti rasteznog modula). PLA se pri danim uvjetima mjerenja nalazi u staklastom stanju, a krivulja je karakterizirana Hookovom elastičnom deformacijom. Prema vrijednostima značajki PLA je čvrst i krt (visoka čvrstoća i nisko istežanje) materijal, niske žilavosti (mala vrijednost rada) i visoke krutosti (visoka vrijednost rasteznog modula). Niska vrijednost rasteznog modula uz nisku vrijednost prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja ukazuje na to da je BW mekan, slab i krt materijal, niske žilavosti. Iz rezultata prikazanih u tablici 4 za PCL/PLA mješavine vidljivo je da povećanjem udjela PLA u mješavinama raste vrijednost rasteznog modula i prekidne čvrstoće dok se vrijednost prekidnog istežanja i rada smanjuje, slika 5a)-7a). Posebnost je mješavina PCL/PLA 70/30, koja jedina, uz čisti PCL, ima jasno izraženu granicu razvlačenja i nižu vrijednost prekidne čvrstoće od čistog PCL-a.



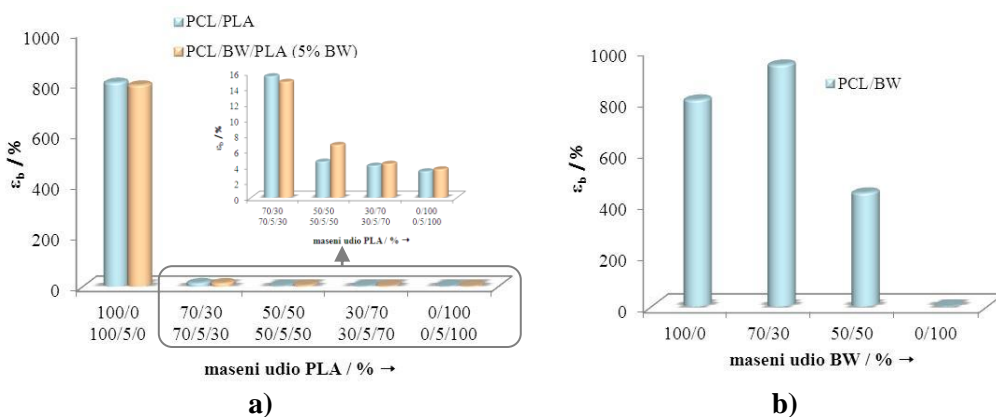
Slika 5. Ovisnost rasteznog modula a) PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina o udjelu PLA i b) PCL/BW mješavina o udjelu BW



Slika 6. Ovisnosti prekidne čvrstoće a) PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina o udjelu PLA i b) PCL/BW mješavina o udjelu BW

Dodatkom 5% BW u PCL/PLA polimerne mješavine rastezni modul se smanjuje kod mješavina s većim udjelom PLA polimera dok BW nema značajan utjecaj na krutost PCL polimera i mješavina s većim udjelom PCL, slika 5 a).

S druge strane, u dvokomponentnim mješavinama s pčelinjim voskom, PCL/BW, slika 5b evidentno je sniženje vrijednosti rasteznog modula s porastom količine BW-a što je posljedica niskog rasteznog modula BW komponente.



Slika 7. Ovisnost prekidnog istežanja a) PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina o udjelu PLA i b) PCL/BW mješavina o udjelu BW

Dodatkom 5 % BW, tablica 4., svojstva PCL-a ne mijenjaju se značajno, dok se kod PLA uočava značajno sniženje rasteznog modula i prekidne čvrstoće, što može biti pokazatelj mješljivosti BW faze s PLA i plastificirajućeg učinka BW komponente na kruti PLA polimer. Dodatak BW u PCL/PLA mješavine rezultira sniženjem vrijednosti prekidne čvrstoće uz neznatnu promjenu istezljivosti materijala i rada, slika 5 a)-7 a). Iznimka je mješavina sastava PCL/BW/PLA 50/5/50 kod koje je evidentan porast istezljivosti uz neznatnu promjenu čvrstoće. Rezultati ukazuju na mogućnost da se BW komponenta koja prema parametrima adhezije ima podjednaki afinitet prema oba polimera, u mješavini kod koje je 50% PCL i 50% PLA, smješta na međupovršini.

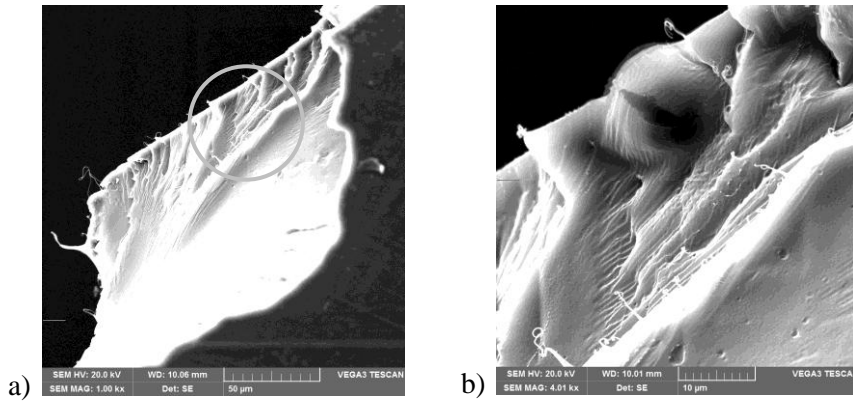
U dvokomponentnim mješavinama PCL/BW, vidljivo je da se svojstva mješavine značajno razlikuju od ishodnih PCL i BW polimera, slika 5 b)-7 b). Porastom količine BW komponente do 50% značajno se pogoršavaju mehanička svojstva PCL/BW mješavine. Dobiveni rezultati ukazuju na mješljivost PCL i BW faze pri manjem udjelu voska (do 30%), dok porastom količine BW komponente do 50% i više, vjerojatno dolazi do razdvajanja faza i naglog sniženja mehaničkih svojstava mješavine, slika 5 b)-7b). To dodatno potvrđuje i činjenica da tijekom eksperimenta nije bilo moguće zamiješati mješavinu sastava PCL/BW 30/70. Unatoč sličnoj temperaturi taljenja obje komponente PCL ($T_t = 58-60^\circ\text{C}$) i BW ($T_t = 61-66^\circ\text{C}$) njihova viskoznost se značajno razlikuje. Dok je PCL izrazito viskoznan (MFR=2,4 g/10 min, pri 160°C), pčelinji vosak je pri toj temperaturi tekućina niske viskoznosti. Pokušaji da se zamiješa veća količina (70%) BW-a u PCL polimer rezultirali su, na oko vidljivim razdvojenim fazama BW voska i PCL polimera.

Međutim, zbog razlike u strukturi ishodnih PCL i PLA polimera kod kojih je PCL polimer niskog staklišta (oko -60°C) a PLA polimer visokog staklišta (oko 60°C) nije moguće samo na osnovi mehaničkih ispitivanja donijeti zaključke o miješljivosti pojedinog polimera s BW fazom. Naime, ako se sagledaju mehanička svojstva PCL/PLA i PCL/BW/PLA mješavina s 5% BW kao kompatibilizatorom i mješavina s različitim udjelom BW u PCL/BW mješavinama vidljivo je da rezultati sugeriraju interakcije s oba polimera, kao što je pretpostavljeno na osnovi proračunatih parametara adhezije ali da njihova mješljivost ovisi o sastavu mješavine.

3.3. Rezultati SEM analize

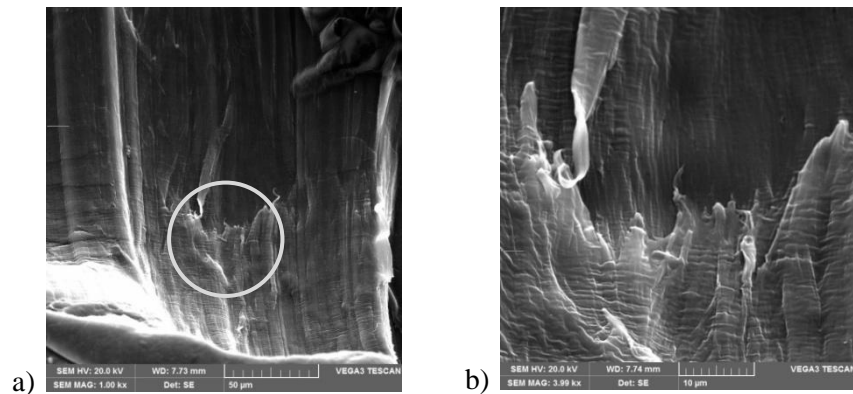
Na SEM mikrografiji PLA polimera, prikazanih na slici 8, vidljive su duge mikronske linije okomite na smjer istezanja koje ukazuju na širenje napuklina nastalih djelovanjem vanjske sile tijekom jednoosnog rasteznog ispitivanja. Karakterističan izgled površine loma s vidljivim "krijestama" posljedica je krtog loma. U literaturi se takva pojava na površini loma krtog PLA polimera pripisuje stvaranju napuklina. PLA je kristalasti termoplast, koji je na sobnoj temperaturi ispod temperature staklastog prijelaza te stoga popušta mehanizmom krtog loma.[12,13] Dobiveni rezultati su u skladu s rezultatima mehaničkih ispitivanja.

PLA



Slika 8. SEM mikrografije površine loma PLA polimera
a) povećanje 1000x i b) povećanje 4000x

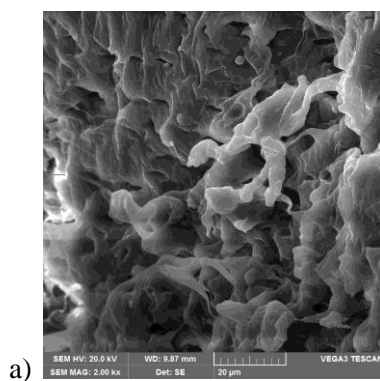
PCL



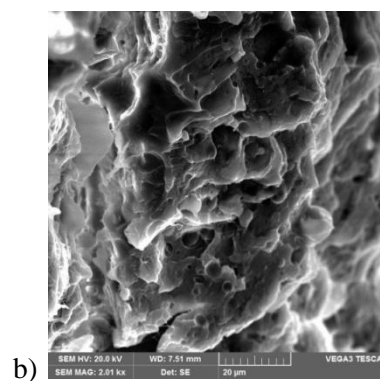
Slika 9. SEM mikrografije površine loma PCL polimera
a) povećanje 1000x i b) povećanje 4000x

Na slici 9 vidljivo je da se tijekom istezanja PCL matrice makromolekulni lanci, odnosno fibrili PCL-a orijentiraju paralelno u smjeru istezanja stvarajući čvrste snopove koji se značajno istežu sve dok ne dođe do loma. Vidljive nakupine snopova manje ili više orijentiranih fibrila rezultat su smičnog popuštanja i/ili nastajanja i širenja mikronapuklina PCL polimera. [14]

PCL/BW 100/5



PLA/BW 100/5

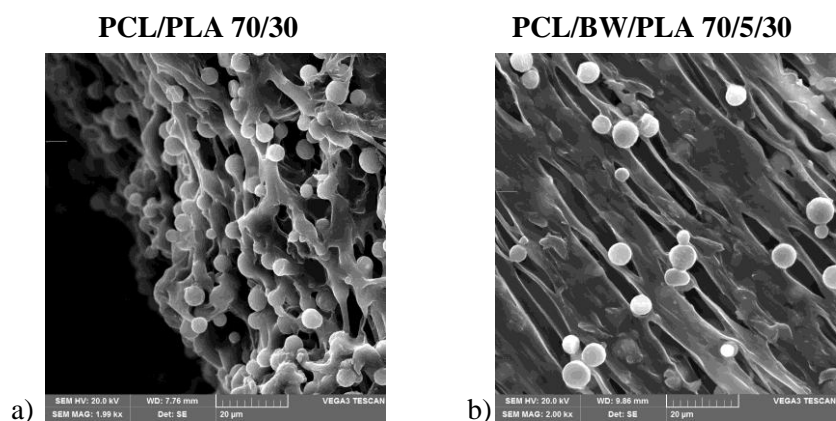


Slika 10. SEM mikrografije površine loma a) PCL/BW 100/5 i b) PLA/BW 100/5
povećanje 2000x

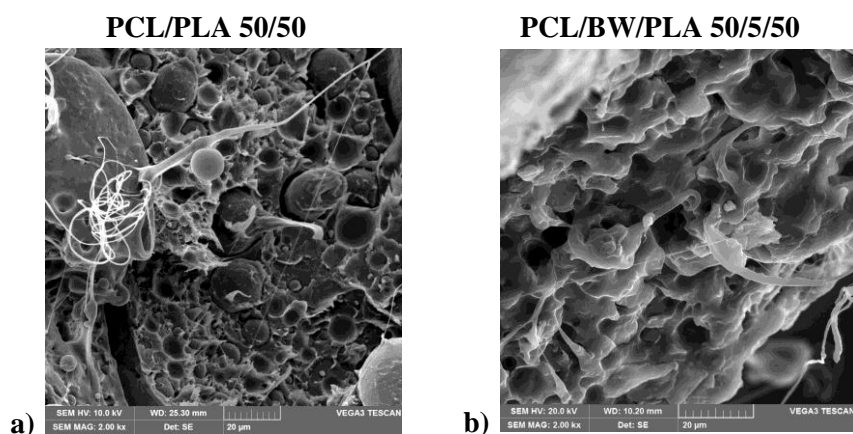
Dodatkom 5% BW u PCL i PLA polimer vidljiva je drugačija morfologija u odnosu na čiste polimere, (slika 10a i b). Istezljivost PCL polimera se smanjuje što rezultira manjom usmjerenošću fibrila, (slika 10a), dok se istezljivost PLA, (slika 10b) povećava kao rezultat plastificirajućeg učinka BW-a.

Na mikrografiji površine loma mješavine PCL/PLA (70/30), (slika 11a) jasno su vidljive jednoliko raspodjeljene sferne čestice PLA, veličine oko 4 mikrona u PCL matrici što je posljedica slabe adhezije na međupovršini PCL/PLA i faznog odvajanja PLA polimera. Također su vidljive i šupljine koje su nastale uslijed uklanjanja dispergiranih PLA čestica koje su izdužene u smjeru istezanja. Čestice PLA koje se uočavaju kod mješavine PCL/PLA 70/30 predstavljaju slaba mjesta u strukturi i rezultiraju lokalnom koncentracijom naprezanja što rezultira slabijim svojstvima. Za mješavine PCL/PLA evidentno je da sferne čestice PCL rastu s porastom količine PCL-a, (slika 11a-13a). Općenito je utvrđeno da u mješavinama nemješljivih polimera kao što su PLLA i PCL dolazi do makrofazne separacije komponenata koje su posljedica razlika parametara topljivosti.[15] Fazno odvajanje dramatično utječe na mehanička svojstva mješavina.

Na mikrografijama PCL/BW/PLA mješavina prikazanih na slikama 11b-13b, vidljiva je nešto finija morfologija čestica u odnosu na PCL/PLA mješavine. To je osobito vidljivo na slici 11b, gdje se u odnosu na PCL/PLA (70/30) mješavinu uočava manji broj jednoliko raspodjeljenih sfernih čestica PLA. Dobiveni rezultat ukazuje na učinak BW voska kao kompatibilizatora, osobito pri manjem udjelu PCL-a.



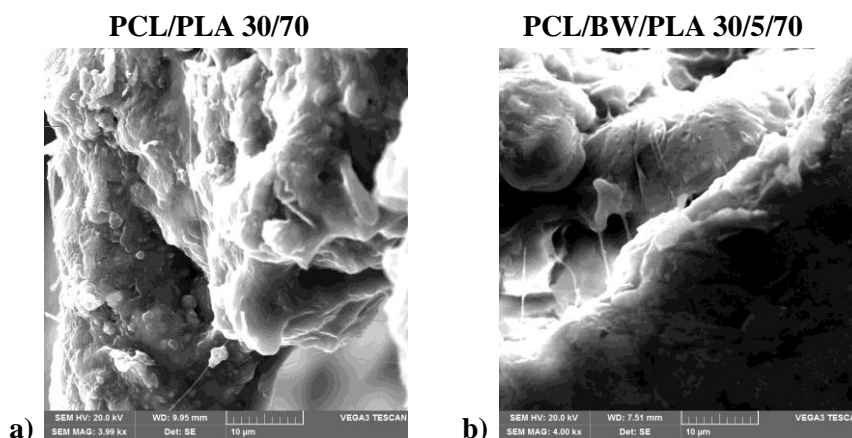
Slika 11. SEM mikrografija površine loma a) PCL/PLA 70/30 i b) PCL/BW/PLA 70/5/30, povećanje 2000x



Slika 12. SEM mikrografije površine loma a) PCL/PLA 50/50 i b) PCL/BW/PLA 50/5/50, povećanje 2000x

Na mikrografiji površine loma PCL/PLA mješavine sastava 50/50, (slika 12a) vidljiva je ko-kontinuirana morfologija PCL i PLA polimera i slaba adhezija između nemješljivih polimera odnosno jasno vidljivo odvajanje faza na PCL/PLA međupovršini. Vidljive su sferne čestice PLA polimera koje predstavljaju razdvojenu polimernu fazu prisutnu zbog nemješljivosti PCL i PLA polimera i njihove slabe adhezije na međupovršini. Stijenke koje okružuju udubljenja (šupljine), (slika 12 b) su znatno deformiranije od onih koje su vidljive na površini loma, (slika 12a) kod mješavina bez voska. Prema Narisawi, u kristalastim polimerima šupljine se pripisuju stvaranju napuklina istezanjem fibrila, a promjer šupljina je reda veličine prosječnog sferulita.[14]

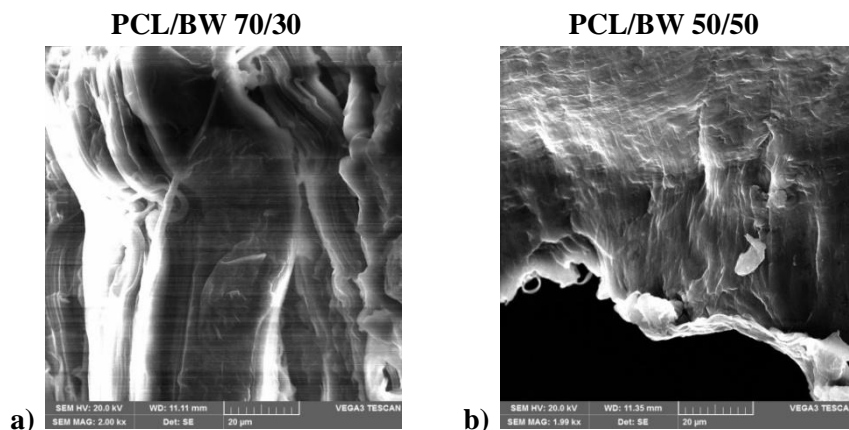
Na mikrografiji površine loma PCL/BW/PLA 50/5/50 (slika 12b) nema vidljive morfologije jasno razdvojenih faza a broj šupljina je u odnosu na PCL/PLA mješavinu značajno smanjen. Evidentno je da se dodatkom BW u PCL/PLA mješavinu poboljšavaju interakcije između PCL i PLA faze što ukazuje na učinak BW kao kompatibilizatora.



Slika 13. SEM mikrografije površine loma a) PCL/PLA 30/70 i b) PCL/BW/PLA 30/5/70, povećanje 4000x

Na mikrografijama PCL/PLA mješavine s 30% PCL polimera u PLA matrici, prikazanim na slici 13a, vidljiva je nepravilna površina loma i velike sferne čestice PCL-a kao rezultat slabe adhezije između PCL i PLA polimera. Dodatkom BW u mješavinu PCL/PLA 30/70 (slika 13b) nema više tako izduženih fibrila, što je posljedica promjene morfologije i smanjenog udjela kristalne faze što rezultira smičnim popuštanjem s neznatnim brojem šupljina koje bi odgovarale popuštanju kristalita.

U PCL/BW mješavinama s BW voskom kao jednom od komponenata mješavine prikazanim na slici 14, vidljivo je da se porastom količine voska smanjuje usmjerenost fibrila te da su kraći fibrili nakon loma što je rezultat nekompatibilnosti voska s većom količinom PCL-a.



Slika 14. SEM mikrografije površine loma a) PCL/BW 70/30 i b) PCL/BW 50/50, povećanje 2000x

4. ZAKLJUČAK

Visoka vrijednost kontaktnog kuta pčelinjeg voska (BW) s vodom ukazuje na visoku hidrofobnost površine, što je i očekivano s obzirom na parafinsku strukturu pčelinjeg voska. Porast vrijednosti kontaktnog kuta s vodom u PCL/BW/PLA mješavinama s 5% BW ukazuje na preferirano smještanje BW faze na površini, što je posljedica niske slobodne površinske energije pčelinjeg voska. Parametri adhezije ukazuju na mogućnost uspostavljanja jačih interakcija pčelinjeg voska s PCL u odnosu na PLA polimer. Dodatkom PCL-a u PLA polimer povećava se rastezljivost i žilavost, a smanjuje krutost PLA.

Dodatak 5 % BW značajnije utječe na svojstva PLA polimera u odnosu na PCL. Dodatkom BW značajno se smanjuju prekidna čvrstoća i modul elastičnosti PLA te se može zaključiti kako BW ima plastificirajući učinak na krtu PLA komponentu.

Dodatak 5% BW u PCL/PLA mješavine pokazuje učinak kompatibilizatora, što je vidljivo iz promjene morfologije PCL/PLA mješavina dodatkom BW-a.

Porastom količine BW voska kao jedne od komponente mješavine značajno se snižavaju mehanička svojstva i mijenja morfologija PCL polimera, vjerojatno kao rezultat sniženja kristalnosti.

5. LITERATURA

- [1] A. P. Tulloch, The composition of beeswax and other waxes, National Research Council of Canada, 5 (1970) 247 – 258.
- [2] J. Parameswaranpillai, S. Thomas, Y. Grohens, Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities, Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology, and Interfaces, First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [3] G. Zhang, J. Zhang, S. Wang, D. Shen, J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics., 41 (2003) 23–30.
- [4] D. Cohen , H. J. Younes, Biomed. Mater. Res., 22 (1988) 993–1009.
- [5] M. Abedalwafa, F. Wang, L. Wang, Ch. Li, Rev. Adv. Mater. Sci., 34 (2013) 123–140.
- [6] L. Tan, X. Yu, P. Wan, K. Yang, J. Mater. Sci. Technol., 29 (6) (2013) 503–513.
- [7] S. Wu, J. Polym. Sci. C, 34 (1971) 19–30.
- [8] C. Ringard-Lefebvre, A. Baszkin, Langmuir, 10 (1994) 2376–2381.
- [9] M. Yasin, B. Tighe, J. Biomaterials, 13 (1992) 9–16.
- [10] G. Biresaw, C. J. Carriere, J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, 39 (2001) 920–930.
- [11] K. L. Mittal, Electrocomp. Sci. Tech., 3 (1976) 21.
- [12] K. Friedrich, Adv. Polym. Sci., 52/53 (1983) 225.
- [13] E. Piorkowska, Z. Kulinski, A. Galeski, R. Masirek, Polymer, 47 (2006) 7178-7188.E.
- [14] I. Narisawa, M. Ishikawa, Adv. Polym. Sci., 91/92 (1990) 353–391.
- [15] M. Todo i T. Takayama, Fracture Mechanisms of Biodegradable PLA and PLA/PCL Blends u Biomaterials - Physics and Chemistry, Ed. Rosario Pignatello, InTech, November 2011, 376–394.

HIDROLITIČKA RAZGRADNJA PCL/PLA MJEŠAVINA UZ PRISUTNOST HIDROFILNE KOMPONENTE

HYDROLYTIC DEGRADATION OF PCL/PLA BLENDS WITH THE PRESENCE OF HYDROPHILE COMPONENT

Matea Stanojević¹, Mirela Leskovic¹, Lucija Foglar¹, Anita Tarbuk²

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Republika Hrvatska, mlesko@fkit.hr

²Tekstilno tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb, Republika Hrvatska

Sažetak

Kombinacija fleksibilnog polimera polikaprolaktona (PCL) s polimerom visoke krutosti i čvrstoće polilaktidom (PLA) omogućava dobivanje materijala različitih fizičkih svojstava i biorazgradljivosti. Na taj način, ovisno o udjelu pojedinog polimera mogu se sustavno podešavati svojstva mješavine prema zahtjevima primjene.

U ovom radu istražen je utjecaj hidrofilne komponente hidroksipropil celuloze (HPC) na svojstva i brzinu hidrolitičke razgradnje PCL/PLA mješavina. Hidrolitička razgradnja provedena je u kontroliranim uvjetima pri 37 °C u Hankovoj puferiranoj otopini soli (HBSS otopini) u vremenskom periodu od šest tjedana. PCL i PLA te PCL/PLA (50/50) i PCL/PLA/HPC (45/45/10) mješavine pripremljene su na Brabender gnjetelici zamiješavanjem u talini. Hidrolitička razgradnja provedena je na prešanim pločicama određenih dimenzija. Hidrolitička postojanost periodički je praćena mjerenjem gubitka mase uzoraka. Promjene svojstava površine praćene su mjerenjem kontaktnog kuta s vodom. Prije i nakon hidrolitičke razgradnje ispitana su mehanička svojstva (rastežno ispitivanje) te morfologija površine (SEM). Utvrđeno je da HPC ima značajan utjecaj na svojstva i brzinu hidrolitičke razgradnje PCL/PLA mješavina. Visoka hidrofilnost HPC-a omogućava bržu difuziju vode u unutrašnjost materijala čime utječe na brzinu razgradnje PCL/PLA mješavine.

Ključne riječi: polikaprolakton, polilaktid, hidroksipropil celuloza, hidrolitička razgradnja

1. UVOD

Primjena biorazgradljivih, bioresorbirajućih polimernih materijala u medicini od velikog su značaja jer predstavljaju materijale od kojih se izrađuju implantati, koji se u tijelu mogu razgraditi i na taj način ukloniti, te nema potrebe za dodatnim kirurškim zahvatima. Time se ubrzava oporavak pacijenta, smanjuje se mogućnost infekcija i tijelo se brže vraća u funkciju [1-6].

Koji će materijali zadovoljiti vrlo visoke zahtjeve kao materijali za ugradnju u ljudsko tijelo ovisi o nekoliko važnih čimbenika. Prije svega važno je da ti materijali budu neotrovni i neškodljivi, te da su biokompatibilni tj. da ih tijelo dobro prihvaća [3,4]. Sljedeći važan čimbenik je sposobnost njihove razgradnje u okruženju u kojem se nalaze [7,8]. Stoga su istraživanja različitih uvjeta i brzine razgradnje biomedicinskih materijala od velikog značaja. U tu svrhu kreiraju se materijali koji će kombinacijom svojih svojstava zadovoljiti određenu "ciljanu" primjenu.

U ovom radu provedena su istraživanja PCL/PLA mješavina sastava 50/50 i mješavine PCL/PLA/HPC kojoj je dodana hidroksipropil celuloza kao hidrofilna komponenta koja bi mogla osigurati prodor okolnog medija u unutrašnjost materijala i na taj način omogućiti bržu hidrolitičku razgradnju PCL i PLA.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu mješavina korišteni su sljedeći materijali: poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) Capa 6800 - MFR vrijednosti 2,4 g/10 min (160 °C, 2,16 kg), tališta 58-60 °C, staklišta -60 °C, gustoće 1,145 g/cm³, proizvođača Perstorp, UK; polilaktid (PLA) Ingeo 3251D, MFR vrijednosti 35 g/10 min (190 °C, 2,16 kg), tališta 155-170 °C, staklišta 55-60 °C, gustoće 1,24 g/cm³, proizvođača NatureWorks, SAD; hidroksipropil celuloza (HPC), komercijalnog naziva Klucel HPC – G (farmaceutske čistoće), proizvođača Hercules Divison, SAD. HPC je neionski, vodo-topljivi celulozni eter raznolikih svojstava. M_w je 370.000 mol/g, pH vodene otopine je 5,0 – 8,0, $\rho = 0,5$ g/cm³, $t_s = 100-150$ °C. Potpuno se razgrađuje u području temperatura od 400 - 500 °C u struji N₂ i O₂. Za pripremu mješavina HPC je korištena u praškastom obliku.

2.2. Priprava mješavina i hidrolitička razgradnja

PCL/PLA mješavine sastava 50/50 i PCL/PLA/HPC mješavine sastava 45/45/10 - priređene su u Brabender gnjetilici, uz brzinu rotacije 60 okr min⁻¹ pri temperaturi od 190 °C u vremenu od 15 minuta. Pločice za ispitivanja pripremljene su na Dake preši u kalupu dimenzija 100 × 100 mm, pri 200 °C, u vremenu od 10 minuta.

Hidrolitička razgradnja PCL i PLA polimera i PCL/PLA, PCL/PLA/HPC polimernih mješavina provedena je na pločicama dimenzija 10 × 100 mm. Po 5 pločica pojedinog uzorka stavljeno je u staklene posude od 50 cm³ s poklopcem u koje je ulivena Hankova puferirana otopina soli (HBSS) te su uzorci inkubirani pri temperaturi od 37 °C tijekom 6 tjedana.

2.3. Karakterizacija mješavina

Određivanje kontaktnog kuta

Mjerenja kontaktnog kuta s vodom provedena su na pločicama PCL/PLA i PCL/PLA/HPC mješavina prije i nakon hidrolitičke razgradnje tijekom 6 tjedana na instrumentu OCA 20 (DataPhysics GmbH, Njemačka) pri 23 °C, relativnoj vlažnosti 60%. Mjerenja su provedena na 5 pločica istog uzorka za svako pojedino vrijeme razgradnje.

Mehanička svojstva

Rastezna ispitivanja prije i nakon različitih vremena razgradnje određena su na univerzalnom stroju za mehanička ispitivanja (Zwick 1445, Njemačka) pri 23 °C i 65 % relativne vlažnosti, brzini od 1 mm/min i razmaku čeljusti 50 mm.

SEM

Morfologija polimera praćena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa visoke rezolucije, tipa Tescan Vega serija 3 (Bruker, SAD) u visokom vakuumu pri naponu od 20 kV i različitim povećanjima. Prije snimanja uzorci su neparavani zlatom i paladijem kako bi se osigurala vodljivost.

3. REZULTATI I RASPRAVA

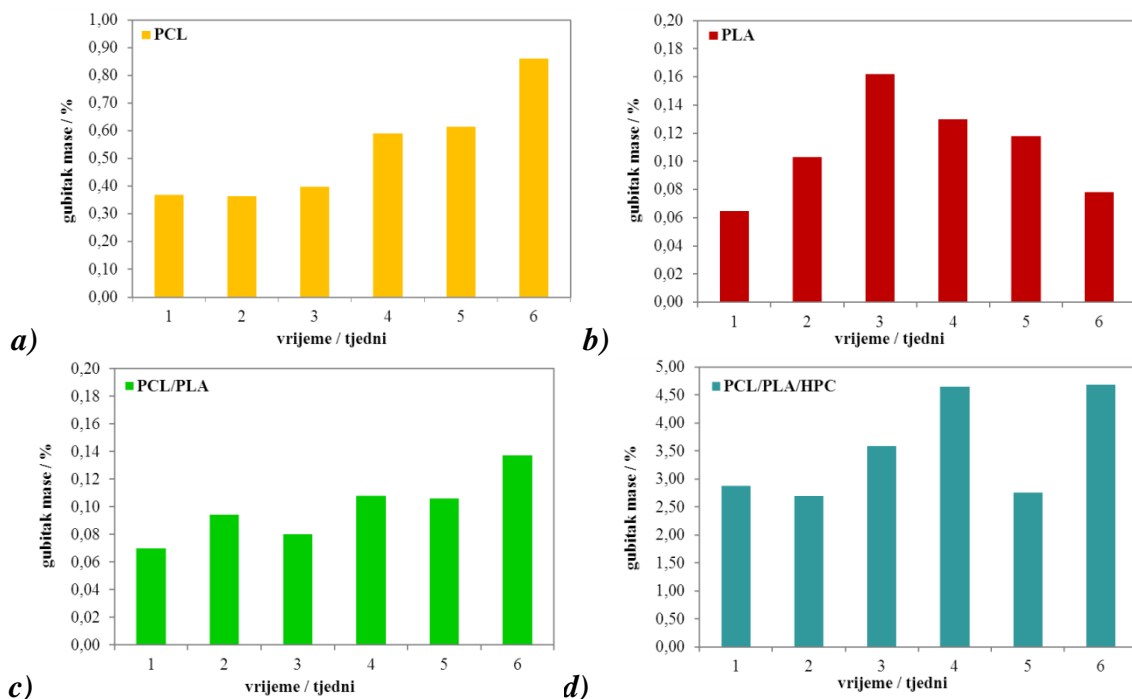
3.1. Gubitak mase

Stupanj erozije povezan je s procesom hidrolize i obično se proračunava mjerenjem gubitka mase. Gubitak mase izražava se u postocima a proračunava se prema izrazu (1) [7]:

$$\text{Gubitak mase \%} = \frac{m_o - m_t}{m_o} \cdot 100 \quad (1)$$

Kako bi se utvrdilo da li je tijekom različitih vremena hidrolitičke razgradnje PCL i PLA, te PCL/PLA i PCL/PLA/HPC mješavina u HBSS otopini došlo do promjene mase, uzorci su

periodički (1-6 tjedana) vađeni, isprani destiliranom vodom, sušeni (do konstantne mase) i vagani na analitičkoj vagi s točnošću $\pm 0,0001$ g, te je na taj način određen gubitak mase prema izrazu (1). Na slici 1 prikazani su rezultati gubitka mase PCL, PLA i PCL/PLA, PCL/PLA/HPC mješavina u ovisnosti o vremenu hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini.



Slika 1. Gubitak mase a) PCL, b) PLA i c) PCL/PLA i d) PCL/PLA/HPC mješavina tijekom 6 tjedana hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini

Rezultati gubitka mase tijekom hidrolitičke razgradnje ne ukazuju na značajne promjene mase ishodnih polimera PCL i PLA te PCL/PLA (50/50) mješavina, u vremenu od 6 tjedana (slika 1). Ishodni PCL polimer tijekom 1. tjedna razgradnje gubi svega 0,37% mase, a tijekom vremena gubitak mase postupno raste te je u 6. tjednu 0,87%, slika 1a. Dobiveni rezultati ukazuju na sporu razgradnju PCL polimera u HBSS otopini. Gubitak mase ishodnog PLA polimera (slika 1b) i PCL/PLA (50/50) mješavine (slika 1 c) u 1. tjednu iznosi neznatnih 0,07% i ne mijenja se značajno do 6. tjedna te kod PLA iznosi 0,08% a kod PCL/PLA mješavine gubitak mase je svega 0,14%. Evidentno je da tijekom vremena od 6 tjedana ne dolazi do značajne hidrolitičke razgradnje. Istraživanja hidrolitičke razgradnje PLA pokazala su da vrijeme razgradnje filma poli(L-laktida) niske molekulske mase iznosi nekoliko mjeseci, dok je za orijentirana vlakna proračunato da se razgradnja može odvijati kroz vrijeme od 50-60 godina. Razlozi različite postojanosti pripisuju se različitoj čistoći, molekulskoj masi i raspodjeli molekulskih masa, kristalnosti i orijentaciji polimera [9].

Valja napomenuti da su ishodno, djelomično prozirni uzorci PLA u periodu od 1. do 6. tjedna postali neprozirni tj. bjelji, što ukazuje na difuziju vode u unutrašnjost polimera i promjenu strukture. Također treba istaknuti da je za postizanje konstantne mase nakon sušenja uzoraka bilo potrebno i do 7 dana, što ukazuje na značajnu difuziju vode u unutrašnjost i sporo isparavanje vode. U literaturi se ovaj fenomen pripisuje reorganizaciji molekula koje su posljedica razgradnje što u konačnici rezultira pogoršanjem mehaničkih svojstava i sniženjem molekulske mase [10].

Dodatak HPC u PCL/PLA mješavinu rezultira većim gubitkom mase od prethodno navedenih uzoraka (slika 1d). U prvom tjednu gubitak mase iznosi oko 2,87% dok nakon 6 tjedana gubitak mase iznosi 4,68%. Kako je kod 38 °C hidroksipropil celuloza topljiva u vodi može se pretpostaviti da je značajniji gubitak mase djelomično posljedica i otapanja HPC-a. Izvjesne razlike mogu se

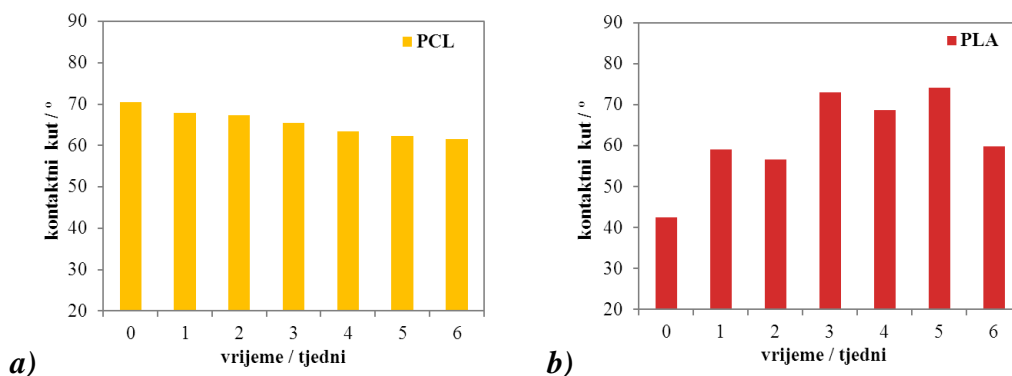
pripisati i značajnijoj difuziji vodenog medija u unutrašnjost strukture, zbog prisutnosti hidrofilne HPC [10]. Rezultati ukazuju na najmanju brzinu razgradnje PLA i najveću brzinu razgradnje PCL/PLA mješavina kojima je dodana HPC, koja je uvjetovana difuzijom vodenog medija u unutrašnjost materijala.

3.2. Kontaktni kut

Promjene koje se događaju na površini polimernog materijala uvjetovane djelovanjem okolnog medija mogu se pratiti mjerenjem kontaktnog kuta s vodom. Na taj način može se procijeniti hidrofilnost površine nakon hidrolitičke razgradnje.

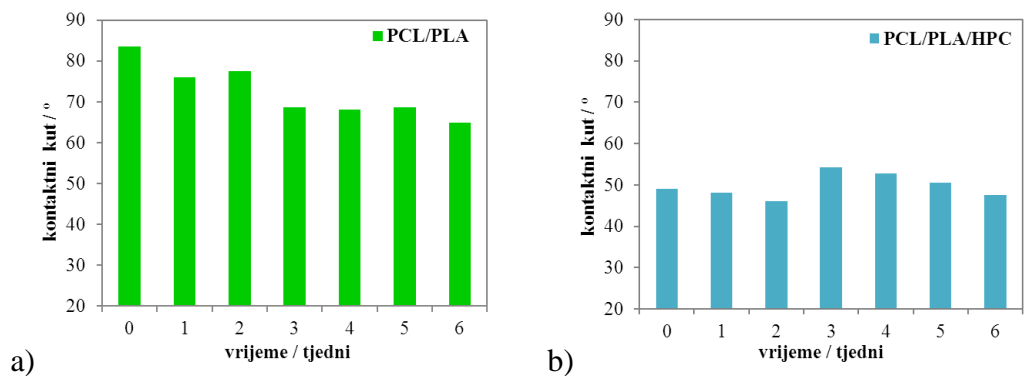
Mjerenjem kontaktnog kuta s vodom određene su površinske karakteristike PCL i PLA te PCL/PLA i PCL/PLA/HPC mješavina prije i tijekom 6 tjedana hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini. Kontaktni kut s vodom predstavlja mjeru hidrofilnosti odnosno hidrofobnosti površine. Mjerenja su provedena na uređaju za mjerenje kontaktnog kuta, goniometru. Na slici 2 i 3 prikazani su podatci kontaktnog kuta u ovisnosti o vremenu hidrolitičke razgradnje, PCL i PLA te PCL/PLA i PCL/PLA/HPC mješavina. Ravnoteža između hidrofilnih i hidrofobnih svojstava površine važna je kako bi se postigla bolja biokompatibilnost polimera i pospješila razgradnja polimera. PCL je hidrofoban polimer, visokog stupnja kristalnosti što ga čini sporo razgradljivim.

Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom ($70,4^\circ$) (slika 2a) za PCL prije razgradnje ukazuje na njegovu hidrofobnu prirodu. Tijekom šest tjedana kontaktni kut se postupno snižava a nakon 6 tjedana dostiže vrijednost $61,5^\circ$. Rezultati ukazuju na promjene na površini uvjetovane hidrolitičkom razgradnjom u HBSS otopini i porast hidrofilnosti površine PCL-a. PLA je hidrofilan polimer, što potvrđuje niska vrijednost kontaktnog kuta s vodom ($42,5^\circ$) (slika 2b). Tijekom šest tjedana hidrolitičke razgradnje, vrijednost kontaktnog kuta raste s vremenom što ukazuje na slabije vlaženje površine PLA vodom, odnosno porast hidrofobnosti površine. Ovakav rezultat je posljedica promjena na površini uvjetovanih hidrolitičkom razgradnjom.



Slika 2. Kontaktni kut s vodom za PCL i PLA nakon različitih vremena razgradnje u HBSS otopini

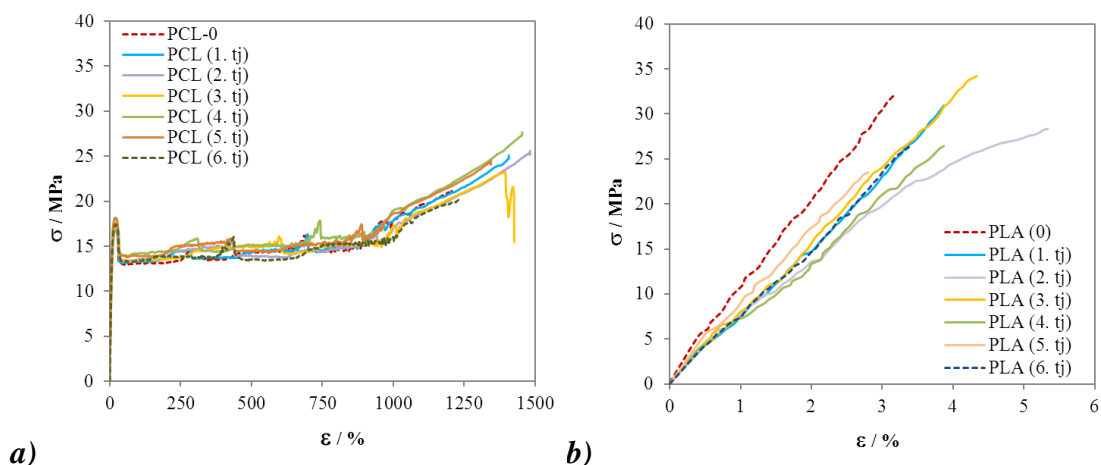
Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom dobivena na ishodnom uzorku PCL/PLA mješavine koja iznosi $83,6^\circ$ (slika 3a), ukazuje na visoku hidrofobnost površine i slabo vlaženje vodom. Rezultat upućuje na preferirano smještanje hidrofobnih molekula PCL-a na površini prešane pločice. Tijekom hidrolitičke razgradnje raste hidrofilnost površine PCL/PLA mješavine te nakon 6. tjedna dostiže vrijednost od $64,9^\circ$. Dodatkom HPC u PCL/PLA mješavinu značajno raste hidrofilnost površine što je posljedica prisutne hidrofilne komponente (slika 3b). Vrijednost kontaktnog kuta s vodom je znatno niža, (49°) u usporedbi s kontaktnim kutom PCL/PLA mješavine ($83,6^\circ$) što je rezultat boljeg vlaženja površine vodom zbog prisutne hidrofilne HPC komponente. Dobiveni rezultati u dobrom su slaganju s rezultatima gubitka mase nakon hidrolitičke razgradnje. Unatoč pretpostavci da je kod PCL/PLA/HPC mješavina došlo do otapanja HPC-a, ovi rezultati ukazuju da je u ovim mješavinama prisutna HPC komponenta i nakon 6 tjedana. Može se pretpostaviti da će se uočene razlike, uvjetovane hidrolitičkom razgradnjom odraziti i na ostala svojstva PCL i PLA te PCL/PLA i PCL/PLA/HPC mješavina.



Slika 3. Kontaktni kut s vodom PCL/PLA i PCL/PLA/HPC mješavina prije i nakon različitih vremena hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini

3.3. Mehanička svojstva

U nastavku su provedena ispitivanja mehaničkih svojstava kako bi se dobio bolji uvid utjecaja hidrolitičke razgradnje na svojstva PCL i PLA te PCL/PLA, PCL/PLA/HPC mješavina. Mehanička svojstva mješavina općenito su uvjetovana stupnjem kristalnosti polimera, njihovom morfologijom i svojstvima međupovršine. Na slikama 4 i 5 prikazane su usporedne krivulje PCL i PLA te PCL/PLA, PCL/PLA/HPC mješavina prije i tijekom 6 tjedana razgradnje. U tablici 1 i 2 su dane vrijednosti značajki (rasteznog modula, prekidne čvrstoće, prekidnog istežanja i rada) očitane iz krivulja.



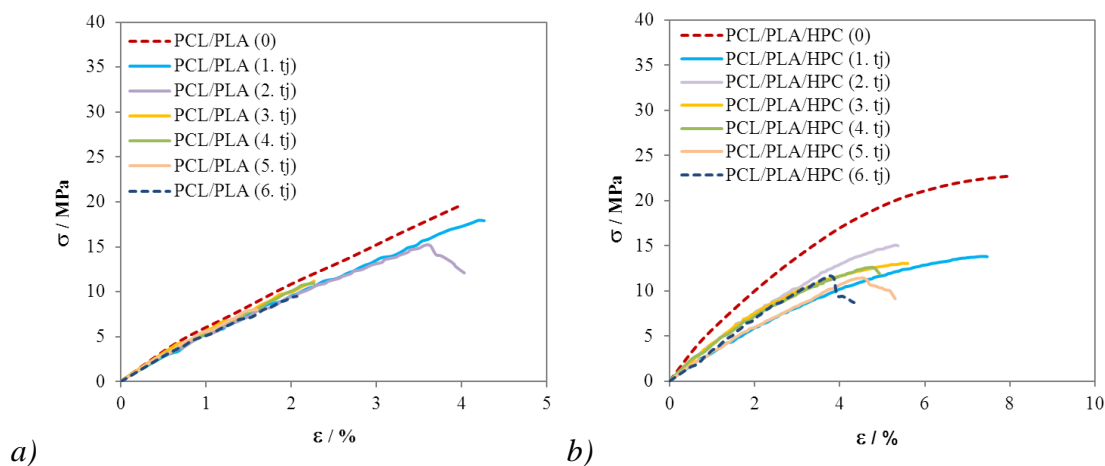
Slika 4. Usporedne krivulje naprezanje-istežanje a) PCL i b) PLA prije i tijekom 6 tjedana hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini

Krivulja naprezanje-istežanje PCL polimera odražava ponašanje viskoelastičnog materijala, jasno izražene granice razvlačenja (slika 4a). Prema vrijednostima značajki vidljivo je da je PCL čvrst, istezljiv i izrazito žilav materijal, niskog rasteznog modula tj. mekan, tablica 1. Krivulja naprezanje-istežanje PLA polimera odražava ponašanje vrlo krto, čvrstog materijala visokog rasteznog modula (slika 4b i tablica 1). Vidljivo je da dodatak krućeg PLA u PCL rezultira materijalom većeg rasteznog modula, manje istezljivosti i nižih vrijednosti prekidne čvrstoće (slika 5a i tablica 2). Svojstva PCL/PLA mješavina nalaze se između svojstava čistih PCL i PLA.

Tablica 1. Vrijednosti rasteznog modula, prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada PCL i PLA prije i nakon različitih vremena hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini

Uzorak	Vrijeme razgradnje (tjedni)	Rastezni modul, E / MPa	Prekidna čvrstoća, σ / MPa	Prekidno istezanje, ϵ / %	Rad, W / Nm
PCL	0	254,5 ± 33,9	20,8 ± 1,2	1250,7 ± 132,8	51,4 ± 5,0
	1	213,0 ± 31,7	25,4 ± 0,3	1440,0 ± 56,7	66,2 ± 4,4
	2	185,0 ± 44,5	21,9 ± 3,9	956,9 ± 808,3	52,3 ± 19,6
	3	171,6 ± 54,2	22,9 ± 1,8	1271,2 ± 105,2	57,1 ± 7,0
	4	203,4 ± 48,8	22,7 ± 4,4	1200,2 ± 219,1	55,3 ± 14,8
	5	217,1 ± 63,3	23,2 ± 4,4	1073,7 ± 694,4	50,6 ± 29,7
	6	222,4 ± 9,8	25,7 ± 1,9	1461,3 ± 43,3	68,1 ± 4,7
PLA	0	1129,2 ± 180,4	32,2 ± 8,7	3,32 ± 1,08	0,14 ± 0,90
	1	940,8 ± 178,0	32,6 ± 4,2	3,88 ± 0,73	0,16 ± 0,05
	2	942,5 ± 37,8	31,4 ± 4,5	5,92 ± 4,55	0,29 ± 0,26
	3	1078,7 ± 228,9	33,7 ± 8,6	3,74 ± 0,99	0,17 ± 0,09
	4	971,7 ± 125,3	27,8 ± 4,0	3,57 ± 0,39	0,13 ± 0,03
	5	1081,4 ± 159,8	25,2 ± 4,2	2,85 ± 0,37	0,13 ± 0,03
	6	923,6 ± 39,8	27,2 ± 4,8	3,28 ± 0,19	0,16 ± 0,03

Porast vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja PCL-a nakon hidrolitičke razgradnje ukazuje na ojačanje strukture (slika 4a i tablica 1). Posljedično, raste i vrijednost rada potrebnog za kidanje, što ukazuje na porast žilavosti PCL-a. Rastezni modul koji predstavlja mjeru krutosti materijala smanjuje se za oko 10% u odnosu na ishodni PCL polimer. To ukazuje na smanjenje krutosti PCL-a nakon hidrolitičke razgradnje.



Slika 5. Usporedne krivulje naprezanje istezanje a) PCL/PLA i b) PCL/PLA/HPC mješavine prije i tijekom 6 tjedana hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini

Slični rezultati dobiveni su za PLA kod kojeg dolazi do izvjesnog smanjenja prekidne čvrstoće, istezanja i rasteznog modula, odnosno krutosti PLA. Postupno pogoršanje mehaničkih svojstava s porastom vremena razgradnje ukazuje da se PLA razgrađuje sporo, mehanizmom unutrašnje erozije materijala.

Tablica 2. Vrijednosti rasteznog modula, prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada PCL/PLA i PCL/PLA/HPC mješavina prije i nakon različitih vremena hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini

Uzorak	Vrijeme razgradnje (tjedni)	Rastezni modul, E / MPa	Prekidna čvrstoća, σ / MPa	Prekidno istezanje, ε / %	Rad, W / Nm
PCL/PLA 50/50	0	628,1 ± 114,6	19,9 ± 1,9	0,97 ± 0,04	0,12 ± 0,01
	1	575,4 ± 67,2	18,1 ± 1,9	4,14 ± 0,77	0,11 ± 0,03
	2	559,5 ± 55,6	13,8 ± 2,3	3,36 ± 0,61	0,08 ± 0,02
	3	599,3 ± 50,1	10,7 ± 1,0	3,22 ± 1,84	0,08 ± 0,08
	4	533,2 ± 40,0	11,1 ± 1,7	2,57 ± 0,47	0,04 ± 0,01
	5	546,1 ± 67,7	10,4 ± 1,6	2,49 ± 0,71	0,04 ± 0,02
	6	552,0 ± 37,3	8,9 ± 2,1	1,99 ± 0,49	0,03 ± 0,01
PCL/PLA/HPC 45/45/10	0	587,1 ± 76,6	22,7 ± 1,2	7,89 ± 0,37	0,36 ± 0,03
	1	395,8 ± 34,3	15,6 ± 1,2	6,25 ± 0,88	0,16 ± 0,03
	2	455,2 ± 54,9	15,4 ± 0,9	5,40 ± 0,53	0,14 ± 0,02
	3	483,2 ± 71,7	14,3 ± 1,7	5,43 ± 1,22	0,14 ± 0,04
	4	439,8 ± 81,4	12,7 ± 0,3	4,60 ± 0,17	0,10 ± 0,01
	5	396,8 ± 67,8	12,2 ± 0,5	4,69 ± 0,27	0,10 ± 0,00
	6	423,5 ± 114,8	11,0 ± 6,6	8,55 ± 7,40	0,11 ± 0,03

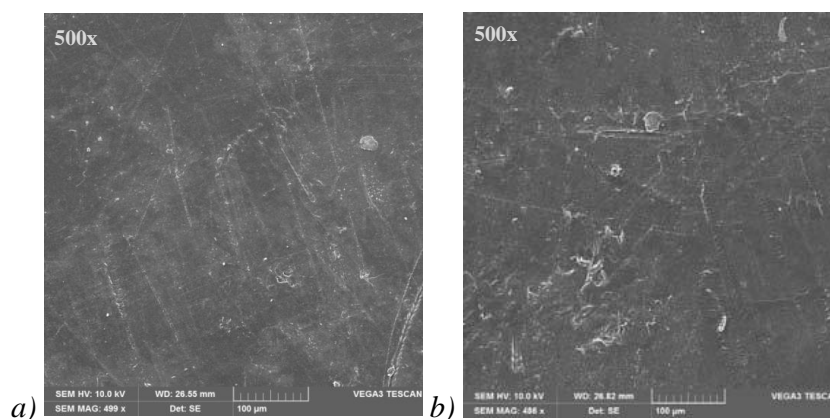
Zamiješavanjem PCL-a i PLA dobiva se mješavina slabih mehaničkih svojstava (slika 5a tablica 2). Već je ranije utvrđeno da PCL i PLA nisu mješljivi polimeri, da je adhezija između faza slaba što ima za posljedicu nisku čvrstoću materijala. Tijekom 6 tjedana hidrolitičke razgradnje dolazi do značajnog sniženja prekidne čvrstoće PCL/PLA mješavina koja je za oko 55% niža u odnosu na ishodnu mješavinu. Porast istezljivosti s vremenom razgradnje ukazuje na prisutnost porozne strukture uvjetovane razgradnjom. Ovaj rezultat nedvojbeno ukazuje da je tijekom razgradnje došlo do značajnih promjena u strukturi.

Dodatak HPC-a u PCL/PLA mješavinu rezultira porastom čvrstoće uz porast istezljivosti materijala odnosno rezultira boljim mehaničkim svojstvima u odnosu na čistu PCL/PLA mješavinu (slika 5b i tablica 2). Očito HPC predstavlja zadovoljavajući kompatibilizator koji osigurava bolju adheziju na međupovršini PCL/PLA. Dodatak HPC-a doprinosi sniženju krutosti ishodnog PCL-a i PLA. Tijekom hidrolitičke razgradnje PCL/PLA/HPC mješavine dolazi do narušavanja mehaničkih svojstava s vremenom a nakon 6 tjedana prekidna čvrstoća se smanjuje za oko 50%.

S obzirom da su se tijekom 6 tjedana značajno promijenila mehanička svojstva PCL/PLA i PCL/PLA/HPC mješavina može se pretpostaviti da se hidrolitička razgradnja istraživanih materijala odvija u tri stupnja koji uključuju difuziju, razgradnju i autokatalitičku razgradnju i eroziju u unutrašnjosti materijala. Osobito značajne promjene svojstava utvrđene su za mješavinu kojoj je dodan HPC koji je doprinjeo porastu hidrofilnosti sustava, bržoj difuziji vode i u konačnici i bržoj razgradnji erozijom u masi odnosno unutrašnjosti materijala.

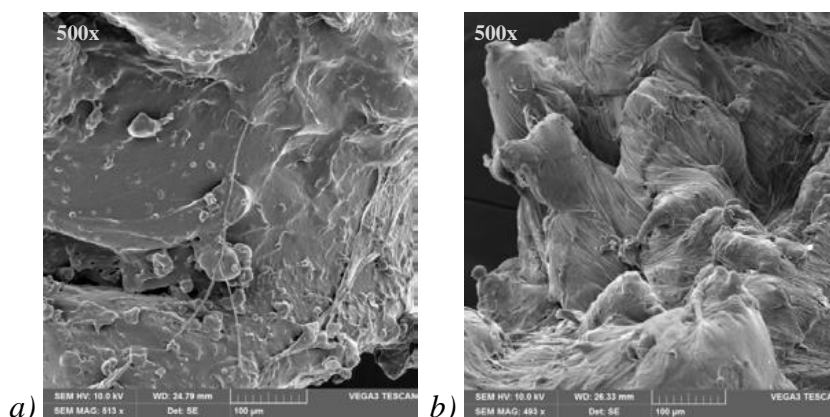
3.4. Morfologija polimernih mješavina

Pretražna elektronska mikroskopija korištena je za istraživanje mikrostrukture PCL i PLA te PCL/PLA i PCL/PLA/HPC mješavina prije i nakon 6 tjedana razgradnje u HBSS otopini. SEM mikrografija PCL-a prije razgradnje (slika 6a) pokazuje glatku, homogenu površinu. Na slici 6b prikazana je površina PCL-a nakon 6 tjedana hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini. Hrapavija površina ukazuje na nehomogenost površine nastale površinskom erozijom uvjetovane hidrolitičkom razgradnjom.

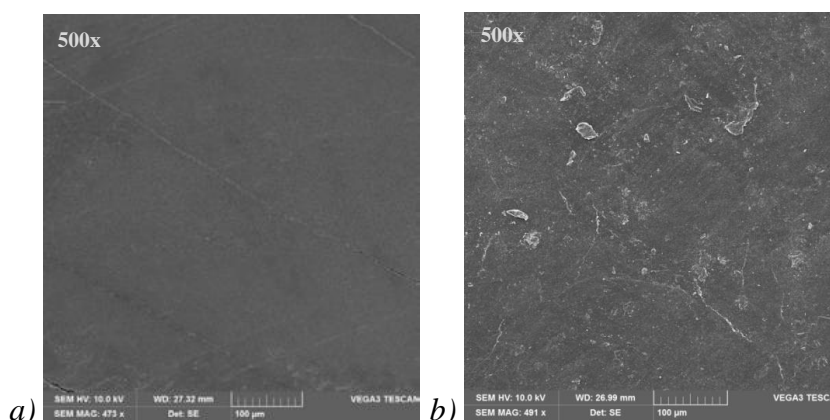


Slika 6. SEM mikrografije površine PCL-a *a)* prije i *b)* nakon 6 tjedana hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini

Na SEM mikrografiji površine loma ishodnog PCL-a (slika 7*a*) vidljivi su izdanci nastali smičnim popuštanjem polimernih lanaca. Na slici 7*b*) koja prikazuje površinu loma PCL-a nakon 6 tjedana razgradnje uočava se fibrilna struktura nastala orijentacijom makromolekula u smjeru istezanja koja ne ukazuje na značajne promjene morfologije u unutrašnjosti materijala uvjetovanih hidrolitičkom razgradnjom.

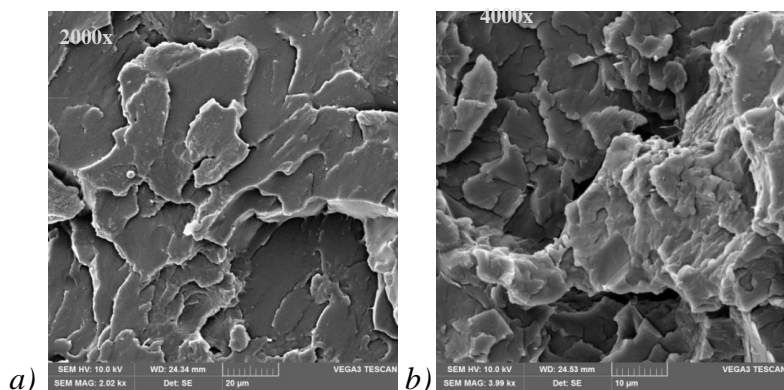


Slika 7. SEM mikrografije površine loma PCL-a *a)* prije i *b)* nakon 6 tjedana hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini



Slika 8. SEM mikrografija površine PLA *a)* prije i *b)* nakon 6 tjedana hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini

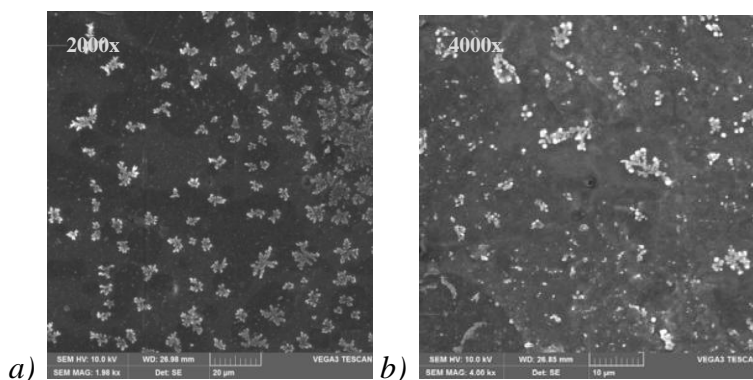
SEM mikrografija površine PLA prije razgradnje u HBSS otopini prikazuje ravnu i homogenu površinu (slika 8a). Nakon 6 tjedana razgradnje (slika 8b) vidljive su značajne promjene na površini koje su posljedica hidrolitičke razgradnje i erozije površine.



Slika 9. SEM mikrografija površine loma PLA a) prije i b) nakon 6 tjedana hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini

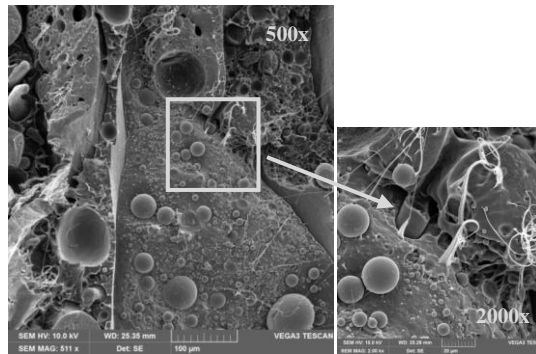
Na SEM mikrografiji slika 9a prikazana je površina loma PLA uzorka. Vidljiva su veća udubljenja i „krijeste“ nastale kao rezultat višestrukog nastajanja napuklina i njihovog širenja te popuštanja mehanizmom krtog loma. Nema vidljivih mjesta plastične deformacije materijala. Nakon 6 tjedana razgradnje (slika 9b) površina loma nema jasno izražene krijeste, rubovi nisu oštri što upućuje na mehanizam smičnog popuštanja.

Na SEM mikrografiji površine PCL/PLA mješavine prije razgradnje u HBSS otopini (slika 10a) vidljiva je homogena i ravna površina i sitni kristalići koji su vjerojatno nastali tijekom pripreve uzoraka. Nakon 6 tjedana razgradnje (slika 10b) vidljivo je da su nakupine kristalnih struktura manje ali su i dalje prisutne, što ukazuje da kristali potječu od polimera koji tvore mješavinu. Površina je nehomogena s vidljivim udubljenjima što je posljedica hidrolitičke razgradnje.

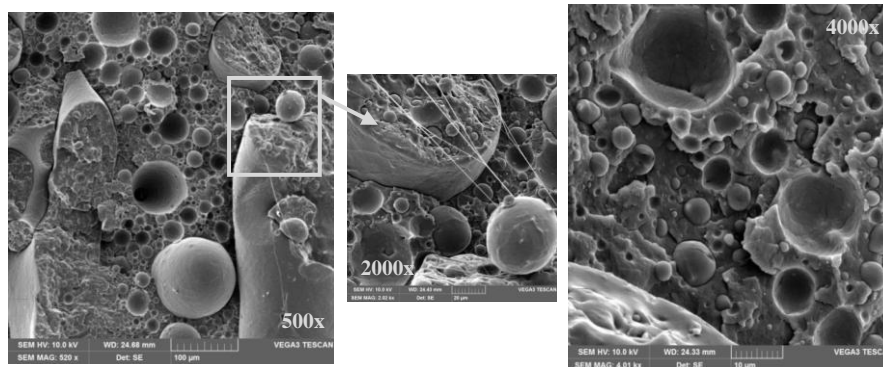


Slika 10. SEM mikrografije površine PCL/PLA mješavine a) prije i b) nakon 6 tjedana hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini

Na SEM mikrografijama površine loma PCL/PLA mješavine prije razgradnje u HBSS otopini (slika 11) vidljive su kuglaste tvorbe koje predstavljaju razdvojene polimerne faze prisutne zbog nemješljivosti PCL-a i PLA i slabe adhezije na međupovršini. Pretpostavlja se da kuglice predstavljaju PLA. Prazne šupljine preostale su nakon odvajanja PLA zbog slabih interakcija na međupovršini. Vidljivo je značajno istezanje makromolekula PCL-a što rezultira smičnim popuštanjem. Nakon 6 tjedana razgradnje u HBSS otopini (slika 12) na površini loma ne uočavaju se značajne promjene morfologije.

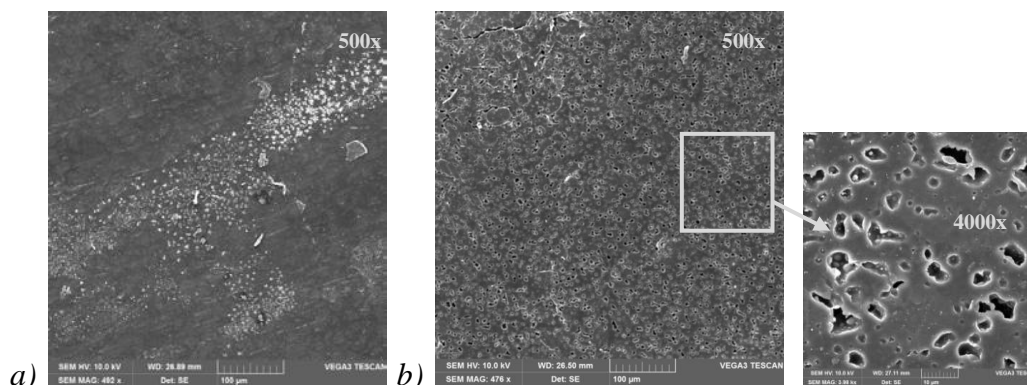


Slika 11. SEM mikrografija površine loma PCL/PLA mješavine prije razgradnje, pri različitim povećanjima



Slika 12. SEM mikrografija površine loma PCL/PLA mješavine nakon 6 tjedana hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini, pri različitim povećanjima

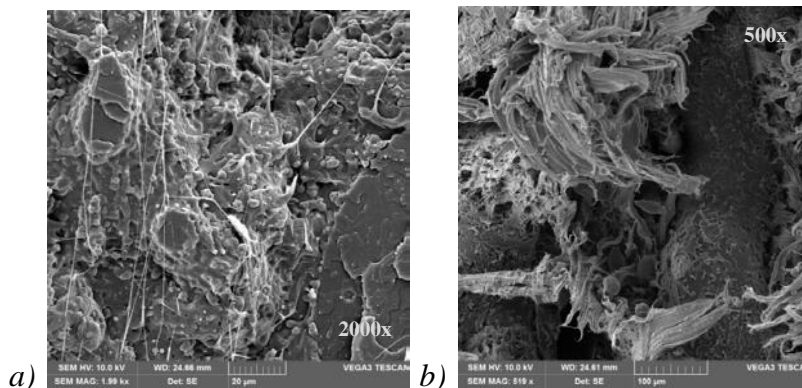
Na SEM mikrografiji površine PCL/PLA/HPC polimerne mješavine prije razgradnje u HBSS otopini (slika 13a) također su vidljivi kristalići na površini. Promatrajući samo površine prije razgradnje ne bi se moglo reći da je prisutan HPC, ali nakon 6 tjedana razgradnje PCL/PLA/HPC mješavina u HBSS otopini (slika 13b) pojavljuju se mikropukotine na mjestima gdje se prije nalazio HPC. Te mikropukotine predstavljaju slaba mjesta u strukturi te tijekom naprezanja postaju mjesta na kojima dolazi do popuštanja. Može se primijetiti da nakon 6 tjedana razgradnje gotovo da više nema kristalića na površini.



Slika 13. SEM mikrografije površine PCL/PLA/HPC mješavine a) prije i b) nakon 6 tjedana razgradnje

Na SEM mikrografiji (slika 14a) površine loma PCL/PLA/HPC mješavine vidljiva je značajna promjena morfologije uvođenjem HPC-a. Kuglice polimera su znatno manje i homogeno raspodijeljene, nema više jasno vidljivih šupljina te do popuštanja dolazi smičnim mehanizmom. Očito je da HPC poboljšava adheziju između PCL-a i PLA te djeluje kao kompatibilizator u ovoj

mješavini. Na mikrografiji površine loma nakon 6 tjedana razgradnje (slika 14b) više nije vidljiva HPC koja je razvučena preko cijele površine loma. Na mjestima gdje se nalazila HPC preostale su šupljine. Također, više nisu vidljivi kuglasti oblici PLA u mješavini, što ukazuje na bolju adheziju između PCL i PLA dodatkom HPC. Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da do razgradnje u mješavinama s HPC-om ne dolazi samo na površini već se razgradnja odvija i u unutrašnjosti materijala.



Slika 14. SEM mikrografija površine loma PCL/PLA/HPC mješavine
a) prije i b) nakon 6 tjedana hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu istražen je utjecaj dodatka HPC kao hidrofilne komponente u PCL/PLA mješavini na svojstva i brzinu hidrolitičke razgradnje. Neznatan gubitak mase PCL i PLA te PCL/PLA mješavina nakon hidrolitičke razgradnje u HBSS otopini ukazuje na njihovu sporu razgradnju. Uvođenjem HPC-a značajno se povećava gubitak mase PCL/PLA mješavina što je rezultat djelomičnog otapanja HPC-a i hidrolitičke razgradnje u unutrašnjosti materijala.

Mjerenjem kontaktnog kuta s vodom utvrđena je visoka hidrofobnost površine PCL-a i hidrofilnost PLA. Hidrofobna priroda površine PCL/PLA mješavina posljedica je preferiranog smještanja PCL-a na površini. HPC doprinosi značajnom porastu hidrofilnosti PCL/PLA mješavine.

Mehanička svojstva najbolje odražavaju ponašanje materijala i potvrđuju značajne promjene mehaničkih svojstava dodatkom HPC polimera u PCL/PLA mješavinu. Značajna promjena mehaničkih svojstava PCL/PLA i PCL/PLA/HPC mješavina tijekom 6 tjedana razgradnje posljedica je hidrolitičke razgradnje koja se odvija u tri stupnja koji uključuju difuziju, razgradnju i autokatalitičku razgradnju i površinsku eroziju i/ili eroziju u unutrašnjosti materijala. Osobito značajne promjene mehaničkih svojstava utvrđene za mješavine kojima je dodan HPC rezultat su porasta hidrofilnosti sustava, brže difuzije vodenog medija i brže razgradnje erozijom u unutrašnjosti materijala.

SEM analizom potvrđeno je da HPC djeluje kao kompatibilizator te da poboljšava adheziju između PCL i PLA. Utvrđeno je da se razgradnja PCL, PLA i PCL/PLA mješavine odvija mehanizmom površinske erozije. Dodatak HPC hidrofilne komponente doprinosi značajnoj difuziji HBSS otopine u unutrašnjost materijala i dodatnim mehanizmom razgradnje erozijom u unutrašnjosti materijala što u konačnici rezultira bržom razgradnjom PCL/PLA mješavine.

5. LITERATURA

- [1] T. Patrício, A. Glória, P. Bártolo, *Chem. Eng. Trans.*, 32 (2013) 1645–1650.
- [2] D. Cohen, H. J. Younes, *J. Biomed. Mater. Res.*, 22 (1988) 993–1009.
- [3] B. D. Ulery, L. S. Nair, C. T. Laurencin, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 49 (12) (2011) 823–864.
- [4] B. D. Ratner, A.S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemmon, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Chapter 2, Academic Press, USA, 1996.
- [5] M. A. Woodruff, D. W. Huttmacher, *Prog. Polym. Sci.*, 35 (2010) 1217–1256.
- [6] M. Navarro, A. Michiardi, O. Castano, J. A. Planell, *J.R. Soc. Interface*, 5 (2008) 1137–1158.
- [7] A. C. Vieira, J. C. Vieira, J. M. Ferra, F. D. Magalhaes, R. M. Guedes, A. T. Marques, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 4 (2011) 451–60.
- [8] C. C. Chen, J.Y. Chueh, H. Tseng, H.M. Huang, S.Y. Lee, *Biomaterials* 24 (2003) 1167–1173.
- [9] C. A. P. Joziasse, D.W. Grijpma, J. E. Bergsma, F.W. Cordewener, R.R.M. Bos, A. J. Pennings, *Colloid. Polym. Sci.*, 276 (1998) 968–975.
- [10] B. S. Ndazi, S.Karlsson, *Express Polymer Letters* 5 (2011) 119–131.

PRIPRAVA KOMPOZITA POLIPIROL/UGLJIKOVE NANOCIJEVI I NJEGOVA PRIMJENA U SUPERKONDENZATORIMA

PREPARATION OF POLYPYRROLE/CARBON NANOTUBES COMPOSITE AND ITS APPLICATION IN SUPERCAPACITORS

Gabrijela Ljubek¹, Jelena Perić Ivanagić², Stjepan Kožuh³, Marijana Kraljić Roković²

¹Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska, gabrijela.ljubek@oblaak.rgn.hr

²Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska, mkralj@fkit.hr

³Metalurški fakultet, Aleja Narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Hrvatska, kozuh@simet.hr

Sažetak

U ovom radu su elektrokemijskim putem priređeni slojevi polipirola i kompozita polipirol/ugljikove nanocijevi s ciljem dobivanja poroznog materijala čija su elektrokemijska svojstva pogodna za primjenu u superkondenzatorima. Elektrokemijska sinteza provedena je metodom cikličke voltametrije u otopini 0,1 mol dm⁻³ pirola u 0,5 mol dm⁻³ natrijevom sulfatu. Elektrokemijska i pseudokapacitivna svojstva dobivenih materijala određena su metodama cikličke voltametrije, elektrokemijske kvarc kristalne nanovage i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Kao osnovni elektrolit korištena je 0,5 mol dm⁻³ otopina natrijevog sulfata. Morfološke karakteristike uzorka određene su korištenjem pretražne elektronske mikroskopije. Utvrđeno je da kompoziti polipirol/ugljikove nanocijevi pokazuju bolja pseudokapacitivna svojstva u odnosu na polipirol, te su stoga upotrjebljeni u izradi asimetričnog superkondenzatora.

Ključne riječi: polipirol, ugljikove nanocijevi, superkondenzator, kompozit, pseudokapacitivna svojstva

1. UVOD

Superkondenzatori imaju veliku gustoću snage i dug životni vijek zbog čega zauzimaju značajno mjesto kao izvori energije. Međutim, količina energije koja se može uskladištiti u superkondenzatoru je manja u odnosu na količinu energije koja se može uskladištiti u galvanskom članku, te se velika pažnja posvećuje razvoju aktivnih materijala koji mogu povećati količinu uskladištene energije [1]. U tu svrhu najčešće se koriste materijali na bazi ugljika kao što su aktivni ugljik, ugljikov aerogel, grafit, ugljikove nanocijevi i ugljikova nanovlakna. Mehanizam skladištenja naboja kod ovih materijala se temelji na nabijanju/izbijanju elektrokemijskog dvosloja. Osim materijala na bazi ugljika kao elektrodni materijali primjenjuju se i oksidi prijelaznih metala poput RuO₂, MnO₂ i V₂O₅ te vodljivi polimeri od kojih najčešće polianilin, polipirol i poli(3,4-etilendioksitiofen). Kod ovih materijala skladištenje naboja temelji se na reverzibilnim redoks reakcijama, a njihovo elektrokemijsko ponašanje je slično ponašanju sustava kod kojih dolazi do nabijanja/izbijanja dvosloja, stoga ovi materijali posjeduju pseudokapacitivna svojstva [2-4].

Polipirol je vodljivi polimer i obećavajući elektrodni materijal za primjenu u superkondenzatorima zbog svoje dobre električne provodnosti i pseudokapacitivnih svojstava. Osim toga, sinteza polipirola kemijskim i elektrokemijskim metodama je jednostavna i jeftina. Pseudokapacitivna svojstva polipirola značajno ovise o njegovoj strukturi koja utječe na elektronsku/ionsku vodljivost, elektrokemijsku reverzibilnost te proces dopiranja/dedopiranja [5-7]. Kako bi se poboljšala navedena svojstva polipirola, moguće je formiranje kompozita polipirola s metalnim oksidima ili materijalima na bazi ugljika kao što su ugljikove nanocijevi [8].

Ugljikove nanocijevi imaju uređenu strukturu, malu gustoću, veliku čvrstoću, visoku električnu i toplinsku vodljivost, dobru kemijsku stabilnost i veliku specifičnu površinu. Stoga se njihova primjena u kompozitnim materijalima detaljno proučava [9]. Ugljikove nanocijevi poboljšavaju

mehanička svojstva vodljivih polimera za vrijeme cikliranja, a osim toga poboljšavaju poroznost i vodljivost materijala što omogućuje veću brzinu punjenja i pražnjenja [10].

U ovom radu su elektrokemijskim putem priređeni slojevi polipirola i kompozita polipirol/ugljikove nanocijevi s ciljem dobivanja poroznog materijala čija su elektrokemijska svojstva pogodna za primjenu u superkondenzatoru. Dobiveni slojevi ispitani su metodama cikličke voltametrije, elektrokemijske kvarc kristalne nanovage, elektrokemijske impedancijske spektroskopije i pretražne elektronske mikroskopije.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava polipirola i kompozita polipirol/ugljikove nanocijevi

Elektrokemijska sinteza slojeva polipirola provedena je metodom cikličke voltametrije u 0,1 mol dm⁻³ vodenoj otopini pirola (Fluka Chemika) u 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ (Kemika) kao osnovnom elektrolitu. Elektropolimerizacija je provedena na 0,07 cm² Pt-disk elektrodi u području potencijala od -500 mV do +800 mV ili +900 mV pri brzini promjene potencijala od 50 mV s⁻¹.

Pripravljena je suspenzija ugljikovih nanocijevi funkcionaliziranih karboksilnom skupinom (CNT-COOH) (Chendu Organic Chem Co.) u N-metil-pirolidonu (Merck) koji je sadržavao otopljeni poli(vinilden-fluorid) (Sigma-Aldrich). Na Pt-disk elektrodu površine 0,07 cm² nanoseno je 10 μL suspenzije, koncentracije 10 mg u 1 ml, te je elektroda sušena u vakuum sušioniku tijekom 24 h. Elektrokemijska sinteza kompozita polipirol/ugljikove nanocijevi provedena je uranjanjem pripremljene elektrode u 0,1 mol dm⁻³ otopinu pirola u 0,5 mol·dm⁻³ Na₂SO₄ te polarizacijom elektrode u području potencijala od -500 mV do +600 mV ili +800 mV pri brzini promjene potencijala od 50 mV s⁻¹.

2.2. Priprava polipirola na elektrodi elektrokemijske kvarc kristalne nanovage

Na platinskoj elektrodi elektrokemijske kvarc kristalne nanovage površine 0,2 cm² provedena je sinteza polipirola u 0,1 mol dm⁻³ vodenoj otopini pirola u 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄. Elektroda se sastojala od sloja platine koji je nanosen na kvarcnu podlogu rezonantne frekvencije 9 MHz i osjetljivosti 8,19 10⁷ Hz cm² g⁻¹. Između sloja platine i kvarca nalazi se sloj titana. Korišteni kvarc je rezan pod kutom 35°25' u odnosu na os z (AT-rez) što definira visokofrekventni rastezni mod vibracije kvarca. Elektropolimerizacija je provedena u području potencijala od -500 mV do +800 mV pri brzini promjene potencijala od 50 mV s⁻¹. U tablici 1. navedene su priređene elektrode i reakcijski uvjeti.

Tablica 1. Popis priređenih elektroda te reakcijski uvjeti.

Elektroda	Broj ciklusa / podloga	Područje potencijala (mV)
PP-1	20/Pt disk elektroda	-500 – 800
PP-2	20/Pt disk elektroda	-500 – 900
PP/CNT-1	4/Pt-CNT-COOH	-500 – 600
PP/CNT-2	4/Pt-CNT-COOH	-500 – 800
EQCN-PP	13/EQCN Pt elektroda	-500 – 800

2.3. Ispitivanje elektrokemijskog ponašanja pripremljenih elektroda

Elektrokemijska ispitivanja provedena su korištenjem metoda cikličke voltametrije (CV), elektrokemijske kvarc kristalne nanovage (EQCN) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

CV i EQCN mjerenja provodila se u rasponu potencijala od -600 mV do +600 mV, uz brzinu promjene potencijala od 50 mV s⁻¹. Pri ovom mjerenju upotrijebljen je potenciostat EG&G Princeton

Applied Research, model 263A i kvarc kristalna nanovaga SEIKO EG&G QCA 917. Kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomel elektroda (ZKE), a kao protuelektoda platinski lim površine 2 cm^2 .

Elektrokemijska impedancijska mjerenja provedena su pri istosmjernom (*dc*) potencijalu od -400, -200, 0, +200, +400 mV u odnosu na ZKE. Ispitivanje je provedeno u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz, uzimajući pet točaka po dekadi uz amplitudu izmjeničnog napona $\pm 5 \text{ mV}$. Pri ovom mjerenju upotrijebljen je potenciostat EG&G Princeton Applied Research, model 263A i detektor frekvencija EG&G Princeton Applied Research, model 5210.

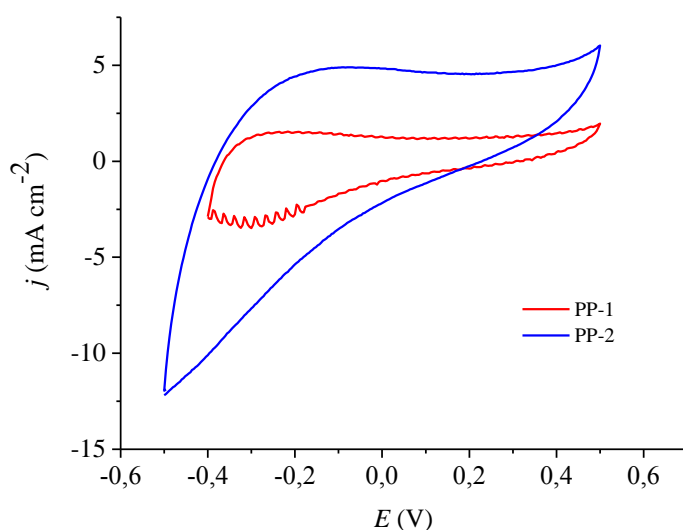
2.4. Priprava superkondenzatora

Superkondenzator je sastavljen od elektrokemijski sintetiziranog MnO_2 sloja na ugljikovim nanocijevima kao pozitivne elektrode i polipirola sintetiziranog na ugljikovim nanocijevima kao negativne elektrode. Sinteza MnO_2 provedena je na platinskoj elektrodi površine 1 cm^2 , metodom kronopotencijometrije iz otopine $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ manganova sulfata pri potencijalu +900 mV. Polipirol je sintetiziran na platinskoj elektrodi površine 1 cm^2 , na koju je prethodno nanoseno $30 \mu\text{L}$ suspenzije ugljikovih nanocijevi, koncentracije $10 \text{ mg u } 1 \text{ ml}$, metodom cikličke voltmetrije iz $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine pirola u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine Na_2SO_4 , u području potencijala od -600 mV do +800 mV. Mase MnO_2 i polipirola iznosile su $120,75 \mu\text{g}$, odnosno $238,75 \mu\text{g}$. Između dvije elektrode smješten je celulozni separator natopljen otopinom Na_2SO_4 .

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Elektrokemijska sinteza i ispitivanje pripremljenih slojeva

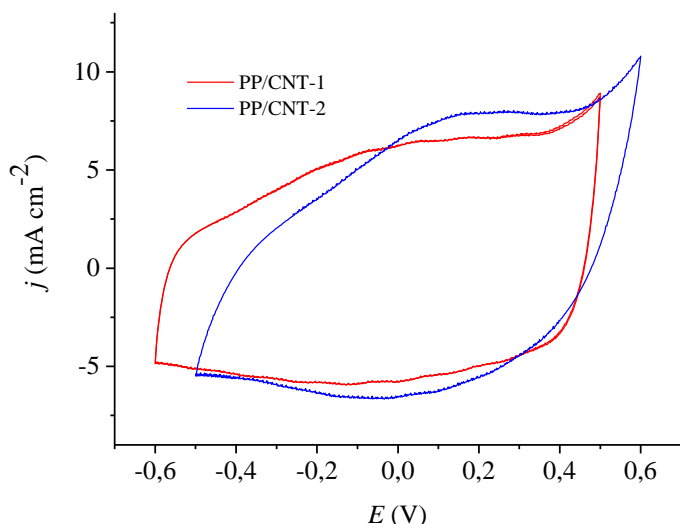
U ovom radu provedena je sinteza slojeva polipirola i kompozita polipirol/ugljikove nanocijevi. Tijekom sinteze primijenjeni su različiti konačni potencijali te su dobiveni slojevi različitih debljina. Ciklički voltamogrami slojeva polipirola u otopini Na_2SO_4 , prikazani na slici 1, pokazuju dva slabo izražena strujna vrha u području potencijala od -500 mV do 0 mV. Iz prikazanih voltamograma se također uočava da je postignut veći stupanj reverzibilnosti redoks reakcije uz manje struje odnosno kod tanjeg sloj (PP-1). Također, iznad +200 mV dolazi do značajnog smanjenja struje kod oba sloja, što ukazuje na slabu aktivnost materijala u tom području potencijala.



Slika 1. Ciklički voltamogrami PP-1 i PP-2 slojeva u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

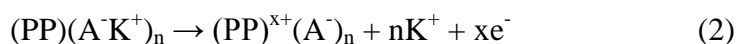
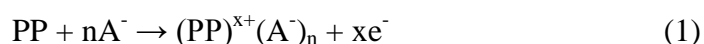
Na slici 2 prikazani su ciklički voltamogrami kompozita polipirol/ugljikove nanocijevi (PP/CNT-1, PP/CNT-2) u otopini Na_2SO_4 . Uz prisustvo ugljikovih nanocijevi dobivene su gotovo konstantne

struje u cijelom području potencijala unutar kojeg je provedeno ispitivanje. Nisu zabilježeni karakteristični strujni vrhovi već je materijal gotovo jednako aktivan kod svih potencijala. Dobiveno ponašanje je posljedica znatno poroznije strukture u slučaju kompozita, te olakšanog procesa izmjene protuiona [8]. Također, dobiveni rezultati ukazuju da ugljikove nanocijevi značajno povećavaju elektrokemijsku aktivnosti materijala u području potencijala iznad 200 mV gdje je polipirol (PP-1, PP-2) pokazao smanjenu elektrokemijsku aktivnost.

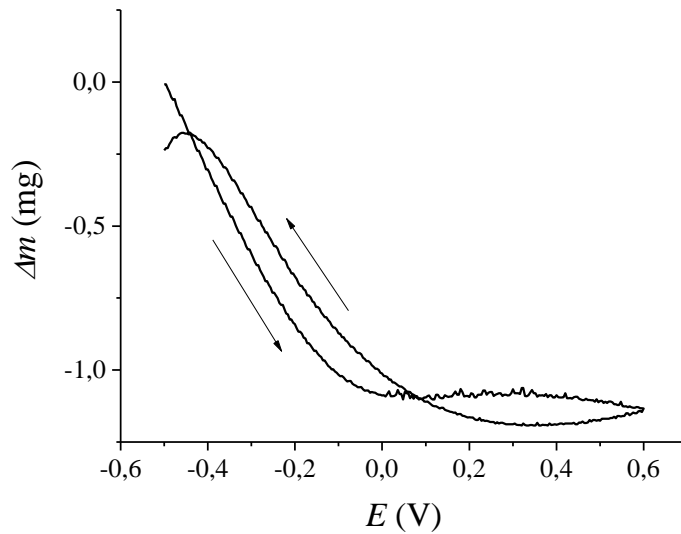


Slika 2. Ciklički voltamogrami PP/CNT-1 i PP/CNT-2 slojeva u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

Elektrokemijskom kvarc kristalnom nanovagom praćena je promjena mase slojeva polipirola tijekom polarizacije elektrode u Na_2SO_4 . Prilikom anodne polarizacije generira se pozitivan naboj na lancima polimera koji je kompenziran negativnim nabojem aniona iz otopine. Ovisno o poroznosti sloja ovaj proces je praćen ulaskom aniona ili izlaskom kationa na međufazi polimer/otopina prema navedenim jednadžbama [8, 9]:

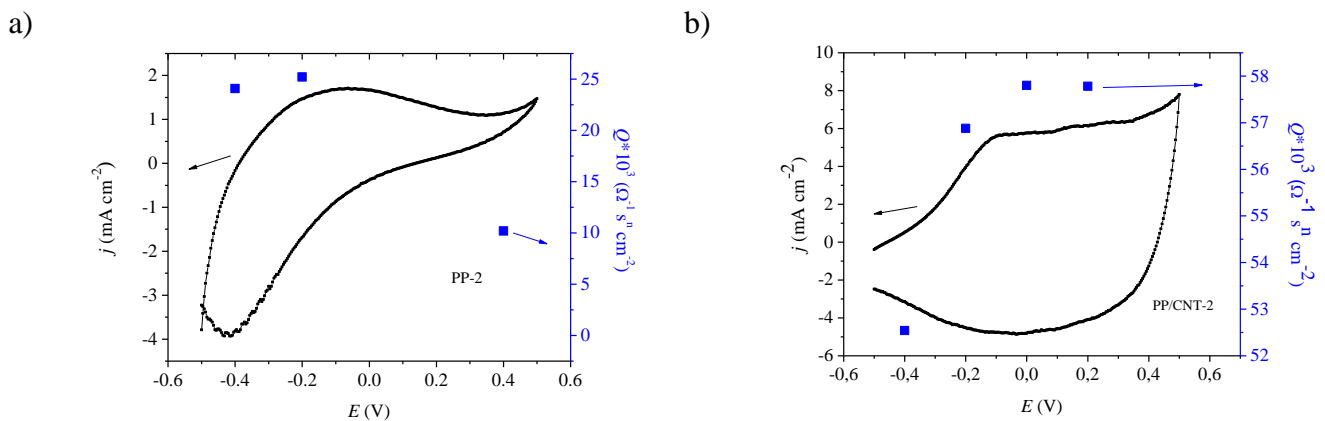


Iz promjene mase koja je zabilježena tijekom polarizacije EQCN elektrode (slika 3) vidljivo je da prilikom oksidacije polipirola dolazi do smanjenja mase sloja što se može povezati s izlaskom kationa iz sloja. Nasuprot tome, tijekom redukcije kationi ulaze u sloj te masa sloja raste (jednadžba 2). S obzirom da se za vrijeme redoks reakcije interkaliraju/deinterkaliraju manji Na^+ ioni, a ne SO_4^{2-} ioni, može se zaključiti da dobiveni slojevi polipirola nisu porozni. Također, kod potencijala većih od +200 mV nema značajnije promjene mase što je u suglasnosti sa strujnim odzivom prikazanim na slici 1, kod kojeg je dobivena smanjena aktivnost materijala u tom području potencijala. Ispitivanja polipirola provedena na EQCN elektrodi potvrdila su da su slojevi polipirola kompaktni što otežava interkalaciju/deinterkalaciju iona, a samim time i redoks reakciju polipirola. Stoga se može zaključiti da ovi slojevi nisu pogodni za primjenu u superkondenzatorima. Međutim, modifikacija polipirola s ugljikovim nanocijevima rezultirala je znatno poroznijom strukturom koja ima dobro pseudokapacitivno ponašanje te se može koristiti kao aktivni materijal u superkondenzatorima.



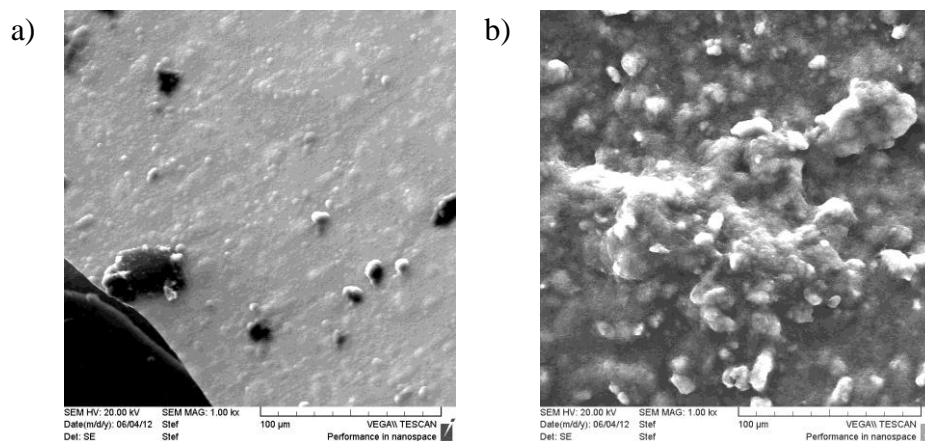
Slika 3. Odziv elektrokemijske kvarc kristalne nanovage za sloj polipirola.

Na slici 4. prikazana je usporedba cikličkih voltamograma i konstantno faznih elemenata (Q), koji odgovaraju niskofrekventnim kapacitetima, a dobiveni su iz elektrokemijske impedancijske spektroskopije za slojeve PP-2 i PP/CNT-2 [10, 11]. Vidljivo je da se ugradnjom ugljikovih nanocijevi dobivaju veći niskofrekventni kapaciteti odnosno da dolazi do poboljšanja pseudokapacitivnih svojstava. Kod PP/CNT-2 sloja dobivaju se slične vrijednosti kapaciteta u području pozitivnih potencijala, a vrijednost kapaciteta je niža jedino za slučaj kad se polimer nalazi u neoksidiranom stanju. U slučaju PP-2 sloja iznad +200 mV dolazi do znatnog smanjenja kapaciteta čime je ograničeno područje potencijala unutar kojeg se ovaj sloj može koristiti i što će rezultirati manjim naponom i manjom količinom uskladištene energije kod superkondenzatora koji koristi ovu vrstu materijala [12, 13].



Slika 4. Usporedba cikličkih voltamograma i konstantno faznih elemenata (Q) dobivenih metodom EIS za a) PP-2 i b) PP/CNT-2 slojeve.

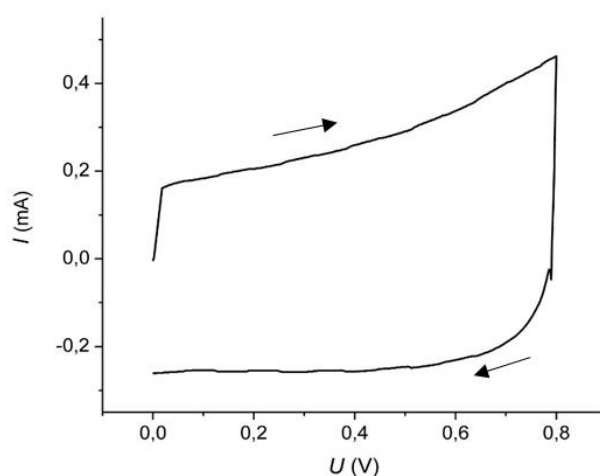
Morfološke karakteristike dobivene uz pomoć pretražnog elektronskog mikroskopa potvrđuju da je sloj polipirola (slika 5.a) izrazito kompaktan što nije poželjno za materijale koji se koriste u superkondenzatorima. U usporedbi s polipirrolom kod kompozitnog sloja (slika 5. b) prevladava razvedenija morfologija koja olakšava izmjenu iona tijekom redoks reakcije te osigurava znatno bolja pseudokapacitivna svojstva. Upravo zbog toga kompozitni materijali polipirola su pogodni za korištenje u superkondenzatorima.



Slika 5. SEM snimci za a) sloj polipirola i b) kompozitni sloj.

3.2. Ispitivanje superkondenzatora

Nakon što su priređeni kompoziti ispitani u troelektrodnom sustavu i nakon što je utvrđeno da pokazuju bolja psudokapacitivna svojstva u odnosu na polipirol, upotrijebljeni su za izradu superkondenzatora. Superkondenzator je sastavljen od sloja polipirol/ugljkove nanocijevi kao negativne i sloja MnO_2 /ugljkove nanocijevi kao pozitivne elektrode. Nije upotrijebljen isti materijal na obje elektrode da bi se povećalo potencijalno područje unutar kojeg su materijali aktivni, odnosno da se poveća napon superkondenzatora [13-15]. MnO_2 je odabran kao pozitivna elektroda jer pokazuje aktivnost u području potencijala od 0 do 1,0 V [15, 16], dok je polipirol aktivan kod negativnijih potencijala (od -0,5 V do 0,2 V) te je stoga odabran kao negativna elektroda. Ovim odabirom materijala moguće je postići maksimalni napon superkondenzatora od 1,4 V. U slučaju da je na obje elektrode korišten kompozit polipirola, maksimalni napon koji se može postići bio bi 0,7 V. Međutim, kad se tijekom ispitivanja u dvoelektrodnom sustavu koriste maksimalne vrijednosti napona često zbog nejednolikih polarizacija pojedine elektrode može doći do oštećenja aktivnih materijala te narušavanja pseudokapacitivnih svojstava [16-18]. Stoga je prilikom ispitivanja superkondenzatora u ovom radu korišten napon od 0,8 V. Tijekom ispitivanja metodom cikličke voltametrije opaženo je dobro kapacitivno ponašanje odnosno dobivene su konstantne struje s promjenom potencijala (slika 6.).

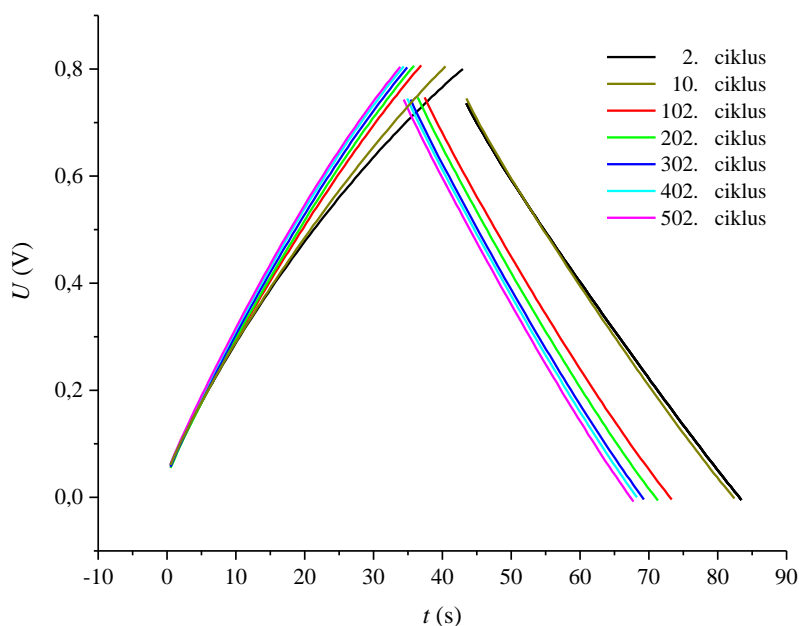


Slika 6. Ciklički voltamogram pripremljenog superkondenzatora.

Punjenje i pražnjenje elektrokemijskog superkondenzatora pri konstantnoj struji od 0,1 mA prikazano je na slici 7. S obzirom da je dobivena linearna promjena napona s vremenom može se zaključiti da superkondenzator pokazuje dobra kapacitivna svojstva. Iz dobivene ovisnosti je također vidljivo da se povećanjem broja ciklusa punjenja/pražnjenja smanjuje vrijeme punjenja odnosno pražnjenja. Za različite cikluse punjenja/pražnjenja izračunati su specifični kapacitet, specifična energija, snaga i otpor pripremljenog superkondenzatora, čije su vrijednosti prikazane u tablici 2. Ukupni kapacitet superkondenzatora koji se sastoji od dvije elektrode povezane u seriju je opisan jednadžbom:

$$\frac{1}{C_{uk}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (3)$$

Dobivene vrijednosti specifičnih kapaciteta ograničene su elektrodom koja pokazuje manji kapacitet, a to je u ovom slučaju MnO₂, te su u suglasnosti s vrijednostima od 20 F g⁻¹ navedenim u literaturi [15]. Kod polipirola modificiranog nanocijevima postižu se veći specifični kapaciteti koji se kreću oko 190 F g⁻¹ [10]. Povećavanjem broja ciklusa punjenja i pražnjenja ovisnost napona o vremenu ostaje linearna tijekom 500 ciklusa, međutim, dolazi do smanjenja specifičnog kapaciteta i specifične energije superkondenzatora što je najvjerojatnije posljedica promjena u strukturi materijala [15, 17].



Slika 7. Prikaz punjenja i pražnjenja pripremljenog superkondenzatora pri konstantnoj struji od 0,1 mA.

Tablica 2. Specifični kapacitet, specifična energija, snaga i otpor za pripremljeni superkondenzator kod različitih struja i različitog broja punjenja i pražnjenja.

I (mA)	Broj ciklusa	C_s (F g ⁻¹)	ζ_s (W s g ⁻¹)	P (W g ⁻¹)	R (Ω)
0,1	2	20,85	6,67		
0,1	10	19,62	6,28		
0,1	102	17,89	5,72		
0,2	202	17,40	5,57	155,04	4
0,2	302	16,91	5,41		
0,2	402	16,67	5,33		
0,2	502	16,42	5,25		

4. ZAKLJUČAK

Ciklički voltamogrami slojeva polipirola pokazuju dva strujna vrha u negativnom području potencijala te značajno smanjenje struje iznad +200 mV što ukazuje na slabu aktivnost materijala u tom području potencijala. Reverzibilnost redoks reakcije značajno ovisi o debljini dobivenog sloja. Dobiveno ponašanje posljedica je slabe poroznosti polipirola što je dokazano i praćenjem promjene mase slojeva polipirola za vrijeme polarizacije u Na₂SO₄ te iz morfoloških karakteristika dobivenih uz pomoć pretražnog elektronskog mikroskopa. Ugradnjom ugljikovih nanocijevi u sloj polipirola postiže se bolja reverzibilnost redoks reakcije što je posljedica znatno poroznije strukture te olakšanog procesa izmjene protuiona. Osim toga, iznad +200 mV ugljikove nanocijevi značajno poboljšavaju aktivnost materijala. Dobro kapacitivno ponašanje kod PP/CNT slojeva unutar širokog područja potencijala vidljivo je i iz vrijednosti konstantno faznog elementa dobivenog uz pomoć elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Ispitivanjem superkondenzatora sačinjenog od PP/CNT-2 elektrode i MnO₂/CNT elektrode opaženo je dobro kapacitivno ponašanje pri polarizaciji unutar 0,8 V. Specifični kapacitet kondenzatora iznosio je 20,85 F g⁻¹, dobivena je specifična energija 6,67 W s g⁻¹ i snaga 155,04 W g⁻¹. Navedene vrijednosti se smanjuju povećanjem broja ciklusa punjenja i pražnjenja.

Zahvala

Ovaj rad izrađen je u sklopu projekta „Elektrokemijski superkondenzator velike snage i velike energije za hibridna električna vozila (IP-11-2103.8825)” financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost.

5. LITERATURA

- [1] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources*, 157 (2006) 11–27.
- [2] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, G. Z. Chen, *Prog. Nat. Sci.*, 18 (2008) 777–788.
- [3] A. Burke, *J. Power Sources*, 91 (2000) 37–50.
- [4] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy*, 34 (2009) 4889–4899.
- [5] K. Qi, Y. Qiu, X. Guo, *Electrochim. Acta*, 137 (2014) 685–692.
- [6] M. S. Kiani, N. V. Bhat, F. J. Davis, G. R. Mitchell, *Polymer*, 33 (1992) 4113–4120.
- [7] S. Bose, T. Kuila, Md. E. Uddin, N. H. Kim, A. K. T. Lau, J. H. Lee, *Polymer*, 51 (2010) 5921–5928.
- [8] D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković, *Electrochim. Acta*, 193 (2016) 311–320.
- [9] B. Zhang, Y. Xu, Y. Zheng, L. Dai, M. Zhang, J. Yang, Y. Chen, X. Chen, J. Zhou, *Nanoscale Res. Lett.*, 6 (2011) 431–440.
- [10] E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Béguin, *J. Power Sources*, 153 (2006) 413–418.
- [11] C. Weidlich, K. M. Mangold, K. Juttner, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 1547–1552.
- [12] V. Horvat-Radošević, K. Kvastek, M. Kraljić-Roković, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3417–3428.
- [13] G. Inzelt, *Conducting Polymers, A New Era in Electrochemistry*, F. Scholz (Ed.), Springer, Leipzig, 2008.
- [14] N. Šešelj, D. Sačer, M. Kraljić Roković, *Kem. ind.*, 3 (2016) 127–136.
- [15] G. A. Snook, G. J. Wilson, A. G. Pandolfo, *J. Power Sources*, 186 (2009) 216–223.
- [16] D. Bélanger, T. Brousse, J. W. Long, *Electrochem. Soc. Interface*, 17 (2008) 49–52.
- [17] T. Brousse, P.L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger, P. Simon, *J. Power Sources*, 173 (2007) 633–641.
- [18] S. Sopčić, R. Peter, M. Petravić, Z. Mandić, *J. Power Sources*, 240 (2013) 252–257.
- [19] D. Bélanger, X. Ren, J. Davey, F. Uribe, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 2923–2929.
- [20] F. Ataherian, N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A422–A427.

PRIPRAVA SiO₂ KONTROLIRANE POROZNOSTI ZA VEZANJE LIPAZE

SYNTHESIS OF POROUS SILICA FOR LIPASE IMMOBILIZATION

Klaudia Paljar, Jelena Macan

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska, kpaljar@fkit.hr

Sažetak

Sol-gel postupkom pripremljeni su uzorci poroznog SiO₂. Kao izvor silicija korišten je tetraetoksasilan (TEOS), dok su kao predlošci za stvaranje pora korišteni poli(etilen-oksid)-*blok*-poli(propilen-oksid)-*blok*-poli(etilen-oksid) (Pluronic P123), poli(etilen-oksid) (PEOx) i nekoliko vrsta želatine. Ispitani su i određeni pogodni uvjeti za reakcije hidrolize i kondenzacije TEOS-a. Sinteza je provedena jednostupanjskim i dvostupanjskim procesom te pri različitim vrijednostima pH. Uspješno su sintetizirani mezoporozni SiO₂ materijali velike specifične površine (267,3 – 635,0 m²/g) različitih oblika i veličine pora, što je potvrđeno elektronskom mikroskopijom i adsorpcijsko-desorpcijskom analizom. Utvrđeno je da je pH vrijednost 0,6 pogodna ukoliko se koristi želatina kao predložak, dok je za P123 i PEOx pogodniji pH = 1,5. Na pripremljene materijale vezana je lipaza, što je potvrđeno FTIR analizom.

Ključne riječi: mezoporozni SiO₂, polimerni predložak, želatina, sol-gel, lipaza

1. UVOD

Interes za mezoporoznim materijalima javlja se zbog njihove velike specifične površine, mogućnosti utjecaja na veličinu i oblik pora, uske raspodjele veličina pora, kemijske stabilnosti i mogućnosti modifikacije površine. Primjena ovakvih materijala dosta je široka: koriste se u katalizi, adsorpcijskim i separacijskim procesima, elektronici, elektroanalizi, sensorima, fotokatalitičkoj proizvodnji vodika, solarnim ćelijama, baterijama te kao predlošci za izradu drugih materijala [1-6]. U posljednje vrijeme sve se više istražuje biomedicinska primjena, primjerice kontrolirano otpuštanje lijekova, inženjerstvo tkiva, separacija biomolekula i slično [7]. Također jedna od važnijih primjena jest imobilizacija enzima na mezoporozne materijale, prvenstveno SiO₂ [7-9]. Inače osjetljivi enzimi imobilizacijom postaju otporniji na promjenu pH i temperature, stabilni su čak i u organskim otapalima te se veoma lako uklanjaju iz procesa filtracijom ili centrifugiranjem, što omogućuje ponovnu upotrebu.

Sol-gel sinteza pruža velik izbor mogućnosti za dobivanje materijala jedinstvenih svojstava i morfologije. Struktura, morfologija i povezanost pora dobivenog materijala ovise o uvjetima sinteze, primjerice sadržaju vode, pH vrijednosti, vremenu reakcije, vrsti otapala. Dodatkom predloška moguće je utjecati na konačnu strukturu materijala jer se anorganska mreža formira oko njega. Predložak je moguće ukloniti otapanjem i ispiranjem ili žarenjem, a zaostaje porozna struktura. Veličina te raspored pora, kao i struktura materijala, ovisi o prirodi i svojstvima predloška, koji mogu biti površinski aktivne tvari, prirodni ili sintetski polimeri, a u nekim slučajevima čak i tvari koje nisu površinski aktivne poput D-glukoze ili D-maltoze [10-13]. Jedan od najčešće korištenih predložaka jest triblok kopolimer poli(etilen-oksid)-*block*-poli(propilen-oksid)-*block*-poli(etilen-oksid), EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀, komercijalnog naziva Pluronic P123. Neki predlošci mogu biti toksični za okolinu ili se jako sporo razgrađuju u prirodi. Zbog toga se sve više traže biorazgradivi i prirodni polimeri koji se mogu upotrijebiti kao predlošci.

Poli(etilen-oksid) (PEOx) je biorazgradivi [14] polietar koji se često koristi u industriji i medicini. Zahvaljujući međudjelovanjima između atoma kisika u eterskoj skupini PEOx-a i silanolnim

skupinama (Si-OH) na površini SiO₂, PEOx je pogodan predložak za sintezu mezoporoznog SiO₂ [15].

Želatina je prirodni polimer, lako dostupan na tržištu. Zahvaljujući određenom stupnju površinske aktivnosti, može se koristiti kao predložak u sol-gel sintezi mezoporoznih materijala. Biorazgradiva i bioaktivna želatina nije toksična za okolinu te je pogodna i za pripremu materijala za medicinsku upotrebu. Tokom sol-gel procesa dolazi do nastajanja veza između N-H skupina želatine i silanolnih skupina na površini SiO₂. Promjenom pH vrijednosti otopine mijenja se i intenzitet međudjelovanja, što utječe na veličinu pora krajnjeg produkta [7].

Lipaza se koristi kao katalizator u proizvodnji biodizela. Nedostatak ovakvog postupka jest nemogućnost ponovne upotrebe enzima koji su relativno skupi u usporedbi s klasičnim postupkom proizvodnje biodizela. Moguće rješenje nalazi se u imobilizaciji enzima na SiO₂ nosač, koji je pogodan jer ne utječe na proces te nije štetan za okoliš, za razliku od kemikalija korištenih u klasičnom postupku. Imobilizirani enzimi lako se izdvajaju iz reakcijske smjese filtracijom ili centrifugiranjem, što omogućava ponovnu upotrebu enzima, a time i uštedu.

U ovom radu, provedena je sol-gel sinteza mezoporoznog SiO₂ koristeći PEOx i želatinu kao biorazgradive predloške, topive u vodi. Sinteza je provedena pri različitim pH vrijednostima te se uspoređuje morfologija, veličina i raspodjela pora s onima materijala dobivenog koristeći Pluronic P123 kao predložak.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Kemikalije

Tetraetoksisilan (TEOS) (98 %) proizveden je u tvrtki Fluka, Njemačka. Pluronic P123 (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀) ($M = 5800 \text{ g mol}^{-1}$) proizveden je u tvrtki Aldrich, SAD. Poli(etilen-oksidi) (PEOx) ($M = 5000 - 7000 \text{ g mol}^{-1}$) dobiven je iz tvrtke Merck, Njemačka. Klorovodična kiselina, amonijak (25 %-tna otopina) i etanol (čistoća 96 %) proizvedeni su u tvrtki Kemika, Hrvatska. Korištena je komercijalna želatina Dolcela, Dr. Oetker i Derma te goveđa (tip B) i svinjska (tip A) želatina Sigma Aldrich, Njemačka. Dulbeccov fosfatni pufer (Dullbecco's phosphate-buffered saline solution, PBS), KH₂PO₄/Na₂HPO₄, pH = 7,4 pripremljen je u vlastitom laboratoriju. Imobiliziran je enzim lipaza svinjske gušterače proizveden u tvrtki Sigma Aldrich, Japan.

2.2. Hidroliza TEOS-a

Ispitana je hidroliza TEOS-a. Korišteni molarni omjer TEOS:voda:etanol:katalizator jest 1:6:4:0,1. Smjese komponenti su miješane su na magnetskoj miješalici a uzorak za analizu uziman je nakon 15 min, 1 h, 2 h i 24 h. Hidroliza je provedena koristeći HCl i NH₄OH kao katalizatore, a jedna je otopina pripremljena bez katalizatora.

2.3. Sinteza mezoporoznih materijala

Uzorci su pripremljeni otapanjem 1 g predloška u 15 ml vodene otopine HCl određene pH vrijednosti (tablica 1). Korišteni su slijedeći predlošci: PEOx, Pluronic P123 te nekoliko vrsta želatine. Želatina je otopljena u vodi zagrijanoj na 40 °C, dok su ostali predlošci otopljeni pri sobnoj temperaturi. Nakon pripreme otopina predloška, dodan je TEOS. Količina TEOS-a određena je omjerom predložak/SiO₂ = 1/1. Nakon 24 h miješanja, otopina je izlivena u aluminijski kalup te ostavljena na sobnoj temperaturi. Nakon što je otapalo isparilo, čvrsti su uzorci žareni pri 650 °C tokom 2 h kako bi se uklonio predložak.

Dvostupanjski proces sinteze razlikuje se po tome što se TEOS prethodno hidroliziran, a zatim dodan u otopinu predloška. Hidroliza TEOS-a provodi se u zasebnoj tikvici, miješanjem TEOS-a i otopine HCl određenog pH tokom sat vremena. Nakon miješanja otopine TEOS-a i otopine predloška, postupak je isti kao i gore opisano.

Tablica 1. Popis uzoraka i uvjeta pripreme

Uzorak	Predložak	proces	pH
GEL1	goveđa želatina	1 stupanj	1,5
GEL2	svinjska želatina	1 stupanj	1,5
GEL3	želatina Dr. Oetker	1 stupanj	1,5
GEL4	želatina Derma	1 stupanj	1,5
GEL5	želatina Dolcela	1 stupanj	1,5
GEL6	želatina Dolcela	2 stupnja	1,5
GEL7	želatina Dolcela	1 stupanj	0,6
GEL8	želatina Dolcela	1 stupanj	2
GEL9	želatina Dolcela	1 stupanj	4
PEG1	PEO _x	1 stupanj	0,6
PEG2	PEO _x	1 stupanj	1,5
PEG3	PEO _x	2 stupnja	1,5
P1	P123	1 stupanj	0,6
P2	P123	1 stupanj	1,5

2.4. Imobilizacija enzima

Na 40 mg mezoporoznog SiO₂ dodano je 20 mL fosfatnog pufera. Suspenzija je tretirana ultrazvučno 10 minuta radi razbijanja aglomerata čestica i homogenizacije. Nakon toga suspenziji je dodano 40 mg enzima i uzorak postavljen na tresalicu na 150 o/min pri 25 °C 12 h. Tako tretirani uzorak je centrifugiran 10 min kako bi se SiO₂ s imobiliziranim enzimom izdvojio iz otopine [7].

2.5. Karakterizacija

Hidroliza i kondenzacija TEOS-a te vezanje enzima ispitani su infracrvenom spektroskopskom analizom s Fourierovom transformacijom i MIR-ATR detektorom, FTIR, Bruker VERTEX 70; uvjeti snimanja: 16 spektara, raspon: 4000 – 400 cm⁻¹, rezolucija 2 cm⁻¹.

Morfologija uzoraka ispitna je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), TESCAN VEGA 3 SBH Easy Probe. Uzorci su prethodno napareni zlatom i paladijem.

Specifična površina, volumen pora i prosječna veličina pora određeni su metodom adsorpcije-desorpcije dušika na instrumentu Micromeritics ASAP 2000. Specifična površina izračunata je prema Brunauer-Emmett-Teller (BET) modelu, dok je promjer pora procijenjen iz desorpcijskih izoterma prema Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modelu.

3. REZULTATI I RASPRAVA

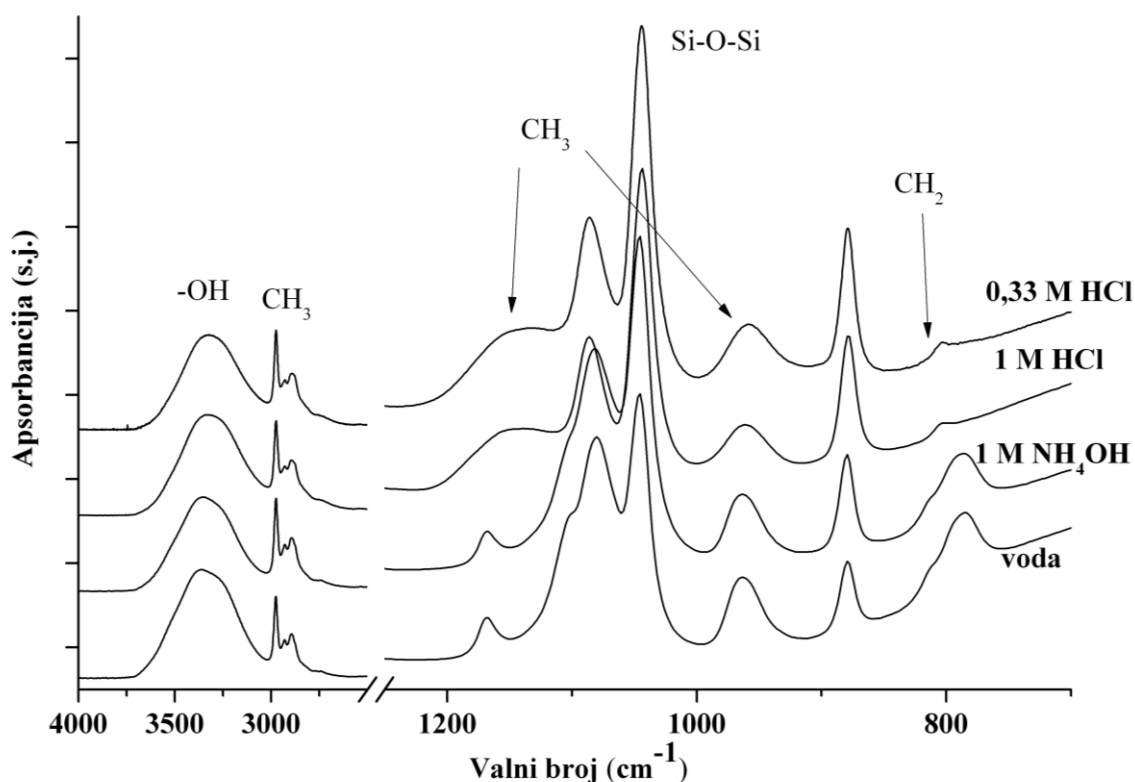
3.1. Analiza hidrolize TEOS-a

Hidroliza TEOS-a ispitana je kako bi se utvrdili optimalni uvjeti koji će se koristiti u daljnjem postupku sinteze SiO₂ sol-gel postupkom.

FTIR spektri prikazuju vrpce karakteristične za istezanje O-H veze, vibracije CH₃ i CH₂ skupina koje su prisutne i u etanolu i u TEOS-u te istezanje Si-O-Si veze, koja potvrđuje nastajanje mreže silicijevog oksida. OH skupine prisutne su u vodi i etanolu, tokom hidrolize vežu se i na silicij u TEOS-u (Si-OH). Vrpca koja se pojavljuje pri 2975 cm⁻¹ karakteristična je za asimetrično istezanje C-H veze prisutne u CH₃ skupini u TEOS-u, ali i etanolu. Hidrolizom se smanjuje količina CH₃ skupina u TEOS-u, ali nastaje jednaka količina etanola te se intenzitet ove vrpce ne mijenja. Za pratiti napredak hidrolize, potrebno je promatrati promjenu vrpce karakteristične samo za TEOS, a to su vrpce pri 1168 cm⁻¹ i 956 cm⁻¹ (vibracija C-H veze iz CH₃ skupine) i pri 784 cm⁻¹ (vibracija C-H veze iz CH₂ skupine) [16].

Usporedba procesa vođenih pri različitim pH uvjetima (slika 1) pokazuje da je hidroliza najbrža u kiselim uvjetima. Neovisno o koncentraciji dodane kiseline, već nakon jednog sata intenzitet vrpce

karakterističnih za organske skupine TEOS-a vidljivo je manji nego u ostalim sustavima. Dodatak lužine ne utječe na brzinu hidrolize, ali ubrzava kondenzaciju, što potvrđuje porast vrpce Si-O-Si veze. Nakon ove analize, određeni su uvjeti za daljnji rad: sinteza se provodi sat vremena u kiselim uvjetima pri sobnoj temperaturi.

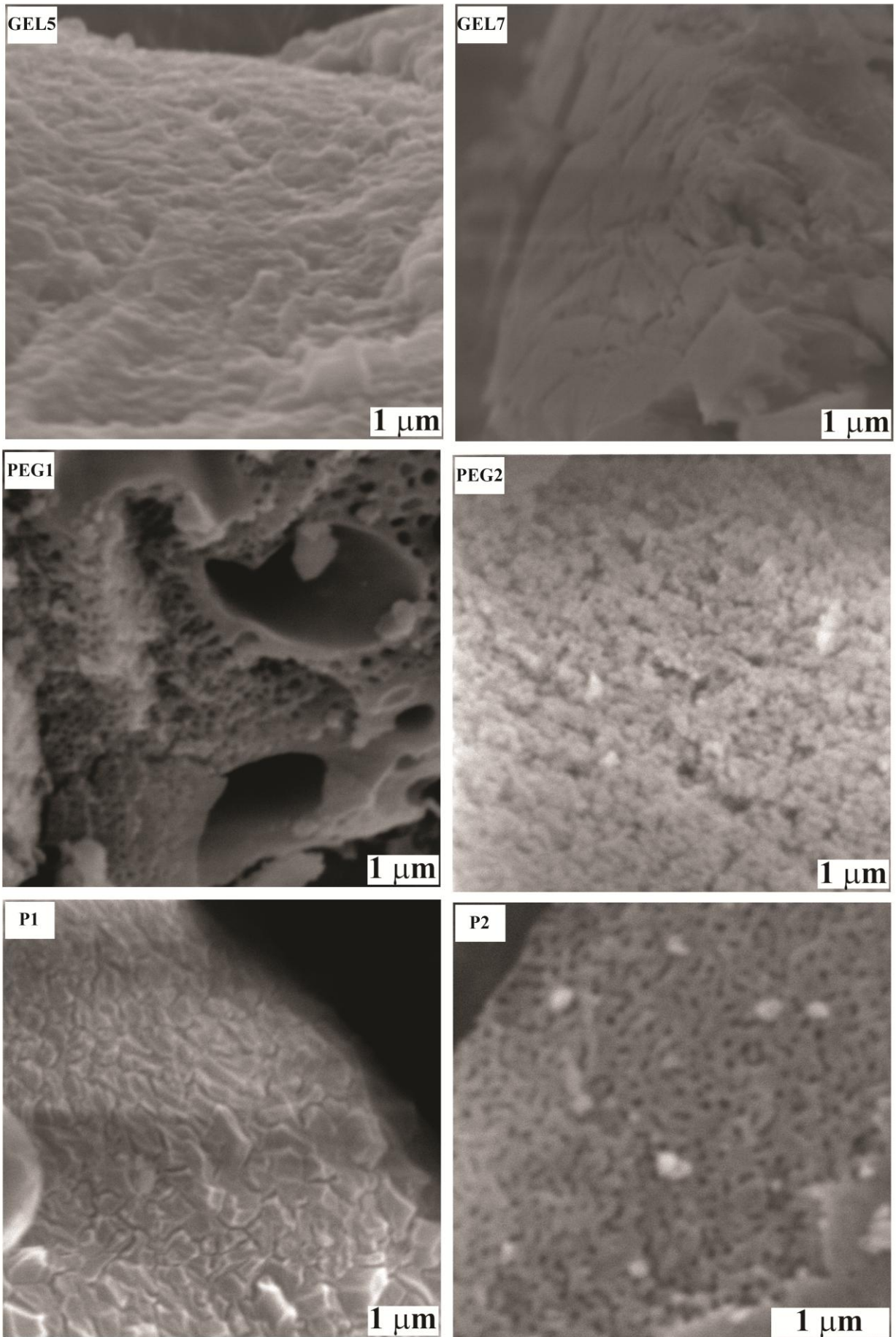


Slika 1. FTIR spektri različito kataliziranih uzoraka nakon 1h hidrolize pri sobnoj temperaturi

3.2. SEM analiza pripremljenih uzoraka nakon uklanjanja predloška

Morfologija uzoraka nakon uklanjanja predloška prikazana je na SEM mikrografijama na slici 2. Zbog velikog broja mikrografija, ovdje su prikazani samo uzorci koji su pokazali zanimljivu morfologiju. Svi uzorci pokazuju određeni stupanj poroznosti, no ovisno o pH i predlošku, mogu se primjetiti razlike u veličini i obliku pora. Uzorci pripremljeni sa želatinom pri različitom pH pokazuju različite morfologije. Iako je veličina pora ovih uzoraka slična, sintezom pri pH 1,5 dobiva se grublja površina te gušća raspodjela pora po površini, što u konačnici daje i veću specifičnu površinu. Ovako pripremljen uzorak daje specifičnu površinu koja je usporediva, odnosno čak i veća od one dobivene s Pluronic P123 predloškom.

Kod uzoraka sa PEOx predloškom možemo uočiti značajnu razliku u morfologiji između uzorka pripremljenog pri pH 0,6 i 1,5. Dok su čestice uzorka PEG2 nepravilne, male i sklone agregaciji, PEG1 pokazuje mezoporoznu strukturu, što je kasnije potvrđeno i adsorpcijsko-desorpcijskom analizom. Snižavanjem pH vrijednosti jačaju međudjelovanja između PEOx-a i SiO₂, što očito utječe na krajnji rezultat. Oštri kiseli uvjeti odgovaraju i sintezi s Pluronic P123 predloškom. Kod uzorka P1 primjećuje se mreža međusobno povezanih mezopora, što je u skladu s velikom specifičnom površinom (tablica 2) i oblikom adsorpcijske izoterme (slika 3). Pri pH 1,5 uzorak pripremljen s Pluronic P123 pokazuje veće pore od ostalih uzoraka, što se vidi na SEM mikrografijama i odražava u rezultatima adsorpcijsko-desorpcijske analize. Prosječna veličina pora i površina uzoraka pripremljenih s PEOx-om usporedivi su s onima dobivenim uz pomoć Pluronic P123 predloška pri nižem pH, dok pri višem pH PEOx uzorci pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s Pluronicom.



Slika 2. SEM mikrografije odabranih uzoraka

3.3. Adsorpcijsko-desorpcijska analiza

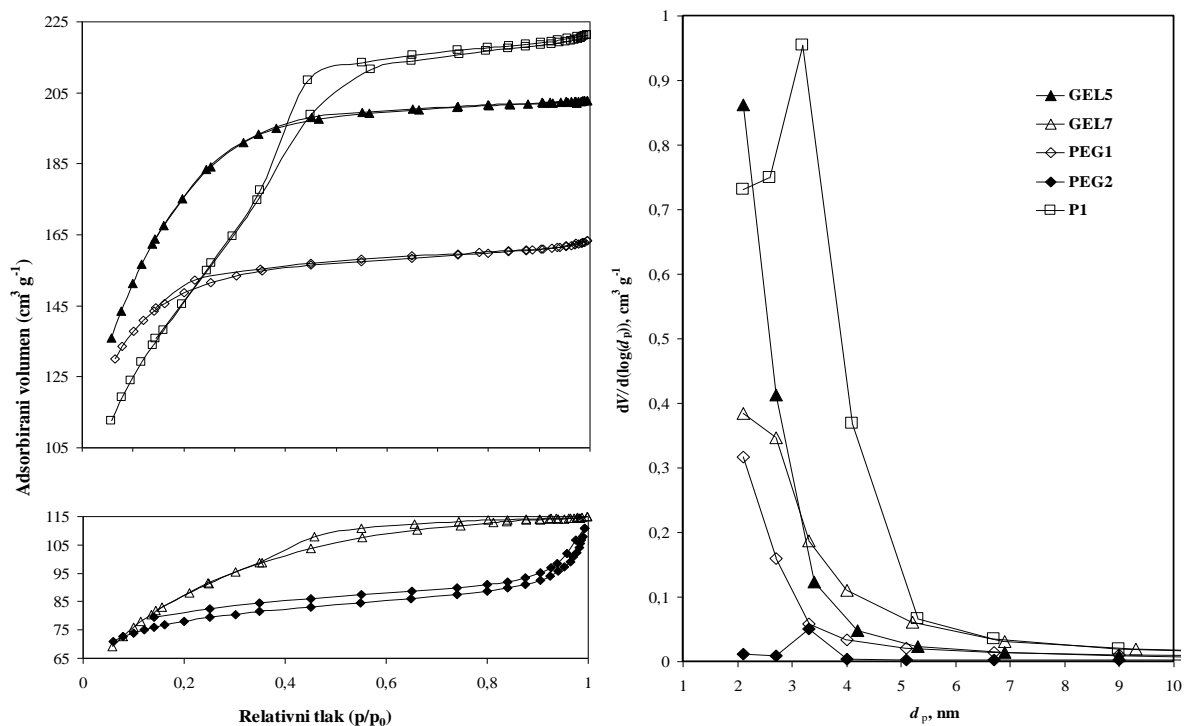
Uzorci koji su pokazali zanimljivu morfologiju na mikrografijama analizirani su adsorpcijsko-desorpcijskom analizom kako bi se utvrdila veličina njihovih pora te specifična površina.

Tablica 2. Prosječni promjer pora (d), specifične površine (S_{BET}) te specifični volumen pora (v) određeni adsorpcijsko-desorpcijskom analizom navedenih uzoraka

Uzorak	d , nm	S_{BET} , m ² /g	v , cm ³ /g
GEL5	2,4	635,0	0,31
GEL6	5,9	4,5	0,007
GEL7	2,8	311,0	0,18
GEL8	6,4	4,6	0,007
GEL9	5,9	14,2	0,021
PEG1	2,7	515,9	0,25
PEG2	3,3	267,3	0,16
P1	2,8	526,9	0,34
P2	7,6	10,8	0,017

Uzorci pripremljeni sa želatinom pri nižim pH vrijednostima (0,6 i 1,5) daju velike specifične površine. U kiselom mediju dolazi do odmotavanja lanaca želatine iz trostruke zavojnice i njihovog međusobnog odbijanja te nastajanja manjih čestica predloška. Povišenjem pH lanci se približavaju te dolazi do aglomeracije i povećanja veličine predloška [7].

Rezultati potvrđuju da se uspješna sinteza s Pluronic P123 provodi u vrlo kiselim sustavima. Iako i dalje u vrlo kiselom području, povišenje pH vrijednosti na 1,5 uzrokuje nastajanje manjeg broja pora manjeg ukupnog volumena te malu specifičnu površinu. Ukoliko se koristi PEOx kao predložak, također je pogodniji proces sa nižom pH vrijednošću. Zbog kemijske sličnosti PEOx-a sa Pluronic P123 predloškom, ovakvi rezultati ne iznenađuju.



Slika 3. a) adsorpcijsko-desorpcijske izoterme i b) raspodjela veličina pora odabranih uzoraka

Na slici 3 prikazane su adsorpcijsko-desorpcijske izoterme i raspodjela veličina pora uzoraka s većom specifičnom površinom. Različite morfologije uzoraka daju drugačije oblike izoterme. Svi uzorci osim PEG2 imaju izoterme tipa IV, karakteristične za mezoporozne materijale, s histerezama

tipa H2, uz razlike koje su uzrokovane različitim volumenom i oblikom nastalih pora. Ovakav tip izoterme daju materijali s kompleksnim sustavom međusobno povezanih pora.

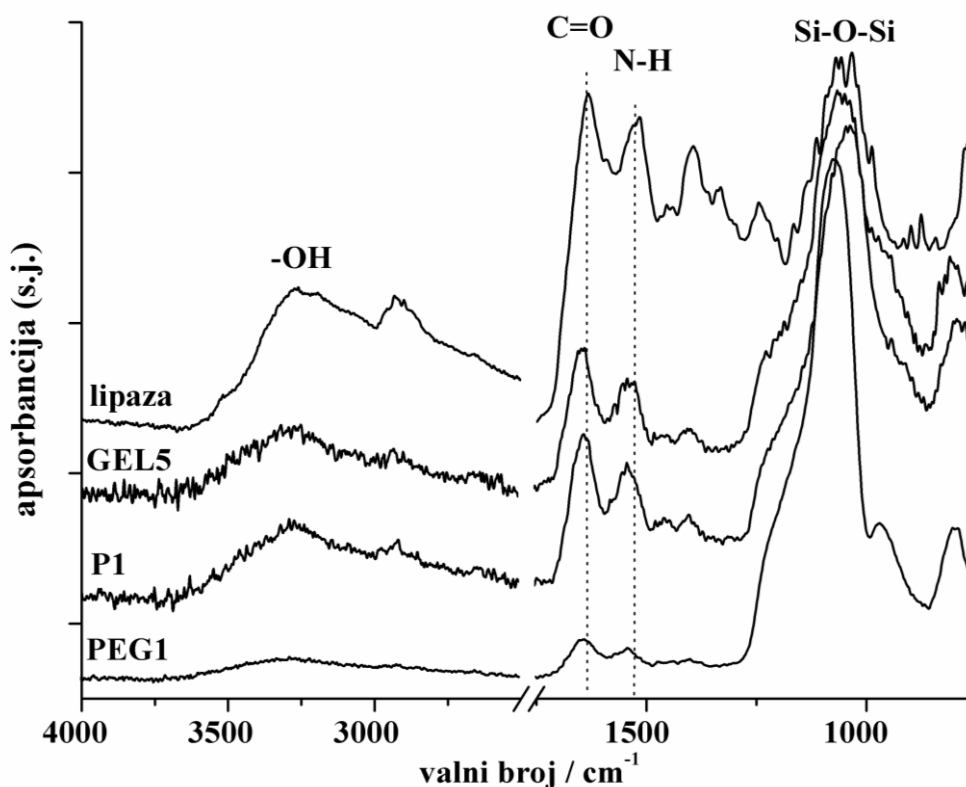
Uzorak GEL5 pokazuje najmanju petlju histereze. Oblik ove izoterme ukazuje na prisutnost određenog broja mikropora ($d < 2$ nm) uz mezopore, a riječ je o uzorku najveće specifične površine i najmanjeg prosječnog promjera pora. Kako se radi o vrlo kiselom mediju, pretpostavlja se da je došlo do denaturacije manjeg dijela želatine, čije manje molekule su zatim poslužile kao predlošci za stvaranje mikropora. Pri nižem pH koncentracija amonijevih iona raste zbog interakcija H^+ iona s amino skupinama želatine te dolazi do sve većeg međusobnog odbijanja između molekula želatine. Zbog udaljavanja molekula, smanjuje se veličina predloška. Pri višem pH elektrostatska se odbijanja smanjuju, a prevladavaju van der Waalsove sile i vodikove veze među molekulama, što uzrokuje približavanje molekula i povećanje dimenzija predloška [7,17].

PEG1 ima veliku specifičnu površinu, no ukupni volumen pora manji i od GEL5 i P1, a razlog tome može biti veličina čestica predloška. Dok molekule želatine tvore međusobno isprepletene lance, a Pluronic P123 micelle, lanci PEOx-a stvaraju veze sa SiO_2 koje su jače nego veze između molekula PEOx-a koje se zbog toga razdvajaju i nastaju pore manjeg volumena. Izoterma za uzorak PEG2 jest tipa II i karakteristična je za neporozne ili makroporozne materijale. Uspoređujući sa SEM mikrografijom ovog uzorka, može se pretpostaviti da uzorak nije porozan, ali ipak pokazuje nešto veću specifičnu površinu zbog nastanka sitnih čestica. Ova histereza je rezultat kapilarne kondenzacije između čestica te je karakteristična za nakupine sitnih čestica, a ne pore.

Uzorak P1, kao i očekivano, daje izotermu s najvećom petljom histereze, što ukazuje na materijal s najvećim udjelom mezopora.

Na temelju dobivenih rezultata može se reći da je materijal dobiven koristeći želatinu usporediv s onim dobivenim klasičnim postupkom uz Pluronic P123 kao predložak.

3.4. Imobilizacija enzima



Slika 4. FTIR spektri lipaze te uzoraka s imobiliziranom lipazom

Uspješna imobilizacija enzima potvrđena je FTIR analizom. Vrpce karakteristične za lipazu nalaze se na 1636 cm^{-1} (istezanje C=O veze) i na 1540 cm^{-1} (savijanje N-H veze). Obje se vrpce pojavljuju nakon vezanja lipaze na mezoporozne nosače, što ukazuje na uspješnost ove jednostavne metode za imobilizaciju. U daljnjim istraživanjima potrebno je ispitati aktivnost enzima na nosaču te aktivnost pri ponovnoj upotrebi.

4. ZAKLJUČAK

FTIR analizom hidrolize i kondenzacije TEOS-a odabrani su uvjeti sol-gel procesa. Utvrđeno je da je reakcija hidrolize najbrža u kiselim uvjetima.

Sinteza s Pluronic P123 i PEOx predlošcima dala je bolje rezultate pri nižem pH (0,6), dok želatini odgovara nešto viši pH, ali i dalje u vrlo kiselom području (pH = 1,5).

SEM analizom ispitana je morfologija uzoraka. Glatka i neporozna površina dobivena je koristeći u sintezi neke komercijalne želatine (Dr. Oetker, Derma), dok se sa goveđom i svinjskom želatinom dobiva površina s nasumičnim rijetkim porama makro veličine. Mezoporozni materijali uspješno su pripremljeni koristeći komercijalnu želatinu Dolcela.

Adsorpcijsko-desorpcijska analiza potvrđuje uspješnu pripremu mezoporoznih materijala dimenzija pora 2,4 - 3,3 nm, specifičnih površina do $635\text{ m}^2/\text{g}$. Oblik adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma nalikuje izotermama tipa IV, koje su karakteristične za mezoporozne materijale. Izoterma uzorka GEL5 ima manju petlju histereze od ostalih, a pretpostavlja se da je to zbog određenog udjela mikropora u uzorku.

Imobilizacija lipaze na površinu uzoraka potvrđena je pojavom novih vrpce na FTIR spektrima, karakterističnih za C=O i N-H skupine enzima. U daljnjim istraživanjima biti će ispitana aktivnost lipaze vezane na površinu SiO_2 .

5. LITERATURA

- [1] M. Moritz, M. G. Moritz, *Mat. Sci. Eng. C*, 49 (2015) 114–151.
- [2] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 77 (2005) 1–45.
- [3] A. Walcarius, *C. R. Chimie*, 8 (2005) 693–712.
- [4] N. Shadjou, M. Hasanzadeh, *Mat. Sci. Eng. C*, 55 (2015) 401–409
- [5] P. Bartovsky, A. Ribes, A. Agostini, A. Benito, R. Martínez-Máñez, *Inorg. Chim. Acta*, 417 (2014) 263–269
- [6] L. S. Mendes, S. Saska, M. A. U. Martines, R. Marchetto, *Mat. Sci. Eng. C*, 7 (2013) 4427–4434.
- [7] X. Wang, G. Zhou, H. Zhang, S. Du, Y. Xu, Wang C., *J. Non Cryst. Solids*, 357 (2011) 3027–3032.
- [8] S. Jang, D. Kim, J. Choi, K. Row, W. Ahn, *J. Porous Mater.*, 13 (2006) 385–391.
- [9] P. Reis, T. Witula, K. Holmberg, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 110 (2008) 355–362.
- [10] Y. Wei, D. Jin, T. Ding, W.-H. Shih, X. Liu, S. Z. D. Cheng, Q. Fu, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 313–316.
- [11] A. Zupal, H. Šiklová, J. Čejka, M. Thommes, *Adsorption*, 13 (2007) 247–256.
- [12] V. Boffa, J.E. ten Elshof, D.H.A. Blank, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 100 (2007) 173–182.
- [13] M. T. Soo, G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda, Z. Lockman, K. Y. Cheong, *Ceram. Int.*, 39 (2013) S437–S440.
- [14] J. Ulbricht, R. Jordan, R. Luxenhofer, *Biomaterials*, 35 (17) (2014) 4848–4861.
- [15] C-H. Hsu, H-P. Lin, C-Y. Tang, C-Y. Lin, *Mater. Chem. Phys.*, 100 (2006) 112–116.
- [16] F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo, *Spectroscopy Letters*, 31 (1998) 199–219.
- [17] D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, fourth ed., W. H. Freeman and Company, New York, 2005; 147.

POVRŠINSKA MODIFIKACIJA GRAFENOVA OKSIDA AROMATSKIM AMINIMA

SURFACE MODIFICATION OF GRAPHENE OXIDE WITH AROMATIC AMINES

Ivan Spajić, Denis Sačer, Marijana Kraljić Roković, Zoran Mandić

Sveučilište u Zagrebu: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19,
10 000, Zagreb, Hrvatska, zmandic@fkit.hr

Sažetak

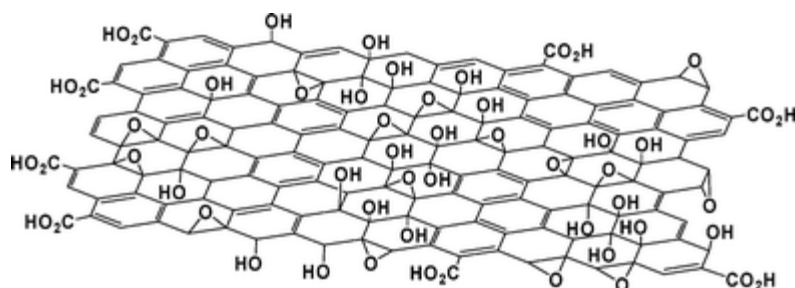
U ovom radu grafenov oksid (GO) je modificiran s molekulama anilina s ciljem poboljšanja elektrokemijskih svojstava materijala. GO je nanesen u tankom sloju na zlatom prevučenu kvarcnu elektrodu te je nakon toga modificiran u različitim otopinama anilina. Ispitivanja modificiranih GO elektroda su provedena metodom cikličke voltametrije (CV), elektrokemijske kvarc kristalne nanovage (EQCM), rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) i infracrvene spektroskopije (FTIR). Modificirani GO je pokazao vrlo dobra elektrokemijska svojstva, dobru električnu provodnost te obećavajuće rezultate za primjenu na području pametnih specijalizacija i u spremnicima energije kao što su superkondenzatori.

Ključne riječi: grafenov oksid (GO), anilin, modifikacija

1. UVOD

Grafenov oksid (GO), je dvodimenzionalna makromolekula koja je u novije vrijeme privukla veliku pažnju zbog svojih odličnih fizikalno-kemijskih svojstava. Osim odličnih mehaničkih, toplinskih, elektronskih i optičkih svojstava uz veliku specifičnu površinu, GO u svojoj strukturi posjeduje različite kisikove skupine (epoksidne, hidroksilne, karbonilne i karboksilne) zaostale nakon procesa oksidacije grafita. Ove skupine osim što definiraju fizikalno-kemijska svojstva GO-a, pružaju i reaktivna mjesta za daljnju kemijsku modifikaciju GO-a čime se otvara širok spektar mogućnosti sinteze pametnih makromolekularnih materijala specifičnih svojstava.

Prema opće prihvaćenom strukturnom modelu GO, epoksidne i hidroksilne skupine vezane su iznad i ispod ravnine ugljikovih atoma, a karboksilne skupine vezane su uglavnom na krajevima grafenova lista (slika 1). Osim navedenih skupina slojevi GO-a mogu imati vezane i druge skupine kao naprimjer fenolne i kinonske skupine, ovisno o tome koji su oksidansi korišteni za oksidaciju grafita [1,2].

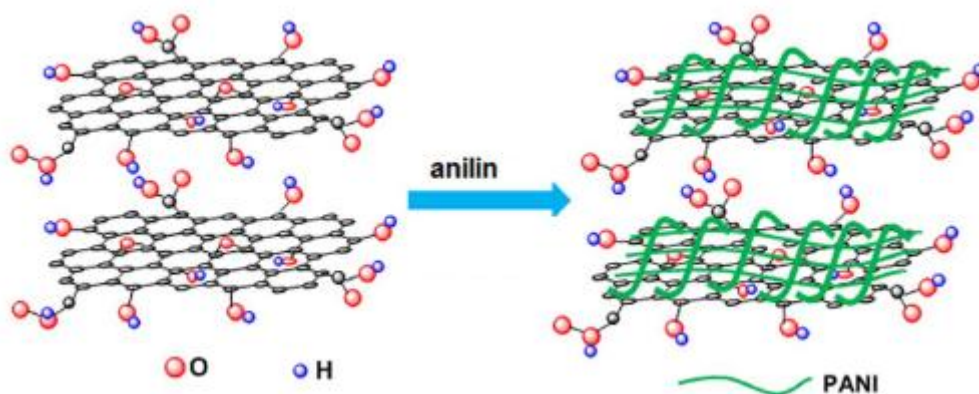


Slika 1. Lerf-Klinowski strukturni model GO-a [3]

Kisikove funkcionalne skupine, njihova raspodjela te stupanj oksidacije uvelike određuju svojstva ovih materijala i u kolikoj mjeri se ta svojstva razlikuju od svojstava čistog grafena. Naime, vezanjem različitih skupina na sp^2 hibridizirane ugljikove atome grafena, narušava se njegova pravilna konjugirana struktura i pojavljuju se defekti odnosno sp^3 hibridizirana područja, čime se

smanjuje broj dvostrukih veza u strukturi i električna vodljivost opada. Električna vodljivost čistog grafena je vrlo visoka i iznosi čak i do 10^6 S/m [4], dok vodljivost GO-a može biti vrlo niska i do 0,02 S/m [1], što može znatno ograničiti upotrebu GO-a kao elektroaktivnog materijala. Međutim, redukcijom GO-a odnosno uklanjanjem određene količine kisikovih skupina vodljivost se može povećati na oko 2500 S/m [1]. S druge strane prisutnost različitih skupina, koje predstavljaju reaktivna mjesta u strukturi GO-a, omogućuju funkcionalizaciju GO-a različitim molekulama, te sintezu novih materijala specifičnih svojstava. Osim toga, GO ima puno bolju disperznost u usporedbi s čistim grafenom pa je puno bolje topljiv u većini otapala ili stvara stabilne suspenzije. Kao rezultat toga, GO se lako nanosi na različite podloge, pa se mogu pripremati vrlo tanki slojevi što je posebno pogodno za pripremu elektroda od GO i za njihovu funkcionalizaciju [2].

U ovom radu je provedena funkcionalizacija GO aromatskim aminom, anilinom, s ciljem da se u naknadnom koraku elektrokemijskom polimerizacijom sloj GO prevuče polianilinom (PANI) (slika 2). Ideja je da se kombinacijom kapacitivnih svojstva grafena i pseudokapacitivnih svojstva navedenih vodljivih polimera priredi materijal sa superiornim svojstvima u odnosu na pojedinačne komponente za primjenu kao aktivnih elektrodnih materijala u elektrokemijskim kondenzatorima.



Slika 2. Makromolekula GO-a modificirana vodljivim polimerom

Kompozitni materijali priređeni od grafena ili GO te vodljivih polimera su do sad istraživani u literaturi. Tako su *Liu i suradnici* prvo proveli funkcionalizaciju GO s karboksilnim skupinama, te nakon toga proveli *in-situ* polimerizaciju anilina na GO pri čemu je dobiven kompozitni materijal [5]. *Zhang i suradnici* su proveli elektropolimerizaciju anilina na GO, čime je dobiven vrlo stabilan elektrodni materijal s nanovlaknima polianilina na površini, ali i između slojeva GO, pri čemu su dobiveni vrlo visoki kapaciteti kondenzatora od čak 1136,7 F/g [6]. Slične eksperimente provode i *Wang i suradnici*, s razlikom što su anilin *in-situ* polimerizirali u prisutnosti GO, tako da je dobiven kompozit vlaknastog polianilina dopiran s GO, koji u superkondenzatorima postiže kapacitete od 531 F/g [7]. Osim poboljšanja elektrokemijskih svojstava GO, brojni autori provode i istraživanja s grafenom modificiranim vodljivim polimerima, te postižu vrlo dobra elektrokemijska i mehanička svojstva, fleksibilnost kompozita i kapacitete do oko 500 F/g [8-11].

Za razliku od pripreve grafen/polianilin kompozitnih materijala, naš pristup u ovom radu je jedinstven jer je modifikacija elektrodne površine anilinom put prema sintezi novih funkcionalnih materijala sa sinergijskim djelovanjem. Vezanje aromatskih amina na GO se može postići kemijskim putem što uključuje stvaranje amidnih veza između karboksilnih funkcionalnih skupina i amina ili nastajanje Schiffovih baza.

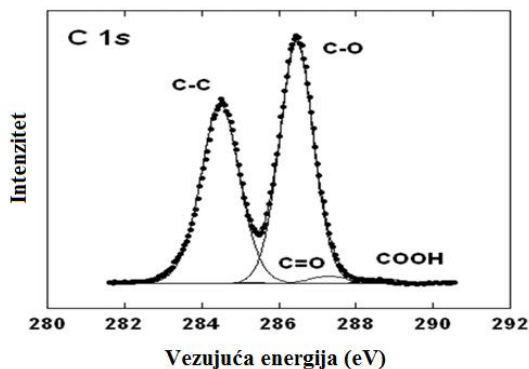
Druga mogućnost vezanja aromatskih amina na GO je preko fizikalnih interakcija što može uključivati elektrostatsko privlačenje između negativno nabijene površine GO-a i pozitivno nabijenih protoniranih amina u kiselom mediju, ugradnju molekula amina između slojeva GO, ili možda postojanje π - π interakcija.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava grafenovog oksida

Za dobivanje GO korištena je Hofmannova metoda u kojoj je polazna sirovina prirodni grafit u pahuljicama („flake graphite“). Oksidacijom prirodnog grafita (HNO_3 , KClO_3) priredio se grafitov oksid, a raslojavanjem grafitovog oksida dobiveni su listići GO, koji su pročišćavani od zaostalih nečistoća dijalizom u trajanju od 7 dana.

Iz XPS spektra i karakterističnih energija veze (slika 3) vidi se da su kod GO najzastupljenije C–O veze (što upućuje na hidroksilne i epoksidne skupine) i naravno C–C veze (uglavnom iz osnovnog grafenskog sloja). Prisutnost C=O veza znatno je manja, što govori da je zastupljenost karbonilnih i karboksilnih skupina mala.



Slika 3. C1s XPS spektar dobivenog GO [12]

2.2. Modifikacija grafenovog oksida i priprava elektroda za ispitivanje

GO se nanosio iz suspenzije na zlatom prevučenu kvarcnu elektrodu, metodom „spin coating“. Nanesen tanki sloj GO funkcionalizirao se s anilinom u različitim sustavima otopina na način da su se elektrode uranjale u otopine tijekom 24 h. Pripravljene su različite otopine 0,1 M anilina:

1. anilin/ H_2SO_4 (1 mol dm^{-3});
2. anilin/ HCl (36 %);
3. anilin/ H_2O / MeOH (96 %);
4. anilin/ fosfatni pufer (PBS, $\text{pH}=5$).

Nakon 24 sata stajanja elektroda u navedenim otopinama, elektrode su temeljito isprane deioniziranom vodom i metanolom te sušene preko noći na sobnoj temperaturi. Tako pripremljenim elektrodama određena su elektrokemijska i kapacitivna svojstva te su okarakterizirane ATR-FTIR spektroskopijom. Elektrode su nakon 25 uzastopnih ciklusa polarizacije temeljito isprane deioniziranom vodom, sušene preko noći na sobnoj temperaturi te okarakterizirane ATR-FTIR spektroskopijom kako bi se uočile razlike u spektrima nastale tijekom polarizacije elektroda.

2.3. Određivanje elektrokemijskih i kapacitivnih svojstava modificiranih GO elektroda

Za određivanje elektrokemijskih svojstava modificiranih GO elektroda korištena je metoda cikličke voltametrije uz istovremeno praćenje promjene mase na elektrodi. Elektrokemijska mjerenja provedena su na potenciostatu EG&G Princeton Applied Research, model 263A i kvarc kristalnoj nanovagi Stanford Research System, QCM200, a elektrokemijski sustav se sastojao od tri elektrode: EQCM zlatna elektroda (5 MHz AT – rez) površine, $A = 1,22 \text{ cm}^2$ i osjetljivosti $C_f = 5,66 \cdot 10^7 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$ kao radna elektroda, Pt-lim površine, $A = 1 \text{ cm}^2$ kao protu elektroda te zasićena kalomel elektroda kao referentna elektroda.

Mjerenja su provedena u 1 M H_2SO_4 elektrolitu, u promjenjivom rasponu potencijala od $E_{\text{poč}} = -0,2 \text{ V}$ do $E_{\text{kon}} = 1,0 \text{ V}$ i pri brzini promjene potencijala od 50 mV/s.

2.4. Ispitivanje uzoraka infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom

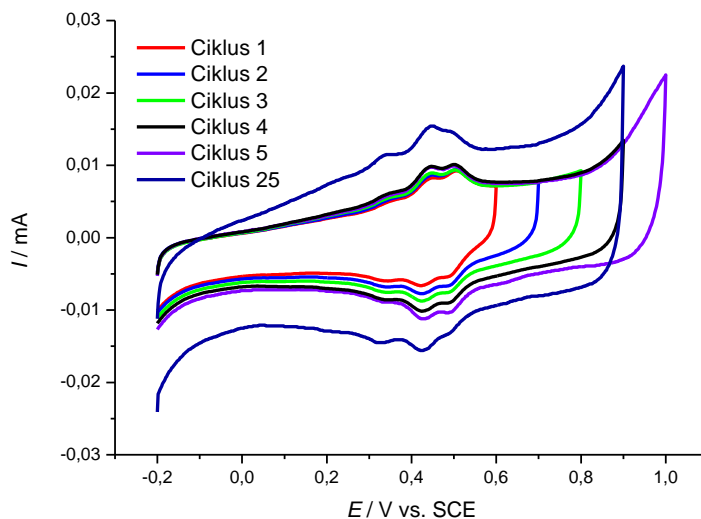
Modificirane elektrode kvalitativno su okarakterizirane infracrvenom spektroskopijom, ATR-FTIR, pomoću spektrofotometra Perkin Elmer Instruments, Spectrum One, povezanog s računalom. Spektri su snimljeni u području valnih brojeva od 2000 do 500 cm^{-1} , pri rezoluciji od 4 cm^{-1} kroz 16 ciklusa.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Površinska modifikacija GO anilinom obuhvaća dva koraka: vezanje monomernih jedinki na GO te njihovu naknadnu polimerizaciju, rezultirajući novim funkcionalnim materijalima za koje se očekuje da će imati bolja kapacitivna svojstva od polaznih materijala.

Nastajanje polimera iz monomernih jedinki praćeno je metodom cikličke voltametrije kroz 25 ciklusa promjene potencijala u širokom rasponu potencijala koji je uključivao i potencijale oksidacije monomera. Istovremeno je praćena i promjena mase na elektrodi za vrijeme reakcija. Budući da postoje različite mogućnosti vezanja monomera na GO koje obuhvaćaju kemijske reakcije i adsorpciju, inkubacija monomera provedena je iz vodenih otopina različitih pH vrijednosti kako je opisano u eksperimentalnom dijelu.

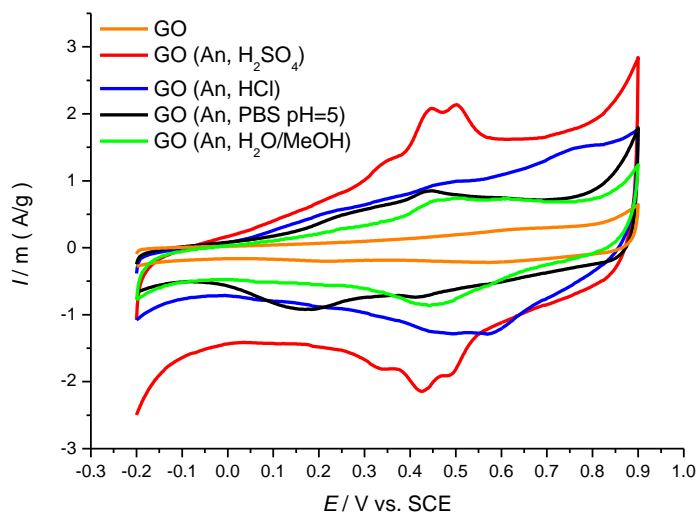
Ciklički voltamogrami snimljeni kroz 25 ciklusa promjene potencijala za elektrodu koja je inkubirana anilinom u sulfatnom kiselom mediju prikazani su na slici 4.



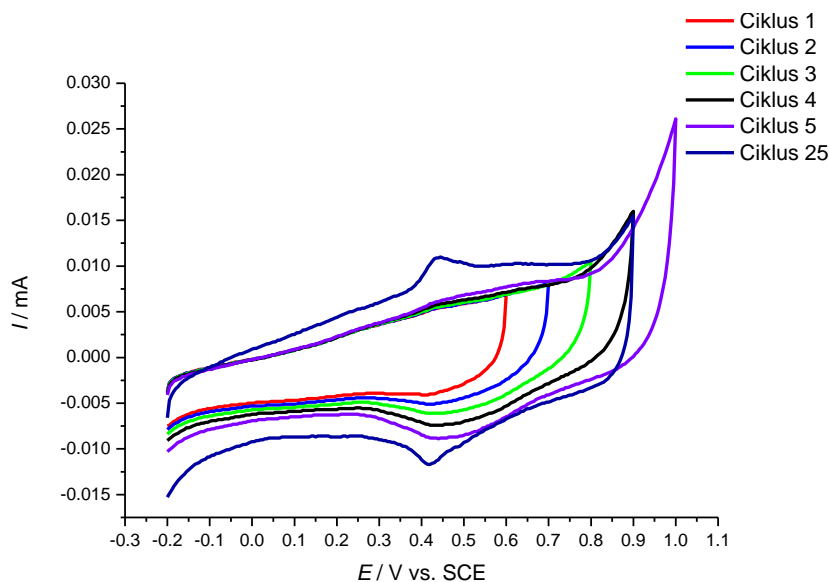
Slika 4. Ciklički voltamogrami snimljeni kroz 25 ciklusa promjene potencijala za elektrodu koja je inkubirana anilinom u sulfatnom kiselom mediju

Na slici 4 se primjećuje jedan par strujnih vrhova na potencijalima između 0,35-0,50 V, a na potencijalima višim od 0,8 V dolazi do porasta struje što je posljedica oksidacije vezanog anilina. Svakim sljedećim ciklusom struja u cijelom području potencijala raste, a najviše je izražen porast na potencijalima strujnog vrha. Ovaj strujni vrh se može pripisati redoks reakciji dimera anilina, p-aminodifenilamina ili njegovih oligomernih spojeva. Nedostatak strujnih vrhova na ostalim potencijalima ukazuje da nije došlo do nastanka visokomolekularnih lanaca polianilina. Budući da se registrirani par strujnih vrhova pojavio već u prvom ciklusu promjene potencijala i prije nego što je došlo do anodne oksidacije anilina očito je da vezanje anilina na GO uključuje i redoks reakciju između anilina i GO pri čemu nastaje dimer ili oligomer polianilina i reducirani GO, rGO. Postojanje ove redoks reakcije potvrđeno je i FTIR metodom. Utjecaj osnovnog elektrolita i pH

vrijednosti otopine na vezanje molekule anilina na GO ispitan je u različitim elektrolitima kako je dano u Eksperimentalnom dijelu, a rezultati su prikazani na slici 5 kao usporedba cikličkih voltamograma nemodificiranog GO i cikličkih voltamograma snimljenih nakon 25 ciklusa promjene potencijala u svakom od ispitivanih elektrolita. U svim elektrolitima se javlja par strujnih vrhova na potencijalima 0,35-0,50 V. Međutim, visina strujnih vrhova se razlikuje što ukazuje da je količina vezanog anilina u različitim elektrolitima različita. Kiseli medij pogoduje vezanju anilina pa su registrirane struje najveće u kiselom mediju posebno ako je anilin vezan iz sulfatno kisele otopine.



Slika 5. Ciklički voltamogrami nakon 25 ciklusa polarizacije GO elektroda modificiranih anilinom u različitim otopinama

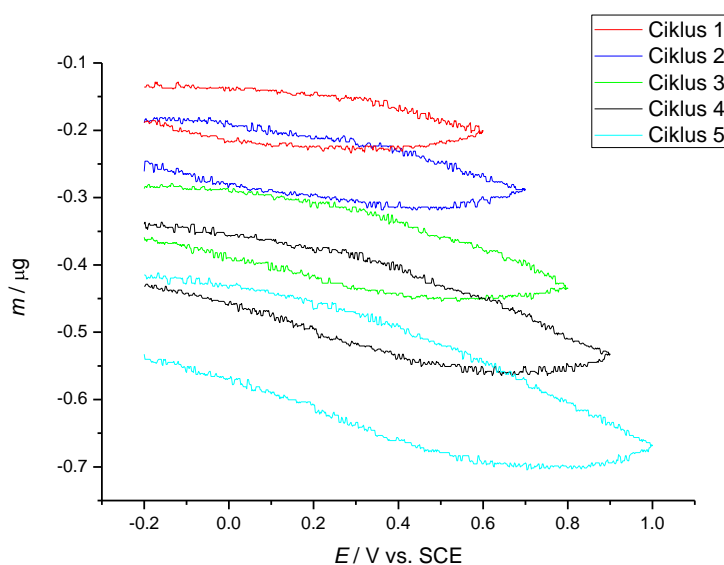


Slika 6. Ciklički voltamogrami snimljeni kroz 25 ciklusa promjene potencijala za elektrodu koja je inkubirana anilinom u neutralnom mediju.

Ciklički voltamogram modificiranog GO iz neutralne voda-metanol otopine anilina (slika 6) ne pokazuje u prvom ciklusu strujni vrh dimera anilina već on nastaje kao posljedica oksidacije anilina na potencijalima višim od 0,8 V, a nastali strujni vrh je puno manjeg intenziteta od onog

registriranog u kiselom mediju. Ovakav rezultat se može objasniti s barem dva različita mehanizma kojim se anilin veže na GO. Kemijski mehanizam koji obuhvaća redoks reakciju između anilina i kisikovih funkcionalnih skupina ovisan je o pH i prevladava u kiselom mediju. Odsustvo strujnog vrha dimera anilina kod uzorka inkubiranog u neutralnom mediju otkriva fizikalnu adsorpciju anilina koja se odvija najvjerojatnije ugradnjom molekula anilina između slojeva GO i vjerojatno je potpomognuta π - π interakcijama između aromatske jezgre anilina i konjugirane π strukture grafena.

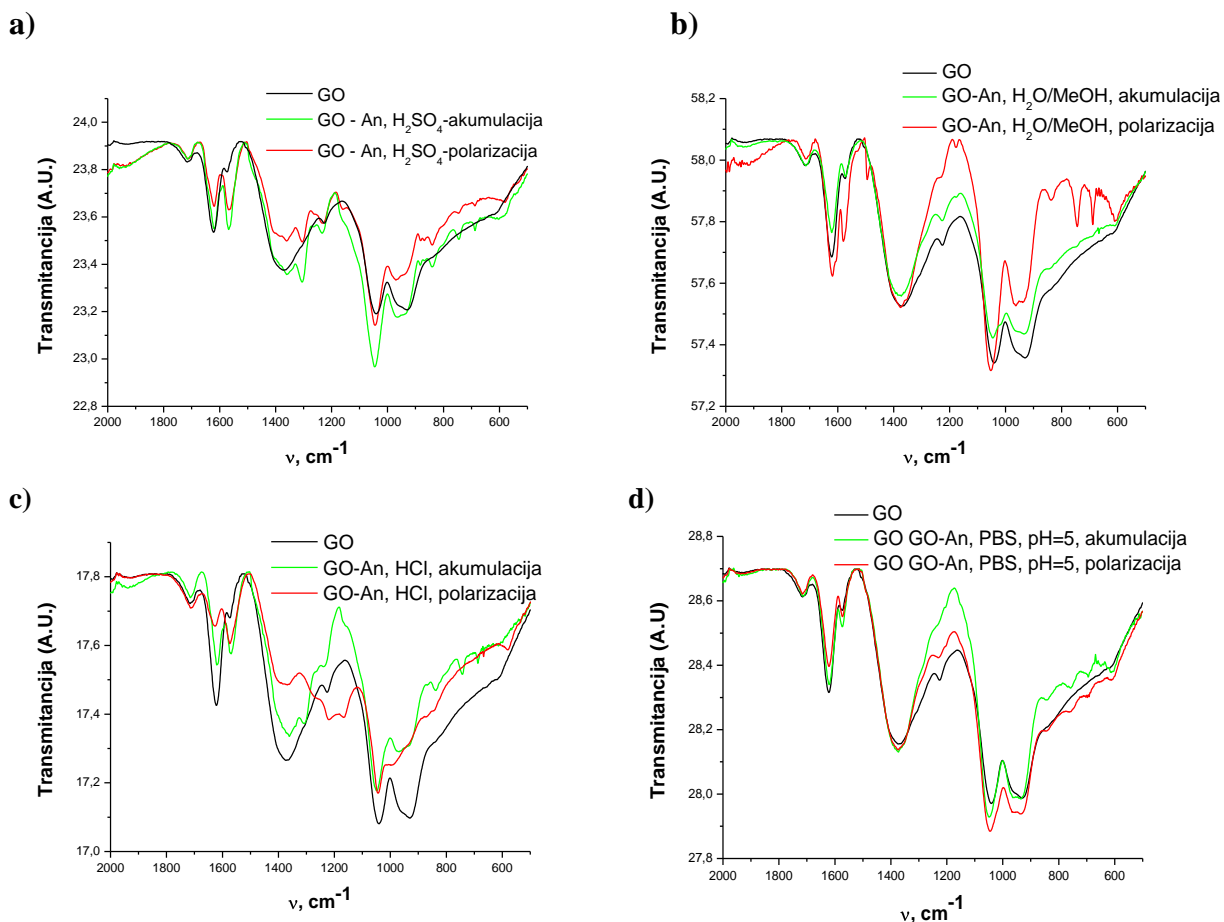
Oksidacija anilina i nastajanje njegovih produkata u kiselom mediju praćeno je i elektrokemijskom kvarc-kristalnom nanovagom. Rezultati su dani kao promjena mase elektroda s potencijalom kroz više ciklusa promjene potencijala (slika 7).



Slika 7. Prikaz promjene mase u ovisnosti o potencijalu za elektrodu koja je inkubirana anilinom u sulfatnom kiselom mediju

Masa elektrode opada za vrijeme oksidacije i raste za vrijeme redukcije što se može objasniti otpuštanjem/primanjem protona za vrijeme reakcije. Oksidacijski procesi molekula temeljenih na anilinu otpuštaju protone koji izlaze iz sloja što je praćeno i izlaskom odgovarajućeg broja molekula vode u hidratacijskoj ljuski protona. Međutim, ukupna masa elektrode opada s brojem ciklusa jer su produkti koji nastaju topljivi.

Usporedbom FTIR spektra za GO elektrodu, elektrodu GO s akumuliranim anilinom i elektrodu nakon 25 ciklusa promjene potencijala mogu se donijeti zaključci o strukturi materijala na elektrodi. U slučaju GO široki apsorpcijski maksimum iznad 3000 cm^{-1} rezultat je rastezних vibracija hidroksilne skupine (-OH) što ujedno dokazuje njezinu prisutnost. Valencijska vibracija ove skupine karakteristična je za fenole, alkohole i vodu i najčešće se javlja u području od 3000 do 3650 cm^{-1} . Slabo izražena vrpca oko 1720 cm^{-1} odgovara rastezним vibracijama karbonilne skupine (-C=O). Maksimumi oko 1600 cm^{-1} karakteristični su za rastezne vibracije nesimetričnih C=C veza [13]. Rastezne vibracije -C-O veza uzrokuju apsorpcijske maksimume u obliku dubleta u području 950 - 1260 cm^{-1} . Karakteristične vrpce za -C-O skupinu ukazuju na postojanje hidroksilnih i epoksidnih skupina unutar strukture GO. Vrpca na 1380 cm^{-1} karakterističan je za etere. Dobivene vrpce ukazuju da su unutar grafenske strukture zastupljene kisikove funkcionalne skupine i u suglasnosti su s rezultatima dobivenim XPS spektroskopijom [12].



Slika 8. Rezultati FTIR spektroskopije GO i GO/An elektroda prije i nakon ispitivanja cikličkom voltametrijom; a) akumulacija u $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, b) akumulacija u $\text{H}_2\text{O/MeOH}$ c) akumulacija u HCl i d) akumulacija u PBS uz pH=5

Spektar elektrode GO nakon modifikacije pokazuje dodatne vrpce što se može povezati s formiranjem polimernih ili oligomernih struktura nastalih iz molekula anilina. U slučaju kad je akumulacija anilina provedena iz kiseline otopine registrirana je vrpca s maksimumom kod 1560 cm^{-1} što odgovara C-N vibraciji kod kinoidne polianilinske strukture, vrpca kod 1260 cm^{-1} odgovara C-N vibracijama za benzoidni prsten, kod 1159 cm^{-1} i 835 cm^{-1} odgovara C-H vibracijama te vrpce kod 743 cm^{-1} i 686 cm^{-1} odgovaraju deformaciji aromatskog prstena polianilina. S obzirom da su navedene vrpce karakteristične za polianilin i nisu zabilježene u spektru GO može se zaključiti da je u slučaju akumulacije anilina iz kiselih otopina došlo do kemijske reakcije između GO i anilina pri čemu je nastao polianilin ili njegov oligomer. Nakon što je elektroda modificirana polarizacijom tijekom 25 ciklusa promjene potencijala u kiselom mediju dobiveni spektri ostaju slični spektrima nakon akumulacije pa se može zaključiti da su slični produkti prisutni na elektrodi nakon akumulacije i nakon polarizacije.

Akumulacija anilina u otopini pufera nije rezultirala promjenama u strukturi GO, a isto tako do promjene nije došlo ni tijekom naknadne polarizacije što navodi na zaključak da elektrodu nije moguće modificirati u spomenutoj otopini.

Kada je isti postupak proveden u smjesi metanol/voda, tijekom akumulacije nije došlo do značajnijih promjena u strukturi GO no tijekom naknadne polarizacije ove elektrode u kiselini javljaju se vrpce karakteristične za polianilin. U ovom slučaju je izražena i vrpca pri 1496 cm^{-1} koja odgovara C-N vibracijama benzoidnog prstena polianilina. Stoga se može zaključiti da tijekom akumulacije nije došlo do oksidacije anilina već samo do fizikalne adsorpcije anilina na strukturu GO. Do oksidacije monomera dolazi tek nakon polarizacije elektrode u kiseloj otopini.

Dosadašnja istraživanja su pokazala da odnos vrpce pri 1620 i 1715 cm^{-1} može ukazati na stupanj redukcije GO [14]. Naime prilikom redukcije GO smanjuje se intenzitet vrpce pri 1620 cm^{-1} u usporedbi s intenzitetom vrpce kod 1715 cm^{-1} što je povezano s uklanjanjem kisikovih funkcionalnih skupina. Odnos navedenih vrpce dobiven u raznim otopinama ukazuje da u kiselom mediju dolazi do redukcije GO s anilinom dok u otopini metanola nisu zabilježene promjene koje bi mogle ukazati na njihovu međusobnu reakciju. S obzirom da je prisustvo oligomernih i polimernih struktura za otopinu metanola zabilježeno tek nakon polarizacije elektrode očito je da tijekom akumulacije anilina u otopini metanola dolazi do fizikalne adsorpcije anilina na površinu GO. Adsorbirani anilin tijekom polarizacije se oksidira pri čemu nastaje ili polimerna ili oligomerna struktura.

4. ZAKLJUČCI

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- anilin se veže kemijski preko kisika na GO,
- oksidacijom monomera vezanih za GO moguće je dobiti nove makromolekularne spojeve,
- oksidacijom anilina nastaju polimerni lanci,
- sa stajališta primjene dobivenih materijala u superkondenzatorima, modificirani GO pokazuje bolja svojstva od nemodificiranog GO što je vidljivo iz većih vrijednosti struja po jedinici mase materijala kao i iz reverzibilnijeg izgleda dobivenog cikličkog voltamograma.

Zahvala

Ovaj rad je izrađen u okviru projekta „Elektrokemijski superkondenzator visoke snage i velikog sadržaja energije za primjenu u električnim vozilima“ (IP-11-1013-8825) financiranom od Hrvatske zaklade za znanost.

5. LITERATURA

- [1] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 228–240.
- [2] D. Chen, H. Feng, J. Li, *Chem. Rev.* 11 (2012) 6027–6053.
- [3] H. Y. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, *Chem. Phys. Lett.*, 287 (1998) 53–56.
- [4] D. A. C. Brownson, C. E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer-Verlag London, London, 2014, 1-6.
- [5] Y. Liu, R. Deng, Z. Wang, H. Liu, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 13619–13624.
- [6] Q. Zhang, Y. Li, Y. Feng, W. Feng, *Electrochim. Acta*, 90 (2013) 95–100.
- [7] H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 1158–1161.
- [8] E. Coşkun, E. A. Zaragoza-Contreras, H. J. Salavagione, *Carbon*, 50 (2012) 2235–2243.
- [9] Y. Shao, M. F. El-Kady, L. J. Wang, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang, M. F. Mousaviae, R. B. Kaner, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 3639–3665.
- [10] K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao, J. Wu, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 1392–1401.
- [11] S. H. Domingues, R. V. Salvatierra, M. M. Oliveira, A. J. G. Zarbin, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 2592-2594.
- [12] D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković, *Electrochim. Acta*, 193 (2016) 311–320.
- [13] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama*, SKTH / Kemija u industriji, Zagreb, 1982.
- [14] M. Xu, J. Chai, N. Hu, Y. Wang, X. Huang, H. Wei, Z. Yang, Y. Zhang, *Nanotechnology*, 25 (2014) 1–8.

MODELIRANJE BIOKATALITIČKE SINTEZE CaCO_3 NANOČESTICA

MODELLING OF BIOCATALYTIC SYNTHESIS OF CaCO_3 NANOPARTICLES

Iva Rezić¹, Maja Somogyi Škoc¹, Ana Vrsalović Presečki², Lela Pintarić², Mirna Jovičić²,

¹Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz b. Filipovića 28a, 10000 Zagreb, iva.rezic@tff.hr

²Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Sažetak

U ovom radu provedena je sinteza čestica kalcijevog karbonata korištenjem produkata biokatalitičke hidrolize uree uz enzim ureaze. Ispitana je kinetika hidrolize uree uz enzim ureazu te je promatran utjecaj kalcijevih (Ca^{2+}) iona na aktivnost enzima. Reakcije su provedene u tri medija: 4-(2-hidroksietil)-1-piperazinil-etansulfonskoj kiselini (HEPES pufer; c (HEPES) = 0,1 M, pH 7), trietanolamin puferu (c (TEA) = 0,1 M, pH 7) i redestiliranoj vodi, pri dvije temperature, $T = 30$ °C i $T = 40$ °C. Kinetika reakcije opisana je jednosupstratnom Michaelis – Menten kinetikom s nekompetitivnom inhibicijom kalcijevim ionima. Razvijen je matematički model procesa koji je validiran provođenjem reakcije u kotlastom reaktoru uz stalno miješanje magnetskom miješalicom. Sinteza čestica provedena je dodavanjem kalcijevog klorida u otopinu uree, uz dodatak enzima ureaze. Reakcijom kalcijevih iona s produktima hidrolize uree istaložene su čestice kalcijevog karbonata koje su potom karakterizirane pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa i rendgenskog difraktometra. Pokazano je da brzina hidrolize uree uz enzim ureazu utječe na veličinu nanočestica. Za pripremu hibridnih materijala je u ovom radu korišten sol – gel postupak uz prekursor 3-glicildiloksipropiltrimetoksisilan (GLYMO) i cinkov-oksidi (ZnO) te klorovodična kiselina kao katalizator. Homogenizirane smjese izlijevanje su u teflonske posudice, a zatim su uzorci folija (polietilen, polistiren, poli(etilen-tereftalat)) uranjani brzinom od 1 mm s⁻¹. Nakon geliranja i dodatnog učvršćivanja uzorci su karakterizirani SEM-EDX metodom. Analiza je pokazala neravnomjerne prevlake i time ukazala na potrebu homogenizacije sola pomoću ultrazvučne sonde. EDX metoda ukazuje na prisustvo Si i na silikatno umrežavanje uz Zn.

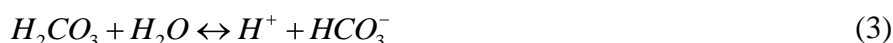
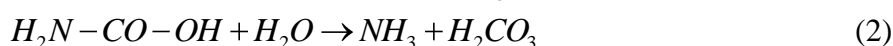
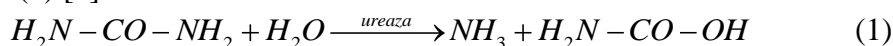
Ključne riječi: nanočestice, kalcijev karbonat, ambalaža za hranu, SEM-EDX, sol-gel;

1. UVOD

Snažan razvoj nanotehnologije revolucionizirao je primjenu nanočestica u raznim područjima tehnoloških i znanstvenih inovacija, od specijalizirane elektronike do vrhunskih sofisticiranih medicinskih postupaka [1]. Ambalažna industrija prepoznala je važnost polimernih materijala presvučenih tankim slojem nanočestica. Danas ih se učestalo koristi zahvaljujući poboljšanim svojstvima novih materijala: boljim mehaničkim, toplinskim, biorazgradljivim i ostalim svojstvima kojima se produljuje trajnost i sigurnost pakiranog proizvoda. Nadalje, napredni materijali mogu se pronaći ne samo u ambalaži hrane, već i u raznim drugim polimernim proizvodima (primjerice tekstilu, geotekstilu, zaštitnoj i sportskoj odjeći, ambalaži za piće i tkaninama za interijere automobila) [2]. Upravo zbog navedenog, cilj je sintetizirati nove metalne nanočestice pomoću ekološki prihvatljivih enzimski kataliziranih reakcija. U tu svrhu potrebno je testirati različite enzime, te odrediti kinetiku i mehanizam reakcije koje bi se dovele u vezu sa karakteristikama sintetiziranih nanončestica. Za karakterizaciju nanočestica nužno je koristiti različite instrumentalne metode (GEMMA, PDMA, MALDI-TOF-MS/MS i druge tehnike) [3]. Nanašanje nanočestica na polimerne materijale jedan je od smjerova razvoja novih materijala s namjenskom primjenom u ambalaži prehrambenih proizvoda. Neke od metoda nanašanja nanočestica na polimerne materijale su: i) sol – gel proces te ii) direktno umješavanje u polimernu mješavinu tokom izrade prototipa ambalaže za hranu.

U okviru ovog rada kao modelni primjer istraživanja kinetike procesa enzimske sinteze nanočestica proučavan je postupak dobivanja nanočestica kalcijevog karbonata. U ambalaži za hranu razne se nanočestice koriste radi poboljšavanja termičkih i barijernih svojstava, a vrlo često i čestice kalcijevog karbonata. Primjerice, polipropilen koji je jedan od najčešće korištenih polimera u ambalaži hrane ima izrazito visoku permeabilnost plinova, a ova se nepoželjna karakteristika sprečava uporabom čestica kalcijevog karbonata nano i mikrodimenzija. Nadalje, kalcijev karbonat važan je mineral s vrlo širokim spektrom primjene te se koristi u industriji boja, plastike i gume te u papirnoj industriji.

Upravo njegove široka primjena stavlja naglasak na potrebu za pripremom karbonatnih materijala s točno definiranim fizičkim i kemijskim značajkama, pri sobnoj temperaturi i na ekološki prihvatljiv način [4]. Jedan od takvih načina – biokatalitička sinteza nanočestica kalcijevog karbonata homogenim taloženjem u otopini kalcijevih soli uz enzimski kataliziranu razgradnju uree na sobnoj temperaturi, opisana je u ovom radu [5]. Enzim koji katalizira navedenu reakciju je ureaza, odnosno urea amidohidrolaza, a mehanizam reakcije je sljedeći. U otopini u kojoj se nalaze kalcijev klorid i urea potrebno je otopiti malu količinu enzima ureaze. Ureaza katalizira reakciju hidrolize uree na amonijak i karbamat (1). Nastali karbamat zatim spontano hidrolizira dajući još jednu molekulu amonijaka i karbonatne kiseline (2). Karbonatni ioni (3) reagirati će s ionima kalcija te će precipitacijom nastati kalcijev karbonat (4). Disocijacijom amonijaka u vodi nastat će amonijevi i hidroksidni ioni (5) [6].



Cilj ovog rada bio je: *i*) razviti matematički model opisane biokatalitičke sinteze nanočestica kalcijevog karbonata koji će pomoći učinkovitom određivanju optimalnih radnih uvjeta i mikrookoliša za biokatalizator s ciljem konačnog optimiranja produktivnosti i konverzije supstrata [7] te *ii*) razviti sol –gel proces nanašanja nanočestica na polimerni supstrat. U svrhu dobivanja matematičkog modela ispitani su kinetika enzima ureaze te utjecaj kalcijevih iona na aktivnost enzima. Dobiveni matematički model validiran je provođenjem reakcije u kotlastom reaktoru uz stalno miješanje magnetskom miješalicom.

U svrhu pripreme procesa nanašanja nanočestica na polimere ispitana je mogućnost uporabe sol –gel postupka. Sol –gel postupak danas je vrlo raširen jer omogućuje stvaranje organsko – anorganskih hibrida u obliku prašaka, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala za raznolika područja daljnje primjene. Vrlo je pogodan za razvoj hibridnih materijala zbog mogućnosti primjene niskih temperatura, čime se izbjegava raspad osjetljivih tvari u postupku.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

U ovom radu korišteni su: ureaza izolirana iz *Canvalia ensiformis* proizvođača *Sigma* (Sjedinjene Američke Države), kalcijev klorid dihidrat ($CaCl_2 \cdot 2 H_2O$) proizvođača *Riedel-de Haen* (Njemačka), urea (CH_4N_2O) proizvođača *Kemika* (Hrvatska), bakrov klorid dihidrat ($CuCl_2 \cdot 2 H_2O$), natrijev salicilat (bezvodni; $C_7H_5NaO_3$), natrijev fosfat tribazičnidodekahidrat (Na_3PO_4) i trietanolamin ($C_6H_{15}NO_3$; TEA) proizvođača *Acros Organics* (Belgija), natrijev nitroprusid ($Na_2[Fe(NO)(CN)_5]$) proizvođača *Fisher Chemical* (Sjedinjene Američke Države), 4-(2-

hidroksietil)-1-piperazinil-etansulfonska kiselina (HEPES pufer) proizvođača *Merck* (Sjedinjene Američke Države), klorovodična kiselina (HCl) *Aldrich* ((Sjedinjene Američke Države), nanočestice cinka veličine <100 nm *Aldrich* (Sjedinjene Američke Države), te 3-glicildiloksipropiltrimetoksisilan *Aldrich* (Sjedinjene Američke Države).

2.2. Analitičke metode

Koncentracija amonijevih iona određivana je pomoću spektrofotometra (*Shimadzu UV-1800*) prema Willisovoj metodi [8]. Uzorci volumena 50 μL miješani su s 1.000 μL pripremljenog reagensa (32,0 g natrijeva salicilata bezvodnog, 40,0 g natrijeva fosfata tribazičnog dodekahidrata i 0,5 g natrijeva nitroprusida otopljeno u 1.000 mL redestilirane vode) i 250 μL otopine hipoklorita (13,9 mL izbjeljivača *Domestos* (~4,8 % natrijeva hipoklorita) razrijeđeno u 250 mL redestilirane vode) i sve je dobro homogenizirano. U trenutku dodavanja hipoklorita, započeto je mjerenje vremena i uzorci su inkubirani 15 minuta. Nakon inkubacije uzorcima je izmjerena apsorbancija na $\lambda = 685$ nm. Pomoću baždarnog dijagrama, iz vrijednosti apsorbancije uzoraka određena je koncentracija amonijevih iona u njima.

Koncentracija kalcijevih iona određivana je na atomskom apsorpcijskom spektrometru (AAS; *Shimadzu AA-6300*) korištenjem kalcijeve lampe kao izvora radijacije na $\lambda = 422,67$ nm. Uzorci su za analizu na AAS razrijeđeni 1.000 puta, a iz izmjerenih vrijednosti apsorbancije uzoraka, koristeći također baždarni dijagram, dobivene su koncentracije kalcijevih iona u uzorcima.

2.3. Određivanje aktivnosti enzima ureaze i ispitivanje utjecaja iona kalcija na aktivnost enzima

Aktivnost enzima ureaze određivana je mjerenjem početne brzine raspada uree uz dodatak enzima ureaze praćenjem porasta koncentracije amonijevih iona. Ispitivanja su provedena u tri medija: HEPES i trietanolamin (TEA) puferu te redestiliranoj vodi i na dvije temperature, 30 °C i 40 °C, u kotlastom reaktoru volumena 5 mL uz stalno miješanje magnetskom miješalicom. Koncentracija enzima u reaktoru iznosila je 0,1 mg mL⁻¹. Uzorci su iz reaktora uzimani u pravilnim vremenskim razmacima tijekom 5-6 minuta reakcije, miješani su s bakar klorid dihidratom za zaustavljanje reakcije i profiltrirani, dodatno razrijeđeni te je u njima određivana koncentracija amonijevih iona kako je opisano. Iz promjene apsorbancije u ovisnosti o vremenu reakcije izračunata je specifična aktivnost enzima, A_s [U mg⁻¹] pomoću koje su procijenjeni parametri reakcijske kinetike. Utjecaj iona kalcija na aktivnost enzima ispitan je analogno opisanom načinu, ali uz dodatak određene koncentracije kalcijevog klorida u otopinu uree i ureaze. U ovom slučaju iz dobivene promjene apsorbancije uzoraka u ovisnosti o vremenu reakcije izračunate su specifične aktivnosti enzima ovdje korištene za procjenu konstante inhibicije enzima ureaze kalcijevim ionima.

2.4. Priprema kalcijevog karbonata hidrolizom uree uz katalizator ureazu

Sinteza nanočestica kalcijeva karbonata iz produkata hidrolize uree katalizirane enzimom ureazom provedena je u staklenim kotlastim reaktorima volumena 5 mL uz stalno miješanje i stalnu temperaturu. Navedeni uvjeti ispunjeni su provođenjem eksperimenata u termostatiranoj tresilici. Ukupno je provedeno šest eksperimenata; po jedan u tri medija (HEPES i TEA pufer, redestilirana voda) i na dvije temperature (30 °C i 40 °C). Početna koncentracija uree i kalcijevog klorida u reaktorima bila je 200 mM, a početak eksperimenata aproksimiran je dodatkom enzima u reaktor. Početna koncentracija enzima iznosila je u svih šest eksperimenata 0,4 mg mL⁻¹. Uzorci su iz reaktora uzimani u pravilnim vremenskim razmacima tijekom 3,5 sata reakcije, miješani su s bakar klorid dihidratom, razrijeđeni i profiltrirani te je u njima određivana koncentracija amonijevih i kalcijevih iona. Nakon završene reakcije, reakcijska smjesa je centrifugirana (*Hettich Universal 320R*) na 4.500 okr/min tijekom 5 minuta. Supernatant je uklonjen, dobivene nanočestice su isprane redestiliranom vodom te je postupak ponovljen još jednom. Konačno, čestice su sušene u liofilizatoru (*Labconco Free Zone*) i analizirane na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM; *Tescan Vega III Easyprobe*) i rendgenskom difraktometru (XRD; *Shimadzu 6000*).

2.5. Obrada rezultata i modeliranje

Eksperimentalni podaci obrađeni su u programskom paketu *Scientist*. Provedena je simulacija na temelju napisanog modela i eksperimentalnih podataka. Nelinearnom regresijom pomoću metode najmanjih kvadrata i simpleks metode procijenjeni su parametri. Metode procjene parametara imaju za cilj pronaći minimalni zbroj kvadrata greške između seta eksperimentalnih podataka i seta podataka izračunatih pomoću modela.

Simpleks metoda se koristi kada je velika razlika između početne vrijednosti parametra i njegove prave vrijednosti. Ova metoda je dobra za određivanje približne vrijednosti parametara. Na temelju napisanog modela i procijenjenih parametara provodi se simulacija rješavanjem diferencijalnih jednadžbi određenog modela. Numeričke metode za rješavanje seta diferencijalnih jednadžbi koje koristi *Scientist* su: Euler-ova metoda, metoda Runge Kutta IV, Bulirsch – Stoer metoda i Episode algoritam.

Parametri kao što su maksimalna brzina reakcije, Michaelis – Menten konstanta i konstanta inhibicije procijenjeni su iz kinetičkih mjerenja, tj. ovisnosti početne brzine reakcije o koncentraciji. Ovi parametri su korišteni za simulacije pomoću modela, odnosno za predviđanje promjena koncentracija produkata i reaktanata s vremenom u različitim reaktorskim sustavima.

2.6. Sol – gel postupak

Za pripremu hibridnih materijala korišten je postupak sol – gel postupak uz prekursor 3-glicildiloksipropiltrimetoksisilan, a kao katalizator je korištena klorovodična kiselina (budući da se radi o lakohlapljivoj tvari koja se iz matice može ukloniti isparavanjem prije ili tijekom umrežavanja). Stehiometrijski omjer prekursora i vode bio je 1:1,5, vrijeme obrade 1 sat, na sobnoj temperaturi uz zatvoreni reakcijski sustav.

Odabrana je masena koncentracija 20 g dm^{-3} ZnO, a zatim dodana u pripremljeni sol i homogenizirana 1 h. Korištena je posebna posuda duplog dna za termostatiranje kako bi se osigurali konstantni uvjeti ispitivanja i zadovoljili osnovni uvjeti pripreve. Homogenizirane smjese izljevane su u teflonske posude, a zatim su uzorci polimerne folije (polietilen, polistiren, poli(etilen-tereftalat)) uranjani pomoću aparature za uranjanje vlastite izrade definiranom brzinom uranjanja/izranjanja od 1 mm s^{-1} te ostavljeni da geliraju pri sobnoj temperaturi tijekom 24 h. Na taj način se omogućila hidroliza alkoksidnih skupina GLYMO-a vlagom iz zraka, a nakon toga su uzorci sušeni pri $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h. Uzorci su kasnije karakterizirani SEM-EDX metodom (pretražni elektronski mikroskop TESCAN VEGA TS5136LS; uz EDX detektor za određivanje kemijskog sastava površine uzorka (energijski disperzivne X zrake–EDX), proizvođača Oxford Instruments, Velika Britanija).

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Kinetika enzima ureaze i utjecaj kalcijevih iona na kinetiku enzima ureaze

Kinetika enzima ureaze određena je spektrofotometrijski u tri medija, HEPES i TEA puferu te redestiliranoj vodi, pri temperaturama $30 \text{ }^\circ\text{C}$ i $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri različitim početnim koncentracijama uree, određivana je početna brzina raspada uree uz dodatak enzima ureaze praćenjem porasta koncentracije amonijevih iona. Kinetika enzima ureaze opisana je Michaelis – Menten modelom te su u programskom paketu *Scientist* nelinearnom regresijom procijenjeni parametri modela dani u Tablici 1.

Tablica 1. Parametri Michaelis – Menten kinetike

Procijenjeni parametri	$T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$			$T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$		
	HEPES	TEA	Voda	HEPES	TEA	Voda
V_m [U mg ⁻¹]	10,143	10,177	5,264	18,637	11,979	5,26
K_m^S [mmol dm ⁻³]	7,307	17,335	15,326	32,483	5,327	3,15

Na temelju procijenjenih vrijednosti maksimalne brzine reakcije, V_m , zaključeno je da porastom temperature raste i aktivnost enzima, odnosno brzina reakcije u HEPES i TEA puferu. U slučaju provođenja reakcije u redestiliranoj vodi, maksimalna brzina reakcije približno je jednaka pri obje ispitane temperature. Prema procijenjenim vrijednostima Michaelis – Menten konstante, K_m^S , zaključeno je kako je specifičnost enzima ureaze veća prilikom provođenja reakcije hidrolize uree pri višoj temperaturi te u reakcijama provedenim u TEA puferu i redestiliranoj vodi. U reakcijama provedenim u HEPES puferu navedeno ne vrijedi, već je enzim pokazao veći afinitet pri nižoj temperaturi provođenja reakcije. Konačno, može se zaključiti da će brzina reakcije hidrolize uree uz ureazu biti viša pri temperaturi 40 °C u svim medijima, uslijed nižih vrijednosti K_m^S u TEA puferu i redestiliranoj vodi, odnosno zbog više vrijednosti V_m u HEPES puferu.

Utjecaj kalcijevih iona na aktivnost enzima ureaze, odnosno na početnu reakcijsku brzinu u reakciji hidrolize uree određen je mjerenjem specifične aktivnosti enzima ureaze u ovisnosti o različitim koncentracijama kalcijevog klorida, odnosno Ca²⁺ iona. Mjerenja su ponovno provedena u spomenuta tri medija i na dvjema temperaturama, uz stalnu koncentraciju ureaze (0,1 mg mL⁻¹) i uree (100 mM). Prema dobivenim rezultatima zaključeno je da kalcijevi ioni inhibiraju aktivnost enzima ureaze, a na temelju literaturnih podataka [9] zaključeno je da se radi o nekompetitivnoj inhibiciji. Konstante inhibicije procijenjene su nelinearnom regresijom u *Scientist*-u te su dane Tablicom 2.

Tablica 2. Konstante inhibicije kalcijevim ionima u reakciji hidrolize uree

Procijenjeni parametar	$T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$			$T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$		
	HEPES	TEA	Voda	HEPES	TEA	Voda
K_i [mM]	287,797	881,567	1660,315	301,125	589,833	507,689

S obzirom na to da su procijenjene vrijednosti konstanti inhibicije, K_i , u odnosu na vrijednosti K_m^S dosta visoke, zaključeno je kako inhibicija reakcije hidrolize uree uz ureazu Ca²⁺ ionima nije značajna.

3.2. Matematički model hidrolize uree uz enzim ureazu

Matematički model sinteze nanočestica kalcijeva karbonata iz produkata hidrolize uree uz enzim ureazu sastoji se od kinetičkih i bilancnih jednadžbi i temelji se na jednadžbama (1) – (5).

Kinetika hidrolize uree opisana je Michaelis – Menten kinetikom s nekompetitivnom inhibicijom kalcijevim ionima (6).

$$r_1 = \frac{V_m \cdot c_{urea}}{\left(1 + \frac{c_{Ca^{2+}}}{K_i}\right) \cdot (K_m + c_{urea})} \quad (6)$$

Kinetika nastajanja nanočestica kalcijevog karbonata opisana je kinetikom drugog reda obzirom da se radi o dvosupstratnoj reakciji (7).

$$r_2 = k \cdot c_{Ca^{2+}} \cdot c_{CO_3^{2-}} \quad (7)$$

Reaktorski model za sintezu nanočestica kalcijeva karbonata iz produkata reakcije hidrolize uree sastoji se od bilancnih jednadžbi za ureu (8), amonijeve (9), karbonatne (10) i kalcijeve ione (11).

Pretpostavljeno je da je brzina nastajanja karbonatnih iona jednaka brzini nastajanja karbonatne kiseline.

$$\frac{dc_{urea}}{dt} = -r_1 \quad (8)$$

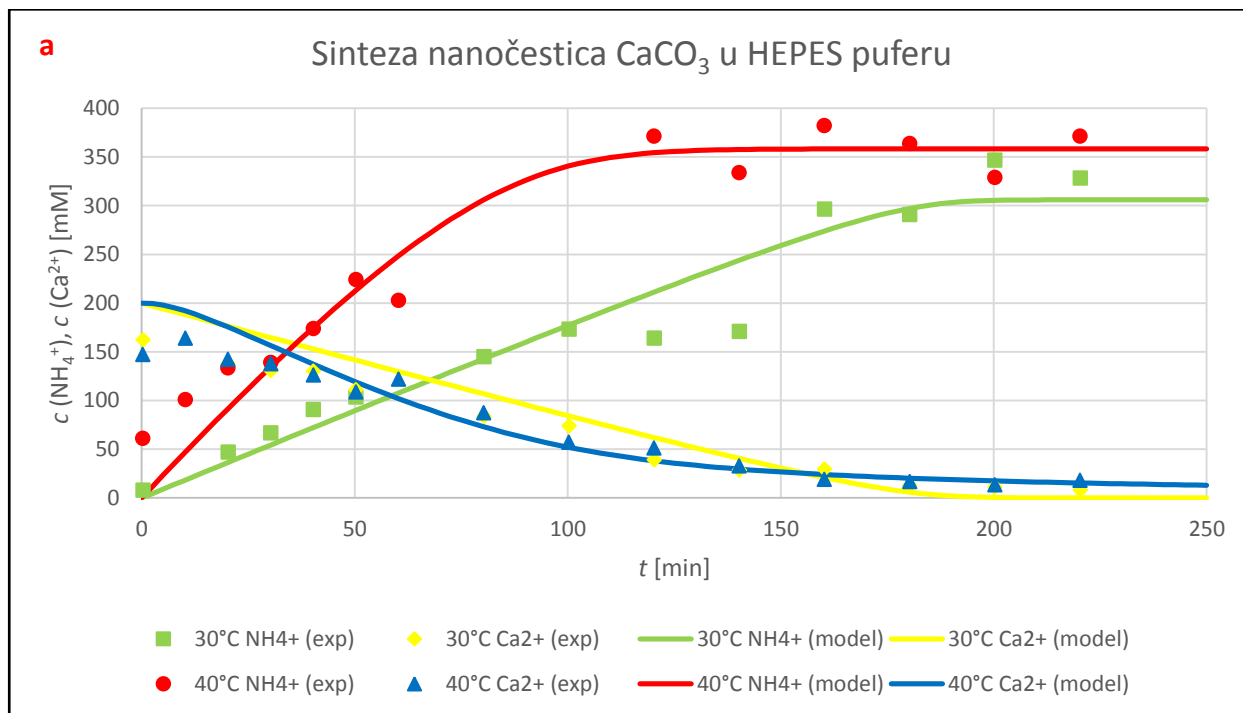
$$\frac{dc_{NH_4^+}}{dt} = 2 \cdot r_1 \quad (9)$$

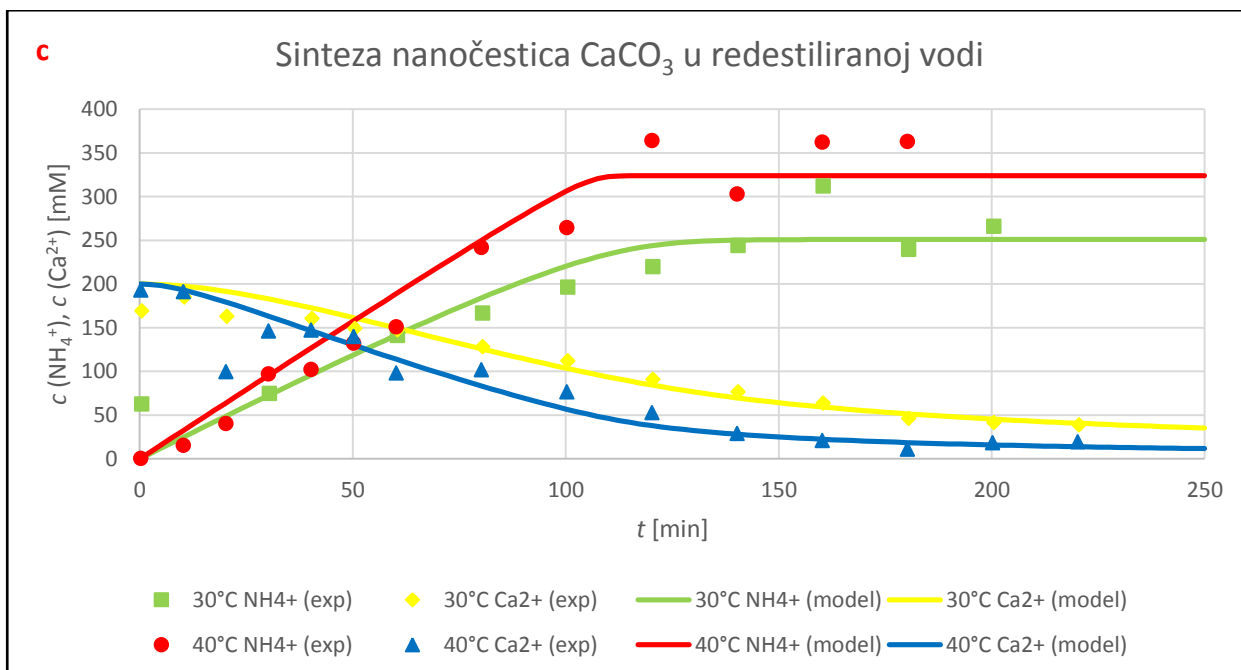
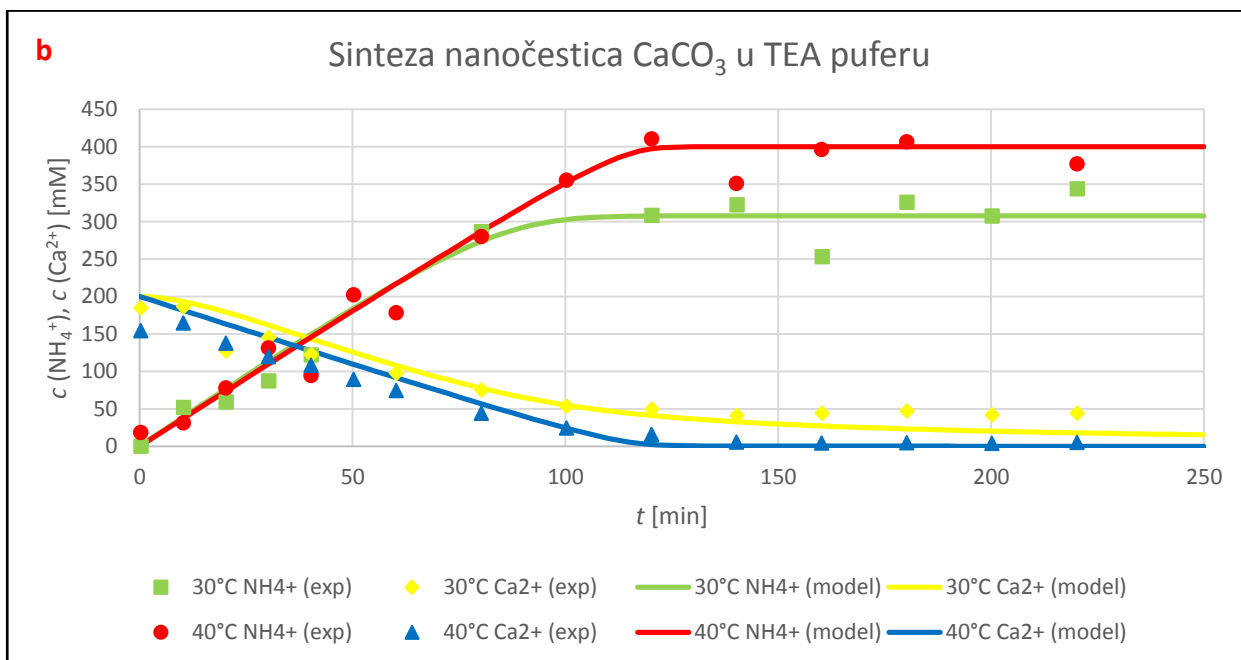
$$\frac{dc_{CO_3^{2-}}}{dt} = r_1 - r_2 \quad (10)$$

$$\frac{dc_{Ca^{2+}}}{dt} = -r_2 \quad (11)$$

3.3. Sinteza nanočestica kalcijevog karbonata

Sinteza nanočestica kalcijevog karbonata provedena je u tri medija (HEPES i TEA pufer, redestilirana voda) pri temperaturama 30 °C i 40 °C tako da je u otopinu u kojoj je provedena reakcija hidrolize uree uz ureazu dodan i kalcijev klorid. Dobiveni rezultati prikazani su kao ovisnosti koncentracija amonijevih, odnosno kalcijevih iona o vremenu trajanja reakcije (Slika 1 a – c) Uz eksperimentalno dobivene podatke, prikazani su i podaci dobiveni simulacijom procesa u programskom paketu *Scientist* prema pretpostavljenom matematičkom modelu.





Slika 1. Sinteza nanočestica CaCO_3 iz produkata reakcije hidrolize uree katalizirane enzimom ureazom u kotlastom reaktoru sa stalnim miješanjem ($c(\text{urea}) = 200 \text{ mM}$; $c(\text{ureaza}) = 0,44 \text{ mg mL}^{-1}$; $c(\text{CaCl}_2) = 200 \text{ mM}$; $T = 30/40 \text{ }^\circ\text{C}$; $V(\text{reaktor}) = 5 \text{ mL}$) provedena u: a) HEPES puferu ($c(\text{HEPES}) = 0,1 \text{ M}$, pH 7); b) TEA puferu ($c(\text{TEA}) = 0,1 \text{ M}$, pH 7); c) redestiliranoj vodi

Pretpostavljeni matematički model je vrlo dobro opisao eksperimentalne rezultate dobivene prilikom provođenja sinteze nanočestica CaCO_3 iz produkata reakcije hidrolize uree uz enzim ureazu. Prisutna su određena odstupanja eksperimentalno dobivenih vrijednosti koncentracija amonijevih iona u odnosu na vrijednosti predviđene modelom. Ona su rezultat nedovoljno brzog otapanja amonijaka u otopini, odnosno rezultat njegovog djelomičnog isparavanja tijekom reakcije. Udio amonijaka koji isparava tijekom sinteze nanočestica CaCO_3 izračunat je kao omjer vrijednosti koncentracija amonijaka izmjenjenih u otopini i teoretski izračunatih vrijednosti te je prikazan u Tablici 3.

Tablica 3. Udio isparenog amonijaka tijekom sinteze nanočestica kalcijevog karbonata

Procijenjeni parametri	$T = 30\text{ }^\circ\text{C}$			$T = 40\text{ }^\circ\text{C}$		
	HEPES	TEA	Voda	HEPES	TEA	Voda
<i>udio isparenog amonijaka (sinteza nanočestica CaCO_3) [%]</i>	23,5	23	37,5	10,5	0	19
<i>udio isparenog amonijaka (hidroliza uree uz ureazu) [%]</i>	40	28,25	55	28,75	0	9,5

Isparavanje amonijaka je tijekom sinteze nanočestica manje u odnosu na njegovo isparavanje prilikom samog provođenja reakcije hidrolize uree uz ureazu što je posljedica prisutnosti kalcijevih iona u sustavu koji povećavaju topljivost amonijaka.

Na temelju prikazanih rezultata izračunate su i brzine nastajanja nanočestica CaCO_3 u prvih 80 minuta reakcije te su dane u Tablici 4.

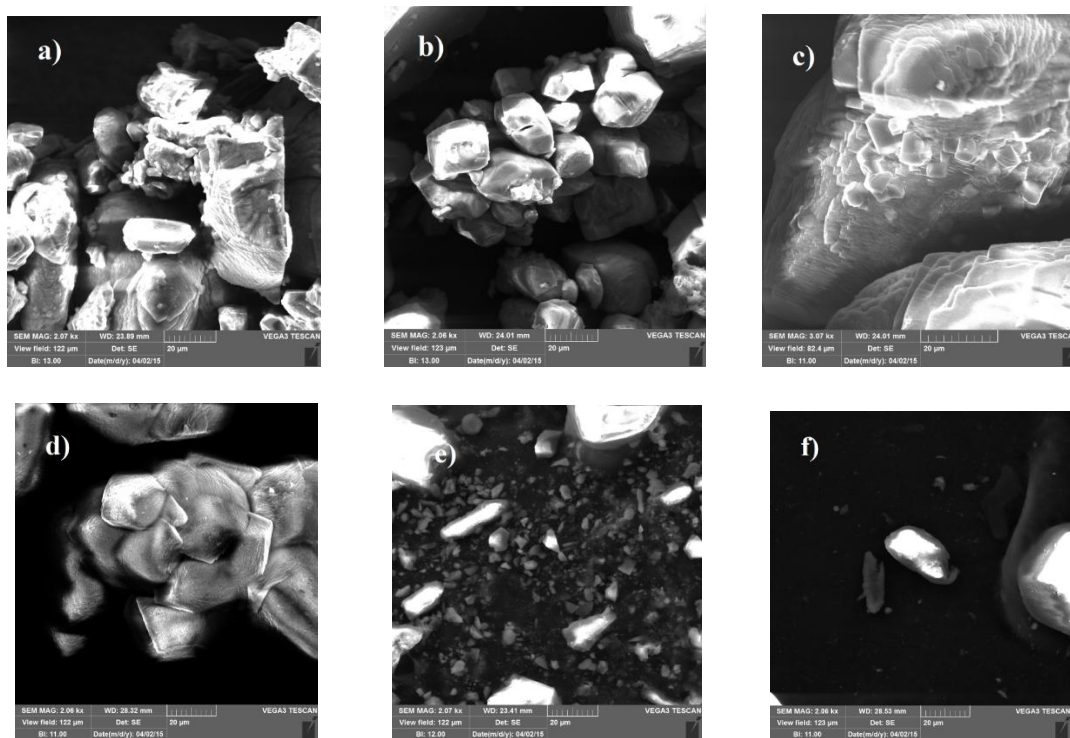
Tablica 4. Brzine nastajanja nanočestica kalcijevog karbonata

Procijenjeni parametar	$T = 30\text{ }^\circ\text{C}$			$T = 40\text{ }^\circ\text{C}$		
	HEPES	TEA	Voda	HEPES	TEA	Voda
$r\text{ [mM min}^{-1}\text{]}$	0,9577	1,0548	0,5777	1,2657	1,7378	1,1707

Brzina nastajanja nanočestica u svim medijima je manja na nižoj temperaturi, $30\text{ }^\circ\text{C}$. Isto tako, brzina nastajanja nanočestica na obje ispitane temperature manja je prilikom provođenja reakcije u redistiranoj vodi. Brzina nastajanja nanočestica proporcionalna je brzini hidrolize uree, odnosno nastajanju karbonatnog iona te je u skladu s procijenjenim kinetičkim parametrima hidrolize uree (Tablica 1).

3.4. Karakterizacija dobivenih nanočestica kalcijeva karbonata

Analizom pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa dobiveni su prikazi nanočestica sintetiziranih u provedenih šest eksperimenata. Nanočestice su snimane pri različitim povećanjima, a na Slikama 2 a – f prikazane su nanočestice snimljene pri povećanju od približno 2.070x. Na temelju snimljenih prikaza određene su i prosječne veličine nanočestica dane u Tablici 5.



Slika 2. Prikaz nanočestica snimljenih pretražnim elektronskim mikroskopom; nanočestice sintetizirane u a) HEPES puferu pri $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (povećanje 2.070x) i b) pri $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (povećanje 2.060 x) ; c) TEA puferu pri $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (povećanje 3.070x) i d) pri $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (povećanje 2.060x); e) redestiliranoj vodi pri $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (povećanje 2.070x) i f) pri $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (povećanje 2.060x)

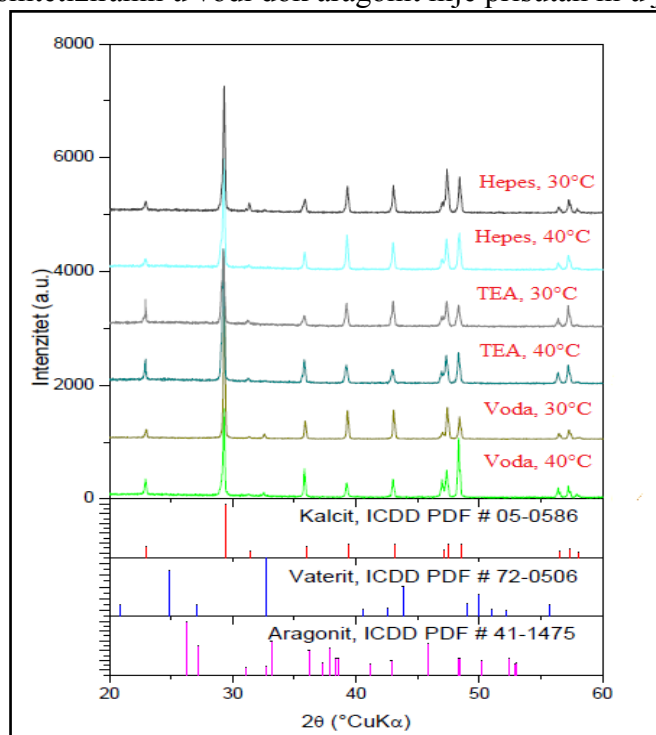
Tablica 5. Prosječne veličine sintetiziranih čestica

MEDIJ	TEMPERATURA, [°C]	RASPON VELIČINA, [μm]	PROSJEČNA VELIČINA, [μm]
HEPES	30	3,809 - 6,190	4,857
TEA		2,114 - 9,314	4,571
Voda		3,809 - 5,555	4,696
HEPES	40	9,649 - 23,157	14,807
TEA		22,611 - 33,757	26,354
Voda		7,096 - 32,903	20,581

Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako su u eksperimentima sintetizirane čestice dimenzija većih od očekivanog (10^{-9} m), odnosno dobivene su čestice reda veličine 10^{-6} m. Također, u eksperimentima provedenim pri nižim temperaturama sintetizirane čestice su manjih dimenzija u odnosu na one sintetizirane eksperimentima provedenim na višim temperaturama. Navedeno može biti i posljedica veće brzine reakcije u eksperimentima provedenim na višim temperaturama, odnosno brže sinteze kalcijeva karbonata [10]. Može se pretpostaviti da je tako u eksperimentima provedenim na višim temperaturama došlo do formiranja agregata što objašnjava veće dimenzije čestica. Prema dobivenim rezultatima, zaključeno je i kako medij u kojem je provedena sinteza čestica nema utjecaj na njihovu veličinu.

S obzirom na to da mineral kalcijev karbonat u prirodi nalazimo u više kristalnih modifikacija, sintetizirane čestice kalcijeva karbonata analizirane su, odnosno karakterizirane i pomoću rendgenskog difraktometra. Na dobivenom difraktogramu (Slika 3), uz eksperimentalno dobivene,

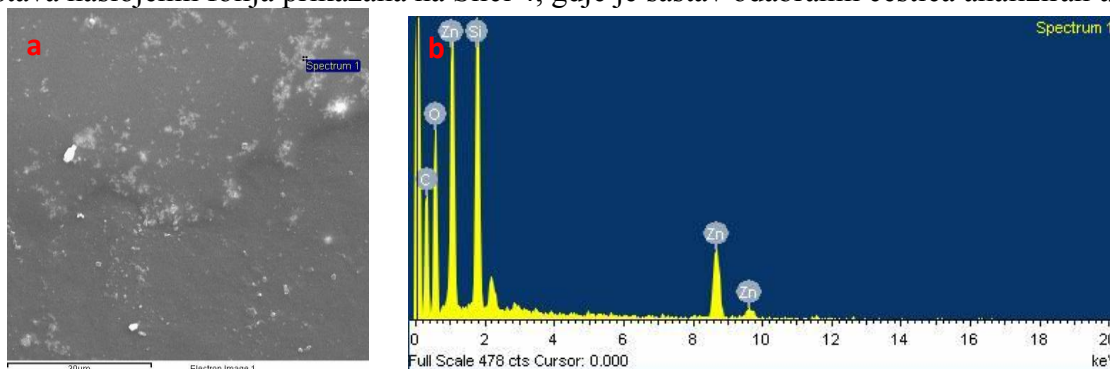
prikazani su i literaturni podaci za očekivane kristalne modifikacije kalcijevog karbonata – aragonit, kalcit i vaterit. Zaključeno je kako je u svim uzorcima prisutan kalcit, vaterit je prisutan u malim količinama kod čestica sintetiziranih u vodi dok aragonit nije prisutan ni u jednom slučaju.



Slika 3. Difraktogram dobiven XRD analizom sintetiziranih nanočestica kalcijevog karbonata

3.5. Karakterizacija uzoraka nakon sol – gel procesa

Određene su kemijske karakteristike folija pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa s energetske disperzivnom analizom X-zrakama (SEM-EDX). Provedena je analiza kemijskog sastava naslojenih folija prikazana na Slici 4, gdje je sastav odabranih čestica analiziran u točki.



Slika 4. a) Prikaz čestica ZnO na polimernoj PE foliji snimljenih pretražnim elektronskim mikroskopom i b) karakterizacija prevlake s česticama ZnO pomoću EDX detektora.

SEM-EDX metodom (Slika 4 a) je dokazano kako su uzorci polimernih folija koji su bili korišteni u preliminarnim reakcijama nanašanja čestica ZnO pokazali vrlo neravnomjerne prevlake. Stoga u budućim ispitivanjima treba provesti homogenizaciju čestica pomoću ultrazvučne sonde te ponoviti postupak njihovog nanašanja kako bi se dobila ravnomjernija podloga bez aglomerata.

EDX metoda (Slika 4 b) ukazuje na prisustvo slijedećih kemijskih elemenata: Zn, Si, O i C, gdje Si ukazuje na silikatno umrežavanje uz Zn.

4. ZAKLJUČAK

Matematički model pretpostavljen na temelju ispitivanja reakcije kinetike hidrolize uree uz enzim ureazu i utjecaja iona kalcija na navedenu reakciju vrlo dobro je opisao sintezu čestica kalcijevog karbonata iz produkata reakcije hidrolize uree uz ureazu i dodatak kalcijevog klorida. Zaključeno je kako kalcijevi ioni u neznatnoj mjeri inhibiraju enzim ureazu nekompetitivnom inhibicijom. Brzina nastajanja čestica kalcijevog karbonata u prvih 80 minuta reakcije u svim medijima je manja na nižoj ispitanoj temperaturi (30 °C) te je na obje temperature najmanja prilikom provođenja sinteze čestica u redestiliranoj vodi. Na temelju analize dobivenih čestica kalcijevog karbonata pretražnim elektronskim mikroskopom zaključeno je da su sintetizirane čestice veće od očekivanog te da su u eksperimentima provedenim pri nižim temperaturama sintetizirane čestice manjih dimenzija u odnosu na one sintetizirane pri višim temperaturama. Prema analizi čestica rendgenskim difraktometrom zaključeno je kako su kristalne modifikacije kalcijevog karbonata u sintetiziranim česticama uglavnom u obliku kalcita, dok je vaterit prisutan u malim količinama kod čestica sintetiziranih u vodi. Sol – gel postupak vrlo je pogodan za modifikaciju polimera metalnim (nano)česticama, a u svrhu dobivanja ravnomjernog premaza potrebno je pažljivo prirediti uzorak prije analize te dobro homogenizirati sol.

Zahvala

Rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost u okviru uspostavne istraživačke potpore: UIP-2014-09-1534 Sinteza i ciljana primjena metalnih nanočestica - STARS.

5. LITERATURA

- [1] I. Rezić, Engineered Nanoparticles in Textiles and Textile Wastewaters in M. Farre, D., Barcelo, (ed.) Analysis and Risk of Nanomaterials in Environmental and Food Samples, Elsevier, 2012, 235–264.
- [2] I. Rezić, TrAC, Trends Anal. Chem., 30 (2011) 1159–1167.
- [3] J. M. de la Fuente, V. Grazu, Nanobiotechnology: Inorganic Nanoparticles vs Organic Nanoparticles, Elsevier, Oxford, 2012.
- [4] S. A. Davis, E. Dujardin, S. Mann, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 7 (2003) 273–281.
- [5] B. Salopek-Sondi, I. Sondi, Langmuir 21 (2005) 8876–8882.
- [6] T. Kawai, Y. Matsushima, H. Unuma, J. Ceram. Soc. Japan, 119 (2011) 623–630.
- [7] Đ. Vasić-Rački, Biokemijsko inženjerstvo, Kem. Ind., 39 (1990) 459–467.
- [8] R. B. Willis, M. E. Montgomery, P. R. Allen, J. Agric. Food Chem. 44 (1996) 1804–1807.
- [9] J. M. S. Cabral, Y. Qin, Appl. Biochem. Biotechnol., 49 (1994) 217–240.
- [10] E. Matijević, I. Sondi, J. Colloid Interface Sci., 238 (2001) 208–214.

POLI(ETILEN-FURANOAT) IZ BIOSIROVINA KAO ZAMJENA ZA PET

BIOBASED PEF - RECYCABLE REPLACEMENT FOR PET

Elvira Vidović, Ivana Tepeš

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
HR-10000 Zagreb, evidov@fkit.hr

Sažetak

Porast primjene polimera koji se dobivaju iz biosirovina veći je nego konvencionalne plastike posljednjih godina. Posljedično, predviđa se višestruko povećanje proizvodnih kapaciteta u kratkom periodu, a najveća kapitalna ulaganja planiraju se u Aziji. Prema predviđanjima najveći porast bi trebao imati potpuno novi polimer poli(etilen-furanoat) (PEF) koji se očekuje na tržištu 2017. godine. On se 100 % proizvodi iz obnovljivih sirovina: 2,5-furandikarboksilne kiseline i monoetilen-glikola. Premda je PEF sličan poli(etilen-tereftalatu) (PET) prednosti su mu bolja svojstva, osobito višekратно poboljšanje barijernih svojstava, što je iznimno važno kod primjene za proizvodnju ambalažnih boca. Dodatna prednost PEF je niža temperatura prerade zbog niže temperature taljenja te mogućnost recikliranja. PEF, kao zamjena za PET, smanjuje ovisnost o fosilnim sirovinama što bi moglo imati izniman značaj uzimajući u obzir promjenu raspoloživosti aromata zbog rastuće zastupljenosti plina iz škrljaca. Dakle, u skladu s pozitivnim zakonskim propisima, uvođenje PEF višestruko doprinosi smanjenju ovisnosti o fosilnim sirovinama što potvrđuje praćenje životnog ciklusa koji započinje s ugljikovim dioksidom iz atmosfere i koji se pretvara u ugljikohidrate kroz fotosintezu.

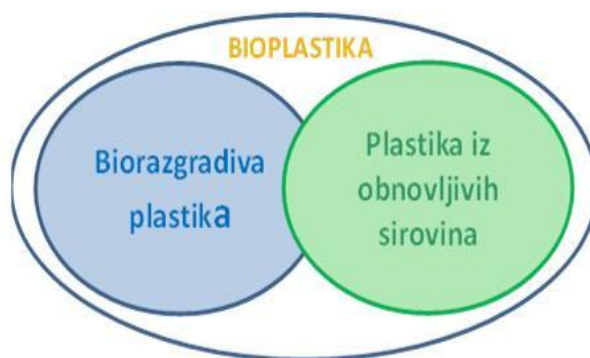
Ključne riječi: poli(etilen-furanoat), bioplastika, barijerna svojstva, recikliranje

1. UVOD

Plastični materijali uvelike doprinose ugodnosti života posljednjih šezdesetak godina. Komoditet koji danas imamo nezamisliv je bez široke upotrebe polimera. Ostavljajući po strani primjene u različitim djelatnostima, kao što su automobilska industrija, sportska oprema, industrija igračkaka, pa sve do medicine i dijagnostičke opreme, možda je najjednostavniji i najzorniji primjer upotrebe tih materijala u kućanstvu, počevši od različitih plastičnih posuda, pribora za jelo, uređaja i pomagala za rad u kuhinji, pa sve do izletničkog pribora i slično. Nezamjenjiva je njihova uloga i u izradi najrazličitije ambalaže pa tako i pakiranja za hranu i piće, od sirovih namirnica, žitarica, slatkiša, gotovih jela do restoranske dostave, „uzmi-sa-sobom“ obroka te „lunch“ paketa koji su karakteristični za životni stil u razvijenim zemljama.

Nakon početnog oduševljenja plastičnim materijalima, dosta brzo uočena je i negativna strana njihove primjene. Ona se prvenstveno veže za probleme onečišćenja okoliša i ogromne količine tih materijala koji završavaju na legalnim ili češće nelegalnim odlagalištima i svjetskim morima. Često se ističe i problem crpljenja fosilnih sirovina iz kojih se plastični materijali dobivaju. S obzirom da cjelokupna petrokemijska proizvodnja troši manje od 10 % fosilnih sirovina, taj je problem zanemariv. U pokušaju da se riješi rastući problem onečišćenja, traže se različita rješenja kao što su zabrana ili naplata plastičnih vrećica, što se već primjenjuje u nekim zemljama, pa i u Republici Hrvatskoj u većini dućana te poboljšanja u organiziranju razvrstavanja, zbrinjavanja i recikliranja otpada. Ta rješenja osvještavaju potrošača o nužnosti odgovornog gospodarenja otpadom, dok su druga rješenja usmjerena na istraživanje mogućnosti proizvodnje plastičnih materijala koji se mogu reciklirati. Pojam bioplastika široko je definiran. S jedne strane izraz podrazumijeva plastiku koja se dobiva iz biosirovina, a s druge strane plastične materijale koji se mogu biološki razgraditi, slika 1. Manji broj materijala posjeduju obje te karakteristike. Među najpoznatijim iz te skupine su škrob, polilaktid (polimljična kiselina) (PLA) koji su prisutni već neko vrijeme te poli(etilen-furanoat)

čije vrijeme tek dolazi. Kad jer riječ o biorazgradnji plastike razlikuju se produkti razgradnje u aerobnim uvjetima: ugljikov dioksid, voda i biomasa, dok su produkti anaerobne razgradnje: metan, ugljikov dioksid i biomasa. Američko društvo za ispitivanje i materijale (ASTM) definira biorazgradivost kao “sposobnost razlaganja na ugljikov dioksid, metan, anorganske spojeve ili biomasu pri čemu je dominantni mehanizam enzimskog djelovanja, koji se može mjeriti standardnim testovima u definiranom vremenu, koje ukazuje na prikladnost uvjeta odlaganja [1].



Slika 1. Sastavnice bioplastike

2. PRIMJENA POLIMERA IZ BIOSIROVINA

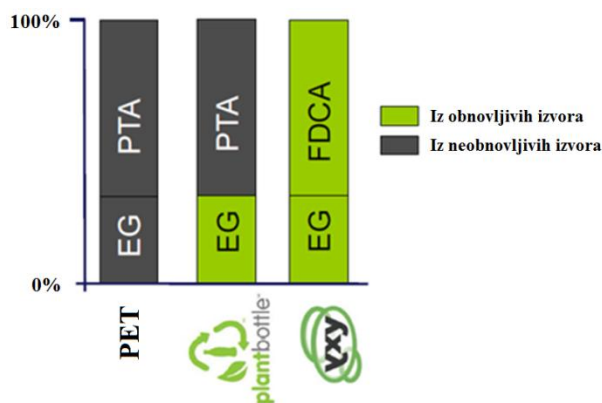
Primjena polimera koji se dobivaju iz biosirovina značajno se povećava. Zadnjih godina taj je rast puno veći nego kod konvencionalne plastike. Njihovi proizvodni kapaciteti iznosili su $5,1 \cdot 10^6$ tona te su predstavljali 2 % od ukupne proizvodnje konstrukcijskih polimera ($256 \cdot 10^6$ tona) 2013. godine. Prema predviđanjima proizvodni kapaciteti će se utrostručiti u kratkom periodu, na $17 \cdot 10^6$ tona 2020. godine [2]. Najveća kapitalna ulaganja predviđaju se u Aziji. Među *drop-in* polimerima (dobivanje i prerada mogući upotrebom postojeće infrastrukture) na tržištu prednjače biološki nerazgradivi polimeri poli(etilen-tereftalat) (PET) i polietilen (PE), koji se barem djelomično dobivaju iz biosirovina. Bio-PET najzastupljeniji je na tržištu, a očekuje se udvostručenje njegovog udjela do 2018. godine. Slijede ga bio-PE i PLA.

PLA predstavlja najzastupljeniji biorazgradivi materijal iz obnovljivih sirovina (bioosnove) čijoj je širokoj dostupnosti posljednjih nekoliko godina značajno doprinijelo Cargillovo postrojenje velikih kapaciteta što ga je učinilo financijski dostupnim [3].

Prosječni godišnji porast proizvodnje PLA iznosi oko 22 % te je znatno veći od prosjeka za biomaterijale (15 %) koji rastu znatno brže od ostalih polimernih materijala, uglavnom između 5-10 %. Međutim, čini se da je PLA bio samo jedan od vjesnika za materijale koji dolaze.

2.1. Razvoj poli(etilen-furanoata) (PEF) kao zamjene za PET

Kao zamjena za konvencionalne plastične materijale pojavio se poli(trimetilen-tereftalat) (PTT), koji sadrži 27 % biosirovine, a prvi ga je na tržište izbacio DuPont [4]. Kao rezultat sličnog razmišljanja u Coca-Coli na tržištu su pojavio bio-PET koji sadrži 30 % biosirovine, etilen-glikola (EG), proizvod pod nazivom PlantBottle™, slika 2 [4].

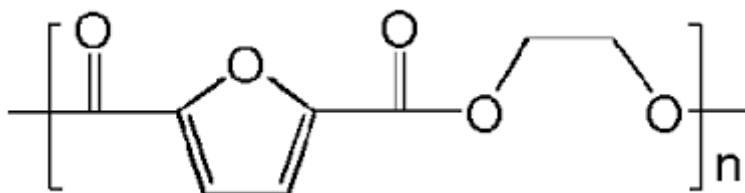


Slika 2. Usporedba PET, bio-PET i PEF [4]

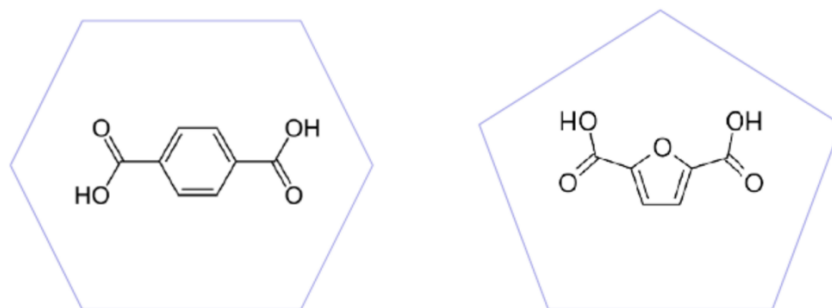
Naredni korak bio je razvoj poli(etilen-furanoata) (PEF) na poticaj iz Coca-Cole s ciljem proizvodnje materijala 100 % iz obnovljivih sirovina. Oni su u taj projekt ušli s tri različita partnera [5]:

- **Virent** (polazna sirovina topivi ugljikohidrati)
- **Gevo** (proizvodnja biotereftalne kiseline fermentacijom šećera)
- **Avantium** - zaštićeno ime Aventium YXY, Nizozemska (proizvodnja furanoata iz C₆ šećera, koji polimerizira s etilen-glikolom biosnove dajući biopoli(etilen-furanoat)).

Slika 3 pokazuje strukturu PEF koja je slična strukturi PET. Razlika je u peteročlanom furanskom prstenu (furanske 2,5 dikiseline) koji zamjenjuje šesteročlani benzenski prsten tereftalne kiseline (slika 4).

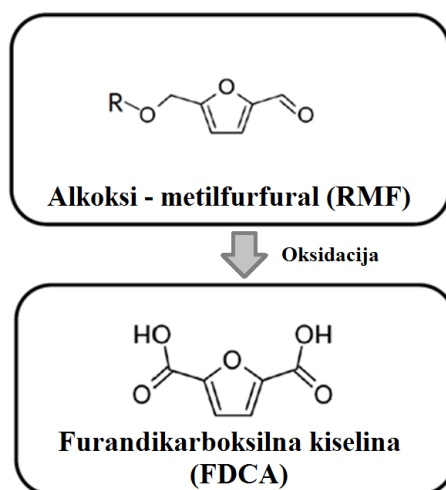


Slika 3. Struktura poli(etilen-furanoata) (PEF)



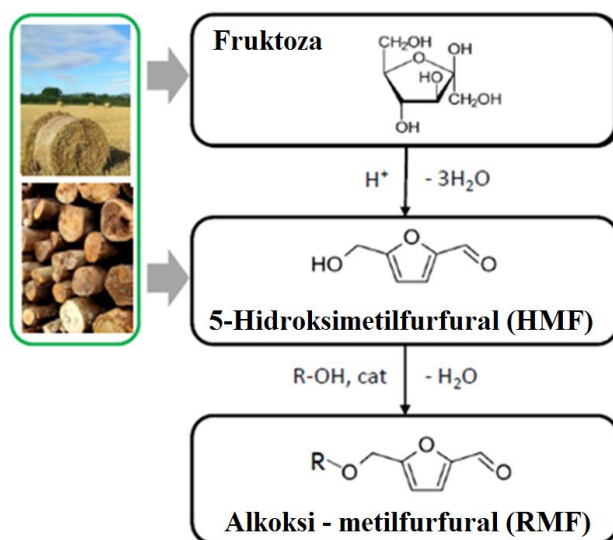
Slika 4. Struktura tereftalne kiseline (lijevo) i furan 2,5 dikarboksilna kiselina (FDCA) (desno) [6]

Furan 2,5-dikarboksilna kiselina (furanskadikiselina) dobiva se oksidacijom alkoksimetilfurfurala (RMF) (slika 5), koji se dobiva iz fruktoze ili 5-hidoksimetilfurfurala (HMF).



Slika 5. Pretvaranje alkoksi-metilfurfurala (RMF) u furandikarboksilnu kiselinu (FDCA) kroz proces oksidacije [6]

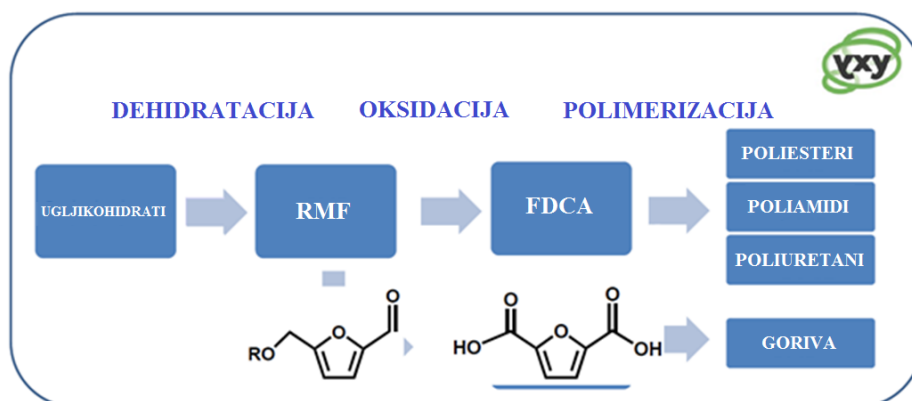
RMF je itermedijer koji se dobiva iz biosirovina, slika 6.



Slika 6. Dobivanje alkokosi-metilfurfurala (AMF) jeftinim kemijskim procesom iz različitih ugljikohidrata [6]

Patentirani inventivni kemijski proces YXY omogućava jeftinu proizvodnju novog 100 % biopolimera poli(etilen-furanoata) baziranu na širokom spektru ugljikohidrata. YXY postupkom biomasa iz različitih izvora pretvara se u gradivne blokove alkoksi-metilnih furfurala (RMF) koristeći proces dehidratacije uz prisutnost alkohola (R-OH) i katalizatora. Znači, kombiniranjem, odnosno reakcijom furan 2,5-dikarboksilne kiseline iz biosirovine i etilen-glikola, također iz biosirovine, dobiva se poli(etilen-furanoat) (PEF) 100 % biosnove.

Ukupan proces proizvodnje FDCA i dalje do različitih proizvoda prikazan je na slici 7.



Slika 7. Proces proizvodnje FDCA i dalje do proizvoda [7]

PEF pokazuje izuzetno dobra svojstva kao što su toplinska, mehanička, i naročito barijerna koja su višestruko bolja od onih kod PET (tablica1), te se predviđa njegov brzi rast na tržištu. Poli(etilen-tereftalat) je plastomerni poliester koji se primjenjuje kao zamjena ili dodatak prirodnim vlaknima, kao što su svila, pamuk i vuna, a naročito je pogodan kao materijal za izradu spremnika pića, hrane i ostalih tekućina. PET je čvrst, toplinski postojan, otporan na trošenje, bezbojan i proziran materijal. Bolja svojstva PEF u odnosu na PET, proizlaze iz razlika u strukturi. Benzenski prsten koji je karakterističan za PET ima mogućnost rotacije, dok rotacija furanoznog prstena prisutnog u PEF nije moguća. Dokaz dobrih svojstava propusnosti je i pokus čiji su rezultati prikazani na grafu na slici 8.

Tablica 1. Usporedba svojstava amornog PET i PEF [7]

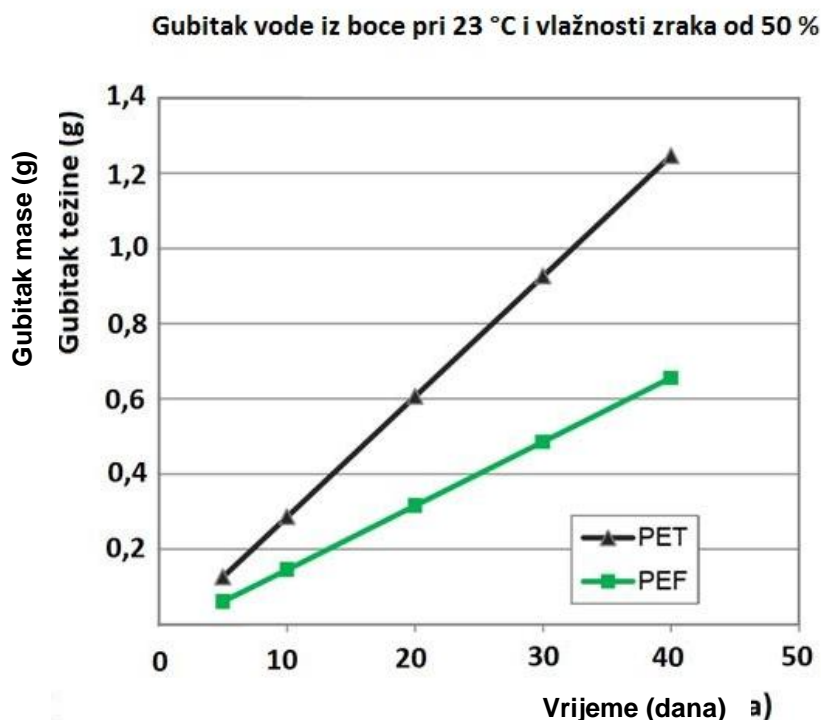
		PEF	PET
Barijerna svojstva	O ₂	6-10 x	1*
	CO ₂	4-6 x	1*
	H ₂ O	2 x	1*
Mehanička svojstva	Modul	~1,6 x	1*
Toplinska svojstva	T _g (°C)	86-87	74-79
	T _m (°C)	213-235	234-265

* - Vrijednosti za PET jedinične, a vrijednosti za PEF (x) dane relativno u odnosu na PET

Slika 8 prikazuje da PEF ima bolja svojstva zaštite sadržaja u ambalaži od PET boca. PEF ima manju propusnost plina kroz bocu, što rezultira dugotrajnijom svježinom gaziranih pića i produženim rokom trajanja sadržaja boce. Kod PEF nisu potrebni nikakvi dodatni slojevi na vanjskoj stjeci ambalaže (kao što je to potrebno kod PET ambalaže) da bi sadržaj ambalaže ostao nepromijenjen. Dobra barijerna svojstva ima i staklo. No, nedostatak staklene ambalaže je lomljivost, veća masa i skuplji transport. Nadalje, staklena ambalaža se iz sigurnosnih razloga ne koristi kod sportskih i drugih sličnih priredbi, što je velika prednost na strani PEF ambalaže [8].

Dodatna prednost na strani PEF su bolja toplinska svojstva što potvrđuje viša temperatura staklastog prijelaza, iznad koje značajno padaju mehanička svojstva, dok je materijal moguće obrađivati pri nižim temperaturama od onih kod kojih se obrađuje PET zbog niže temperature taljenja, što u konačnici osigurava uštedu energije [9].

Zbog svega navedenog očekuje se da će PEF, koji bi trebao ući na tržište u 2017. godini, nadmašiti PLA, do sada najzastupljeniji biorazgradivi materijal koji se dobiva iz biosirovina.



Slika 8. Usporedba skladištenja vode u bocama izrađenim od PET i od PEF [4]

2.2 Proizvodnja i tržište PEF

Svijest kupaca prema eko-proizvodima raste posljednjih godina te zbog toga tržište bioplastike doživljava veliki rast. Zbog boljih karakteristika, PEF ima dobre izgleda da zamijeni konvencionalni PET koji je temeljen na fosilnim resursima. Jedina zapreka i mogući razlog nešto sporijeg tržišnog rasta PEF je specifična žućkasta boja, koja je blagi nedostatak u usporedbi s prozirnim PET.

Što se tiče razvoja i ulaganja u proizvodnju PEF došlo je do vrlo značajnih pomaka nakon početnih nastojanja Coca-Cole 2009. godine za uvođenjem PET koji se može reciklirati (PlantBottle™) [10].

Nizozemska tvrtka Aventium razvila je YXY postupak za proizvodnju bioplastike i biogoriva. YXY postupak proizvodnje PEF uključuje ugljikohidratne sirovine, kao što su kukuruz, šećer i škrob. Patentirali su tehnologiju kojom se iz biomase proizvode intermedijeri koji se koriste za proizvodnju PEF. Tvrtka je uspostavila suradnju s mnogim poznatim proizvođačima pića koji sudjeluju u razvoju i plasiranju na tržište biopolimera izvedenih od PEF. U prosincu 2011. tvrtka Aventium zvanično je otvorila pilot postrojenje za proizvodnju FDCA i PEF u Galeenu, Nizozemska. Iste godine sklopili su ugovor s Coca-Colom, koja je osim s njima sklopila ugovore i s kompanijama Virent i Gevo.

U lipnju 2012. Coca-Cola, Ford, Heinz, NIKE i P&G obznanili su rad na zajedničkom projektu pod nazivom Plant PET Technology Collaborative (PTC) radi razvoja PET materijala i vlakana 100 % bioosnove. U 2014. godini Aventium i više poznatih svjetskih proizvođača pića (Swire Pacific, Coca-Cola, DANONE, ALPLA) potpisali su konzorcij od 50 milijuna američkih dolara investicija s ciljem razvoja i komercijalizacije ambalažnog materijala koji će biti alternativa PET. Godine 2014. tvrtka Aventium je za tekstilne proizvođače predstavila PEF kao materijal za proizvodnju vlakna za proizvodnju 100 % bioodjeće. U 2016. godini Aventium planira pokretanje komercijalne proizvodnje furan 2,5-dikarboksilne kiseline i PEF u količini od 50000 tona godišnje.

Europa je dobro tržište za PEF zbog sve veće popularnosti bioproizvoda te zbog sve strožih propisa kojima se želi potisnuti nerazgradive plastike te ih zamijeniti bioplastikom. U Europi se do 2020. godine podupiru vladine politike kojima je cilj promicanje biogospodarstva, što dovodi do smanjenja poreza i do većeg korištenja bioproizvoda u zemljama članicama. U 2012. godini Europska komisija je objavila akcijski plan za bioekonomiju, u kojoj se potiče proizvodnja i potrošnja biopolimera na razini kućanstava. Jačanjem javno-privatnog partnerstva i financiranjem pilot-postrojenja za proizvodnju biosirovina, dolazi do razvoja novih postupaka i tehnologija. Cilj plana je usmjeren na povećanje primjene ovih proizvoda u kućanstvima.

Godine 2011. vlada SAD-a objavila je Nacionalni program bioekonomije s ciljem promicanja upotrebe biosirovina ulaganjem u obnovljive izvore te unapređenjem i razvojem tehnologija i procesa. Azija se smatra potencijalnim tržištem u bližoj budućnosti zahvaljujući brzorastućem sektoru ambalaže u Indiji i Kini. Kineska vlada objavila je 12. petogodišnji plan na nacionalnoj razini, čiji je cilj smanjenje emisija ugljikovogdioksida i unapređenje domaće kemijske proizvodnje s naglaskom na obnovljive izvore, za kojeg se očekuje da će imati pozitivan utjecaj na tržište tijekom planiranog razdoblja.

Koliko je ovo zanimljivo područje možda najbolje govore brojni patenti koje su prijavile velike tvrtke (tablica 2) [10]. Iz tih patentnih prijava vidljivo je da se od početnog interesa za korištenje PEF kao zamjenskog materijala za izradu boca za gazirana pića, taj interes širi i na druge namjene kao što su: proizvodnja vlakana, filmova, robe široke potrošnje (pelena), kompozita i dr.

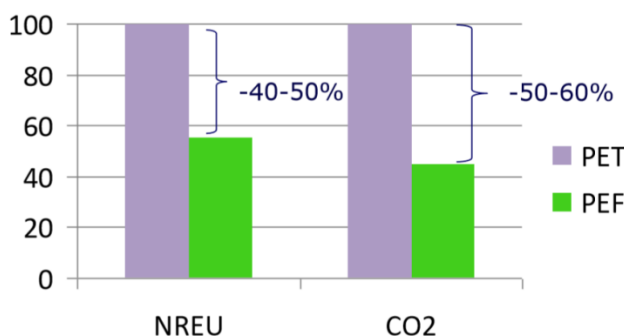
Tablica 2. Patentna zaštita pojedinih djelatnosti u nekim od najznačajnijih multinacionalnih kompanija

Tvrtka	Djelatnost	Patenti u području (broj patenata)
Avantium	Vodeća tvrtka specijalizirana za istraživanje naprednih katalizatora. Realizacija u okviru dviju jedinica: Catalysis i YXY	Procesi pripreme PEF (4) Proizvodnja vlakana (1) Recikliranje (1)
Procter & Gamble Co. (P & G)	Multinacionalna američka tvrtka koja proizvodi robu široke potrošnje, za kozmetičku njegu žena, djece i obitelji, sredstava za čišćenje, i dr.	Pelene (4) Ambalažni materijali (3) Proizvodnja vlakana (4)
Societe des Eaux Minerales d'Evian SA	Tvrtka kći DANONE-a, osnovana 1970. godine, proizvodi boce za mineralnu vodu.	Proizvodnja boca (7)
Canon Inc.	Japanska tvrtka specijalizirana za proizvodnju fotografskog materijala i optičkih proizvoda. To je po veličini 10. tvrtka u Japanu s obzirom na tržišni udio.	Kompoziti i smjese na osnovi PEF (6) Proizvodnja filmova (1) Modificiranje PEF (1)
Toray Industries, Inc.	Japanska multinacionalna tvrtka, izvorno se bavila vlaknima i tekstilom, plastikom i kemikalijama. S vremenom je svoju djelatnost proširila i na farmaceutiku, biotehnologiju i R & D, medicinske proizvode, membrane za reverznu osmozu, elektroniku, IT proizvode te napredne kompozitne materijale.	Pelene (4) Ambalažni materijali (3) Proizvodnja vlakana (4)

U 2014. godini, M&G i Indorama, glavni dobavljači PET, najavili su širenje postojećeg postrojenja za proizvodnju PET zbog čega se očekuje da će se srušiti cijena PET na tržištu, što bi moglo negativno utjecati na tržište PEF.

2.3. PEF i održivost

Prva generacija PEF kao polazne sirovine koristi šećer iz kukuruza i pšenice. Druga generacija kao sirovine koristi drvo, pšeničnu slamu i kukuruzne stabljike (celulozna biomasa). Utjecaj na okoliš značajno je smanjen u usporedbi s PET i sličnim plastikama, koje se dobivaju iz neobnovljivih izvora (slika 9). Proizvodnja PEF smanjuje emisiju ugljikovog dioksida za 50-60 % u usporedbi s proizvodnjom PET [11].



Slika 9. Usporedba PET i PEF sa stajališta održivosti. (NREU – Non-renewable Energy Use = korištenje energije iz neobnovljivih izvora) [11]

PEF je odobren za uporabu kao ambalažni materijal za hranu i piće od strane Europske agencije za sigurnost hrane (EFSA). Nakon što je EFSA svoje mišljenje prosljedila Europskoj komisiji, ona je PEF certificirala kao materijal odobren za ambalažu hrane i pića. PEF se tim odobrenjem može koristiti u te svrhe od kraja 2015. godine. Proces odobrenja pokrenut je i od strane Američke agencije za hranu i lijekove (FDA). Hrana i piće pakirani u PEF imaju dulji rok trajanja i manje će degradirati tijekom transporta i skladištenja. Konačno, na taj će se način smanjiti količina odbačenih proizvoda na odlagališta te će to pridonijeti manjim ekonomskim gubitcima [12]. Australaska vlada 2011. godine osnovala je Odbor za ambalažu s ciljem promicanja održivih ambalažnih materijala i otvaranja tržišta za proizvođače PEF. Tržište kemikalija iz biosirovina vjerojatno će rasti na području Sjeverne Amerike zbog povećane brige za okoliš kako bi se smanjile emisije stakleničkih plinova i postiglo usklađivanje sa strogim propisima prema potrošnji plastike koja se ne može reciklirati.

2.4. Recikliranje PEF

Europa se čini dobrim budućim tržištem za PEF zbog popularnosti održivih vrsta ambalaže i strogih propisa koji se odnose na primjenu plastike koja se ne može reciklirati. Vladine politike, uključujući strategiju Europa 2020 za promicanje bioekonomije, podržavaju primjenu proizvoda biosnove i smanjenje njihovog oporezivanja u zemljama članicama. Još 2012. godine, Europska komisija objavila je akcijski plan o bioekonomiji namijenjen poticanju proizvodnje i potrošnje polimera biosnove.

Zbog razlika u strukturi gradivnih jedinica, furan 2,5-dikarboksilne kiseline (FDCA) i tereftalne kiseline, PEF nije izravna zamjena za PET. Međutim, dovoljno su slični što omogućuje primjenu FDCA zajedno s etilen-glikolom za proizvodnju PEF, kvalitetne buduće zamjene u postojećim pogonima za proizvodnju PET. Važno je ovdje istaknuti da osim što se PEF može reciklirati, može ga se dodati do 5 % u reciklirani PET bez negativnih učinaka na krajnja svojstva tako priređenog PET.

Postojeći postupci recikliranja uglavnom se temelje na kemijsko/toplinskim procesima. Procjenjuje se da je potrebno reciklirati oko deset milijuna tona plastičnih boca, dok se trenutno reciklira manje od 10 % prikupljene plastike. Postojeći postupci recikliranja ograničeni su na nekoliko vrsta otpadne plastike jer se javljaju ograničenja:

- materijal koji se reciklira mora biti homogenog sastava,
- teško je reciklirati smjese plastičnih materijala koje su napravljene od različitih polimera,
- materijal koji se dobije nakon recikliranja obično ima lošija svojstva u usporedbi s originalnim materijalom.

Postupci recikliranja zaštićene su patentima, slike 10 i 11 [10].

Kemijsko/toplinski postupci recikliranja

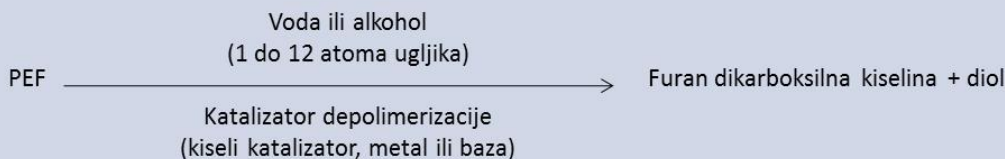
Patent WO2015056377 tvrtke IBM

WO2015056377 by IBM



Patent WO9073886 tvrtke Furanix

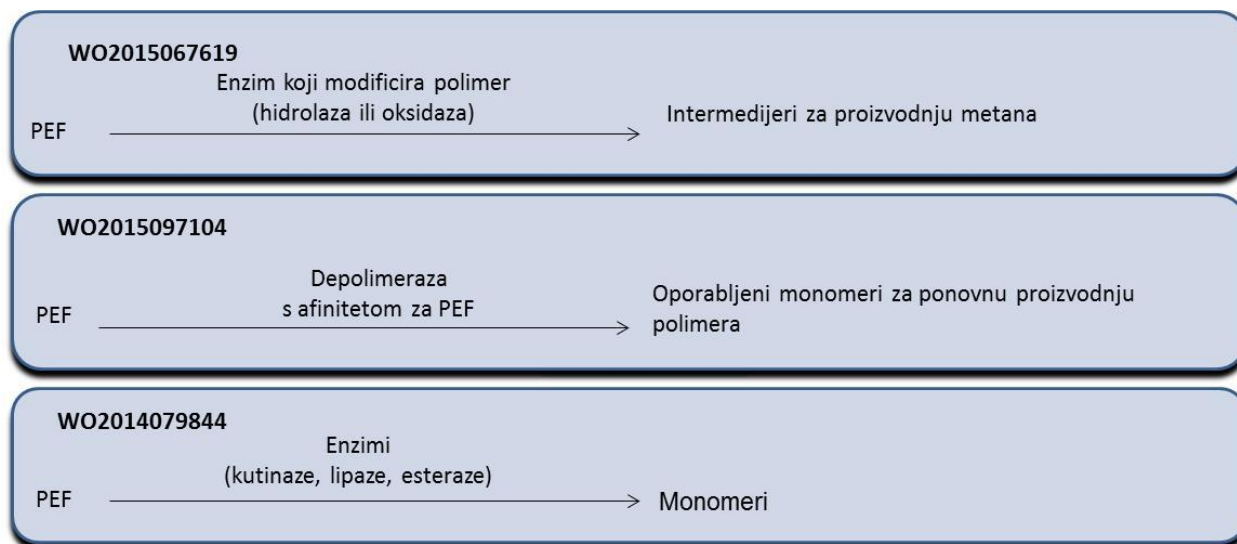
US9073886 by Furanix (Avantium)



Slika 10. Postupci kemijskog i toplinskog recikliranja PEF do različitih produkata

Enzimske tehnologije recikliranja

Tvrtka Carbios napravila je veliki iskorak u području ovih tehnologija i nositelj je triju patenata, slika 11. U rujnu 2015. godine u Carbiosu su započeli s proizvodnjom biorazgradive plastike u pilot postrojenju u Saint-Beauzireu, Francuska, kapaciteta 40 kg/h, koja se bazira isključivo na enzimskom postupku recikliranja.



Slika 11. Enzimski postupci recikliranja omogućuju prevođenje PEF u različite produkte

3. ZAKLJUČAK

Poli(etilen-furanoat) (PEF) je materijal koji tek ulazi na tržište s odličnim prognozama. Riječ je o biorazgradivom polimeru koji se u cijelosti dobiva iz obnovljivih sirovina, a zahvaljujući cijelom nizu dobrih svojstava ima dobre izgleda za raznovrsnu primjenu. Možda najveći potencijal ima kao vrlo kvalitetna zamjena za široko korišteni PET zbog boljih barijernih, mehaničkih i toplinskih svojstava. Sve su to razlozi zašto su se u razvoj tog materijala uključile neke od najvećih svjetskih tvrtki koje proizvode ambalažu, higijenske potrepštine, od specifičnih proizvoda tiskarske i filmske industrije, pa sve do proizvođača gaziranih pića te manjih tvrtki koje razvijaju tehnološke procese dobivanja i recikliranja PEF. Veliki poticaj za dosadašnji i budući razvoj ovog materijala bila je njegova prednost pred drugom plastikom dobivenom iz neobnovljivih izvora da značajnije smanjuje utjecaj na okoliš. Kod njegove proizvodnje smanjuje se emisija ugljikovog dioksida za 50-60 % u usporedbi s proizvodnjom PET. PEF se u potpunosti uklapa u strategiju Europa 2020 za promicanje bioekonomije, koja podržava primjenu proizvoda biosnove i smanjenje njihovog oporezivanja u zemljama članicama. Kao posljedica prethodno navedenih činjenica, PEF je odobren za uporabu kao ambalažni materijal za hranu i piće od strane Europske agencije za sigurnost hrane te je Europska komisija certificirala PEF kao materijal odobren za ambalažu hrane i pića od kraja 2015. godine. Procedure u smjeru odobravanja PEF provode se i u brojnim drugim razvijenim zemljama: Odbor za ambalažu u Australiji, Američka agencija za hranu i lijekove (FDA), koja je to učinila u skladu Nacionalnim programom bioekonomije. Očekuje se i uklapanje PEF u posljednji kineski petogodišnji plan, čiji cilj je smanjenje emisija ugljikovog dioksida i unapređenje kemijske proizvodnje s naglaskom na obnovljive izvore.

4. LITERATURA

- [1] http://www.fpintl.com/wp_biodegradable_plastics.aspx (pristupljeno u ožujku 2016.)
- [2] <http://bio-based.eu/download/?did=32875&file=0> (pristupljeno u veljači 2016.)
- [3] <http://www.natureworksllc.com/News-and-Events/Press-Releases/2005/2-1-05-NatureWorks-LLC-is-New-Name> (pristupljeno u ožujku 2016.)
- [4] FDCA, a versatile building block for (PEF) polyesters and polyamides, by Ed de Jong, presented at 2nd Biobased Performance Materials Conference, Wageningen (Netherlands), June 21, 2012 (pristupljeno u listopadu 2015.)
- [5] <http://polymerinnovationblog.com/polyethylene-furanoate-pef-100-biobased-polymer-to-compete-with-pet/> (pristupljeno u ožujku 2016.)

- [6] YXY Building Blocks: Biorefinery Approach towards Fuels and Plastic Applications by Ed de Jong, presented at World Biofuels Markets, Biorefinery Platforms, Rotterdam, The Netherlands, March 24, 2011 (pristupljeno u listopadu 2015.)
- [7] Biomass conversion into YXY (furan) building blocks for polyester application by Ed de Jong, presented at Advanced Biofuels in a Biorefiner Approach, Copenhagen, Denmark, February 29, 2012 (pristupljeno u listopadu 2015.)
- [8] http://www.enf2015.eu/wp-content/uploads/2015/06/PlenaryII_PEF_a_100_bio-based_polyester_Gert-JanGruter_11062015_final.pdf (pristupljeno u ožujku 2016.)
- [9] https://www.academia.edu/6389964/Print-Final_Report_PET_PEF (pristupljeno u ožujku 2016.)
- [10] https://www.google.hr/#q=iiprd_study_pef.pptx (pristupljeno u ožujku 2016.)
- [11] <http://www.slideshare.net/csdbdv/squaretable-chemical-industry-new-customer-realities-capturing-added-value-from-sustainability> (pristupljeno u travnju 2016.)
- [12] <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyethylene-furanoate-pef-market> (pristupljeno u travnju 2016.)

D

Dolar, Davor, 23

F

Foglar, Lucija, 67

G

Grancarić, Ana Marija, 1

H

Hajdari Gretić, Zana, 8

J

Jerković, Ivona, 1

Jovičić, Mirna, 104

K

Končar, Vladan, 1

Košutić, Krešimir, 23

Kožuh, Stjepan, 79

Kraljić Roković, Marijana, 79, 96

L

Leskovac, Mirela, 55, 67

Lovinčić, Vedrana, 8

Lučić Blagojević, Sanja, 30, 43

LJ

Ljubek, Gabrijela, 79

M

Macan, Jelena, 88

Mandić, Zoran, 96

Mužina, Katarina, 55

P

Paljar, Klaudia, 88

Perić Ivanagić, Jelena, 79

Pintarić, Lela, 104

Pustak, Anđela, 30

R

Racar, Marko, 23

Rezić, Iva, 104

S

Sačer, Denis, 96

Schlosser, Dina, 43

Somogyi Škoc, Maja, 104

Spajić, Ivan, 96

Stančić, Nina, 30

Stanojević, Matea, 67

Š

Šantolić, Mario, 30, 43

Šperhar, Ana, 23

T

Tarbuk, Anita, 67

Tepeš, Ivana, 115

V

Vidović, Elvira, 115

Vrsaljko, Domagoj, 8

Vrsalović Presečki, Ana, 104

Vujnović, Mirna, 55



IZDAVAČ | *Published by:*

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
2017.