Ispitivanje korozije legure CuAlNi u 0,5 mol dm-3 H2SO4 otopini

Terzić, Lana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:152782

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

RAZGRADNJA POLI(L-LAKTIDA) U TLIMA I EKSTRAKTIMA TLA U LABORATORIJSKIM UVJETIMA

ZAVRŠNI RAD

LANA TERZIĆ

Matični broj: 809

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

RAZGRADNJA POLI(L-LAKTIDA) U TLIMA I EKSTRAKTIMA TLA U LABORATORIJSKIM UVJETIMA

ZAVRŠNI RAD

LANA TERZIĆ

Matični broj: 809

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGINEERING

DEGRADATION OF POLY(L-LACTIDE) IN SOIL AND SOIL EXTRACTS IN LABORATORY CONDITIONS

BACHELOR THESIS

LANA TERZIĆ

Parent number: 809

Split, September 2017

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko–tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada prihvaćena je 30. studenog 2016. na 21. sjednici Fakultetskog vijeća

Mentor: prof. dr. sc. Branka Andričić

Pomoć pri izradbi: Irena Krešić, dipl. inž.

RAZGRADNJA POLI(L-LAKTIDA) U TLIMA I EKSTRAKTIMA TLA U LABORATORIJSKIM UVJETIMA

Lana Terzić, 809

Sažetak:

Općenito, poli(L-laktid) se smatra biorazgradljivim i kompostabilnim polimerom. Vrijeme biorazgradnje ovisi o uvjetima u tlu: temperaturi, vlažnosti, pH te prisustvu mikroorganizama. U ovom radu istraživana je biorazgradnja PLLA u tri različita tipa zemlje za uzgoj biljaka i ekstraktima tih zemalja. Istraživanje je trajalo 87 dana. PLLA se u zemlji i ekstraktima zemlje nije razgradio, jer nije došlo do gubitka mase. Naprotiv, došlo je pretežito do porasta mase uzorka, pogotovo uzorka koji je stajao u vrtnoj zemlji. Porast mase vjerojatno je rezultat apsorpcije vlage i čestica zemlje na uzorcima, koje nije bilo moguće ukloniti. DSC analiza pokazuje da nije došlo do promjene staklišta i tališta PLLA tijekom stajanja uzorka u zemlji odnosno ekstraktima zemlje. Stupanj kristalnosti ukazuje da je PLLA pretežito amorfan te kristalizira tijekom stajanja i zagrijavanja (hladna kristalizacija).

Ključne riječi: biorazgradnja, PLLA, DSC analiza

Rad sadrži: 36 stranice, 25 slika, 7 tablica, 21 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv.prof.dr.sc. Miroslav Labor - predsjednik
2. Dr.sc. Miće Jakić - član
3. Prof.dr.sc. Branka Andričić – mentor

Datum obrane: 25. rujna 2017.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Study: Undergraduate study of Chemical Technology, orientation Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved on November 30, 2016 on Faculty Council session no. 21

Mentor: Branka Andričić, PhD, Full proffesor

Technical assistance: Irena Krešić, dipl.ing.

DEGRADATION OF POLY(L-LACTIDE) IN SOIL AND SOIL EXTRACTS IN LABORATORY CONDITIONS

Lana Terzić, 809

Abstract:

Poli(L-lactide) is generally considered as biodegradable and compostable polymer. The time of biodegradation depends on conditions in the soil: temperature, humidity, pH as well as the presence of microorganisms. In this work PLLA biodegradation in three types of soil for plant breeding as well as their extracts has been researched. The research was performed through for 87 days. PLLA didn't degrade neither in the soil nor in the extracts of soil because the loss of mass didn't occur. On the contrary, mostly the increase of mass of the sample occurred, especially with the sample which was placed in garden soil. The increase of mass is probably the result of moisture absorption and soil particles on the samples which couldn't be removed. DSC analysis shows that there was no change in glass transition temperature and melting temperature of PLLA exposed to the soil or the extracts of the soil. The degree of crystallinity shows that PLLA is mostly amorphous and that it crystallizes during storage or on heating (cold crystallization).

Keywords: biodegradation, PLLA, DSC analysis

Thesis contains: 36 pages, 25 figures, 7 tables, 21 references

Original language: Croatian

Defence committee:

1. Miroslav Labor - PhD, associate prof. — chair person
2. Miće Jakić - PhD — member
3. Branka Andričić - PhD, full prof. — supervisor

Defence date: 25. September 2017.

Printed and eletronic (pdf format) version of thesis is deposited in library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Branke Andričić, u razdoblju od veljače do lipnja 2017. godine

U prvom redu zahvaljujem prof. dr. sc. Branki Andričić na zalaganju, stručnoj pomoći i strpljenju prilikom izrade diplomskog rada. Zahvaljujem se i djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju koji su mi prilikom izrade praktičnog dijela bili od velike pomoći.

Od srca zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi tijekom studiranja bili velika potpora.

ZADATAK:

1**.** Pratiti promjenu mase poli(L-laktida) tijekom 3 mjeseca u tlu i ekstraktima tla

2. Tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) odrediti staklište, talište i kristalizaciju poli(L-laktida) prije i nakon razgradnje u tlu i ekstraktima tla

SAŽETAK

Općenito, poli(L-laktid) se smatra biorazgradljivim i kompostabilnim polimerom. Vrijeme biorazgradnje ovisi o uvjetima u tlu: temperaturi, vlažnosti, pH te prisustvu mikroorganizama. U ovom radu istraživana je biorazgradnja PLLA u tri različita tipa zemlje za uzgoj biljaka i ekstraktima tih zemalja. Istraživanje je trajalo 87 dana. PLLA se u zemlji i ekstraktima zemlje nije razgradio, jer nije došlo do gubitka mase. Naprotiv, došlo je pretežito do porasta mase uzorka, pogotovo uzorka koji je stajao u vrtnoj zemlji. Porast mase vjerojatno je rezultat apsorpcije vlage i čestica zemlje na uzorcima, koje nije bilo moguće ukloniti. DSC analiza pokazuje da nije došlo do promjene staklišta i tališta PLLA tijekom stajanja uzorka u zemlji odnosno ekstraktima zemlje. Stupanj kristalnosti ukazuje da je PLLA pretežito amorfan te kristalizira tijekom stajanja i zagrijavanja (hladna kristalizacija).

KLJUČNE RIJEČI: biorazgradnja, PLLA, DSC analiza

SUMMARY

Poli(L-lactide) is generally considered as biodegradable and compostable polymer. The time of biodegradation depends on conditions in the soil: temperature, humidity, pH as well as the presence of microorganisms. In this work PLLA biodegradation in three types of soil for plant breeding as well as their extracts has been researched. The research was performed through for 87 days. PLLA didn't degrade neither in the soil nor in the extracts of soil because the loss of mass didn't occur. On the contrary, mostly the increase of mass of the sample occurred, especially with the sample which was placed in garden soil. The increase of mass is probably the result of moisture absorption and soil particles on the samples which couldn't be removed. DSC analysis shows that there was no change in glass transition temperature and melting temperature of PLLA exposed to the soil or the extracts of the soil. The degree of crystallinity shows that PLLA is mostly amorphous and that it crystallizes during storage or on heating (cold crystallization).

KEYWORDS: biodegradation, PLLA, DSC analysis

SADRŽAJ

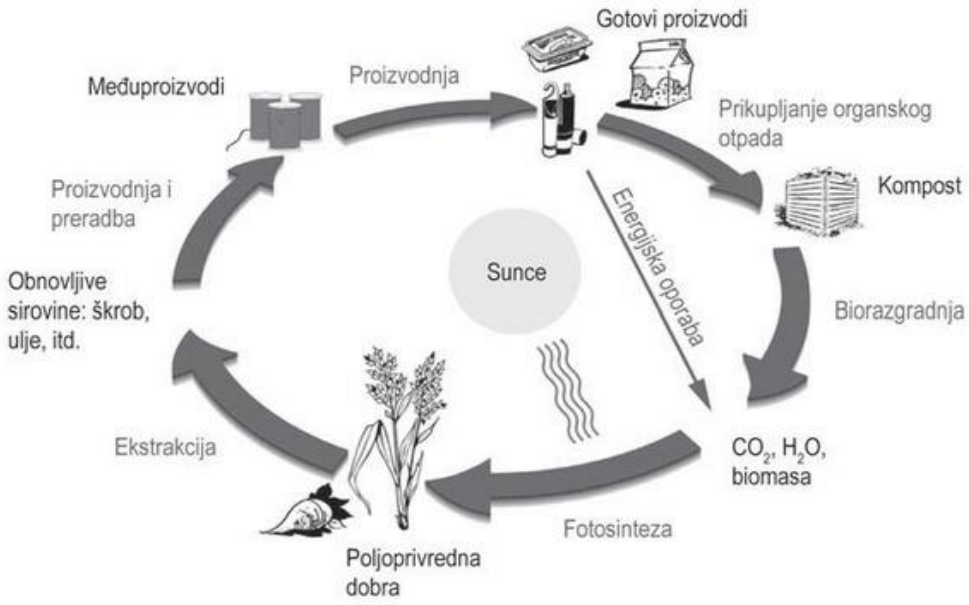
UVOD....1
1. OPĆI DIO....3
1.1. BIORAZGRADLJIVI POLIMERI....3
1.2. BIORAZGRADNJA POLIMERA....4
1.2.1. MEHANIZAM BIORAZGRADNJE POLIMERA....6
1.3. POLILAKTID....8
1.3.1. PRIMJENA POLILAKTIDA....11
2. EKSPERIMENTALNI DIO....13
2.1. MATERIJAL....14
2.2. PRIPRAVA UZORKA PLLA....14
2.3. PRIPRAVA EKSTRAKTA ZEMLJE....16
2.4. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)....17
2.4.1. PRINCIP ODREĐIVANJA STAKLIŠTA, TALIŠTA I KRISTALIŠTA DIFERENCIJALNOM PRETRAŽNOM KALORIMETRIJOM....18
2.4.2. ODREĐIVANJE STAKLIŠTA, TALIŠTA I KRISTALIŠTA DSC METODOM....22
3. REZULTATI....23
3.1. ODREĐIVANJE PROSJEČNOG GUBITKA MASE....23
3.2. REZULTATI DSC ANALIZE....26
4. RASPRAVA....32
5. ZAKLJUČAK....34
6. LITERATURA....35

UVOD

Polimerni materijali imaju veliku važnost u suvremenom svijetu zbog svoje primjene u svim područjima ljudske djelatnosti, a sve se više koriste i kao zamjena za neke uobičajene materijale (metale, drvo, keramiku i staklo). Međutim, predstavljaju veliki problem za okoliš iako tijekom same proizvodnje, transporta i primjene troše malo energije. Najveći dio današnjih polimernih materijala nije biorazgradljiv te se nagomilava u okolišu, pa se uz kisele kiše, globalno zatopljenje, nestanak biljnih i životinjskih vrsta, plodnog tla i ozonskog omotača smatraju jednim od najvećih ekoloških problema današnjice. Da bi spriječili taj problem vrlo je važno samo gospodarenje otpadom, a to znači izbjegavanje ili smanjenje nastajanja otpada te ponovnu upotrebu npr. recikliranjem. Odlaganje otpada spada u najnepovoljnije rješenje. Onečišćenje otpadnom plastikom trenutno je manji problem u razvijenim zemljama koje su razvile učinkovite sustave gospodarenja otpadom. Danas najviše otpadne plastike u okolišu ima u zemljama čije je gospodarstvo u naglom razvoju (Indija, Kina) te nerazvijene zemlje, odnosno zemlje koje nisu razvile sustav gospodarenja otpadom.

Općenito, plastična ambalaža koja se koristi za pakiranje različitih proizvoda treba se proizvesti uz što manje gubitaka osnovnih resursa, a nakon završenog životnog vijeka treba se provesti njezina oporaba. Zbrinjavanje polimernih materijala nakon uporabe predstavlja veliki problem o kojem se treba razmisliti već pri njihovoj preradi. Najvažniji tehnološki pomak s ekološke točke gledišta učinjen je uvođenjem biorazgradljivih polimera kao materijala široke potrošnje.[1-3] Životni ciklus proizvoda napravljenog iz biorazgradljivog polimera prikazan je na slici 1.

Također, tijekom posljednja dva desetljeća polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora privlače sve veću pažnju, uglavnom zbog dva razloga: prvo zbog brige o okolišu, a drugo zbog spoznaje da su izvori nafte ograničeni.



Slika 1. Životni ciklus proizvoda od biorazgradljive plastike[4]

Vrijeme biorazgradnje u tlu ovisi o samoj molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi polimera te o vlažnosti, pH, temperaturi okoliša. U ovom radu istraživan je utjecaj tla i ekstrakta tla na razgradnju poli(L-laktida) tijekom 3 mjeseca. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije određene su toplinske karakteristike danog polimera prije i nakon razgradnje.

1. OPĆI DIO

1.1. BIORAZGRADLJIVI POLIMERI

Biorazgradljivi polimeri predstavljaju skupinu relativno novih materijala s potencijalno širokom primjenom. U novije vrijeme sintetiziran je veliki broj različitih biorazgradljivih polimera i to upravo zbog identifikacije različitih mikroorganizama i enzima koji su sposobni provesti proces razgradnje takvog polimernog materijala. Biorazgradljivi polimeri koriste se kao nosači u inženjerstvu tkiva, za fiksiranje koštanih fraktura, za izradu konaca koji se koriste pri šivanju u medicini, za ambalažne materijale u prehrambenoj industriji i poljoprivredi, itd.[1] Ovakvi polimeri poznati su već tri desetljeća, no tek posljednjih godina njihova proizvodnja je dosegla komercijalnu razinu. Mogućnost uporabe biorazgradljivih polimernih materijala dobiva sve više na važnosti, a proizvode se različitim kemijskim i biokemijskim procesima.

Biorazgradljivi polimeri mogu se podijeliti s obzirom na kemijski sastav, podrijetlo i način dobivanja, metodu prerade, ekonomsku važnosti, primjenu itd. S obzirom na podrijetlo razlikuju se dvije skupine komercijalno važnih biorazgradljivih polimera. Prva skupina obuhvaća polimerne materijale koji se dobivaju iz prirodnih izvora (biljaka, životinja, mikroorganizama) i nazivaju se biopolimerima. To su polimeri na osnovi škroba, celuloze, alginata, keratina, fibroina te polihidroksialkanoata (PHA) i dr. U drugu skupinu ubrajaju se sintetički dobiveni polimeri, uglavnom poliesteri, koji su podložni biorazgradnji. Dobivaju se iz nafte ili iz monomera podrijetlom iz obnovljivih izvora. To su poli(etilen glikol), poli(ε-kaprolakton) i polilaktidi.[5]

Pregled biorazgradljivih polimera s obzirom na podrijetlo odnosno način dobivanja prikazan je tablicom 1.

Tablica 1. Prikaz biorazgradljivih polimera[6]

Iz obnovljivih izvora (biopolimeri)	Dobiveni bakterijskom sintezom	Iz petrokemikalija	Iz monomera podrijetlom iz obnovljivih izvora
Celuloza	Poli(hidroksi alkanoati)	Poli(etilen glikol)	Poli(laktidi)
Škrob	Celuloza	Poli(etilen oksid)	
Alginati	Dekstran	Poli(ε-kaprolakton)	
Kolagen	Skleroglukan	Poli(vinil-alkohol)	
Keratin	Pululan	Poli(butilen adipat-ko-tereftalat)	
Fibroin	Ksantan		

1.2. BIORAZGRADNJA POLIMERA

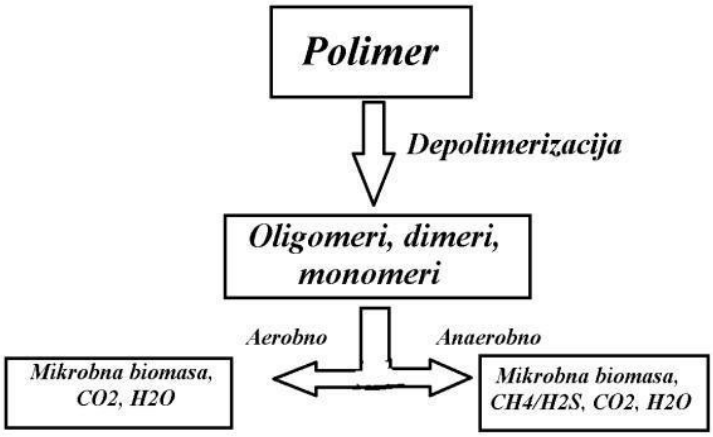
Biorazgradnja je prirodan proces u kojem se organske tvari u okolišu pretvaraju u jednostavnije spojeve, mineralizirane i preraspodjeljene kroz elementarne cikluse kao što su kružni ciklus ugljika, dušika i sumpora u prirodi. Biorazgradnja se jedino može odvijati u biosferi, a mikroorganizmi igraju glavnu ulogu u procesu biorazgradnje. Jedna od definicija biorazgradnje polimera jest da je to proces u kojem bakterije, gljivice, kvasci te njihovi enzimi konzumiraju polimer kao izvor hrane te tako provode proces razgradnje. Tijekom biorazgradnje dolazi do razgradnje polimera i pogoršanja njegovih mehaničkih svojstava. Smatra se da prvo dolazi do razgradnje u amorfnim fazama polimera.[7] Proces biorazgradnje polimera shematski je prikazan na slici 2.

Tijekom aerobne biorazgradnje polimer se razgrađuje uz pomoć mikroorganizama u prisustvu zraka odnosno kisika. Konačni produkt razgradnje je kompost koji se sastoji od minerala i kompleksnih organskih tvari. Sumirano se proces može prikazati:

$$\text{Polimer} + O_2 \rightarrow CO_2 + \text{biomasa} + \text{ostatak.}$$

Bez prisutnosti kisika, a uz pomoć anaerobnih mikroorganizama uz djelovanje vlage odvija se anaerobna biorazgradnja. Koristan nusprodukt koji nastaje tijekom ovog tipa razgradnje je metan koji se može koristit kao izvor energije:

$$\text{Polimer} \rightarrow CO_2 + CH_4 + H_2O + \text{biomasa} + \text{ostatak}.$$



Slika 2. Shema razgradnje polimera pod aerobnim i anaerobnim uvjetima.[2]

Proces u kojem se biorazgradljivi materijali ili biomasa pretvaraju u plin (ugljikov dioksid, metan i dušikove spojeve), vodu, minerale i ostatke biomase naziva se mineralizacija. Mineralizacija je potpuna kada se sav biorazgradljivi materijal i biomasa potroše, a sav ugljik pretvori u ugljikov dioksid.[2]

Biorazgradljivi materijali u uobičajenom okolišu u koji se materijal odlaže imaju dokazanu sposobnost razgradnje unutar jedne godine, putem prirodnog biološkog procesa, u netoksični ugljik u tlu, vodu ili ugljikov dioksid. Najvažniji čimbenik koji utječe na biorazgradnju polimernih materijala je kemijska struktura polimernog materijala koja je odgovorna za stabilnost funkcionalnih skupina, reaktivnost, hidrofilnost i sposobnost bubrenja. Ostali važni čimbenici su mehanička kao i fizikalna svojstva polimera kao što su molekulska masa, elastičnost, čvrstoća, itd.[2]

1.2.1. MEHANIZAM BIORAZGRADNJE POLIMERA

U postupku razgradnje prvi proces je fragmentacija, gdje se materijal pod utjecajem živih ili neživih čimbenika mehanički razgrađuje. Produkti razgradnje se u sljedećoj fazi mineraliziraju djelovanjem mikroorganizama. Druga faza je nužna da bi se uopće moglo govoriti o biorazgradnji, jer tek u toj fazi dolazi do pretvorbe djelomično razgrađenih polimernih fragmenata u konačne produkte, tj:

Biorazgradnja = fragmentacija + mineralizacija.[3]

Proces biorazgradnje nije moguće jednoznačno opisati zbog kombinacije različitih struktura polimera te velikog broja enzima koje proizvode mikroorganizmi. Općenito, reakcije tijekom biorazgradnje mogu se podijeliti na one kod kojih dolazi do oksidacije i one kod kojih se odvija hidroliza vode. Reakcije se mogu odvijati istovremeno ili prate jedna drugu. Na makroskopskoj razini razgradnja predstavlja mijenjanje i slabljenje ključnih svojstava materijala, a te su promjene prije svega posljedica skraćivanja samog polimernog lanca, koji određuje svojstva polimera. Skraćivanje polimernih lanaca najviše se očituje u pogoršanju mehaničkih svojstava. Svako smanjenje duljine lanca rezultira sniženjem rastezne čvrstoće što je razlog preranom kidanju materijala.

Promjena svojstava u uvjetima okoliša često se naziva "starenje" (*engl. ageing*). U konačnom proizvodu takva promjena treba se spriječiti ili odgoditi. Međutim, razgradnja može biti korisna za recikliranje / ponovnu uporabu polimernog otpada kako bi se spriječilo ili smanjilo zagađenje okoliša.[8]

Kako je važan način na koji se materijal proizvodi, također je važan i način na koji se materijal razgrađuje. Općenito, kod razgradnje polimernih materijala vrijedi da se oni mogu razgraditi djelovanjem mikroba, svjetlosnom razgradnjom ili kemijskom razgradnjom. Sve tri metode uključene su kod biorazgradnje, a krajnji produkti razgradnje su stabilni i nalaze se u prirodi.

Mnogi biorazgradljivi polimeri su osmišljeni kako bi se mogli odložiti na odlagalište otpada, kompost ili tlo. Materijali će se razgraditi pod uvjetom da su prisutni potrebni mikroorganizmi. Normalne bakterije tla i voda općenito su ono što je potrebno za razgradnju. Polimeri na osnovi prirodnih ili uzgojenih materijala (kao što su škrob ili celuloza) su podložni razgradnji mikroorganizmima. Materijal se može ili ne mora razgraditi znatno brže pod aerobnim uvjetima, što ovisi o vrsti polimera i o prisutnim mikroorganizmima.[9]

U slučaju materijala kod kojih se škrob koristi kao aditiv za konvencionalnu plastičnu matricu, polimerni materijal u kontaktu s tlom i/ili vodom napast će mikrobi. Mikrobi probavljaju škrob, ostavljajući iza sebe pore, tj. spužvastu strukturu s velikom međupovršinom i niskom strukturnom čvrstoćom. Kad se škrob potroši, počinje se razgrađivati polimerna matrica enzimskom katalizom. Svaka reakcija rezultira cijepanjem molekule, polaganim smanjivanjem mase matrice sve dok se sav materijal ne razgradi.[9]

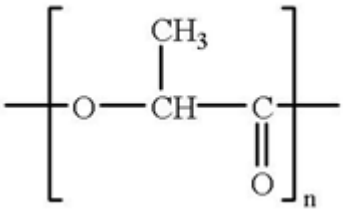
Drugi pristup mikrobnoj razgradnji polimera uključuje rast mikroorganizama posebno namijenjenih za razgradnju polimernog materijala. To je znatno brži proces koji je u konačnici i skuplji i ne vodi uporabi polimera kao sirovina u obnovljivim izvorima. Navedeni mikroorganizmi su ciljano dizajnirani za razgradnju plastike koja se dobiva iz nafte. Iako ta metoda smanjuje volumen otpada, ne pomaže u očuvanju neobnovljivih izvora.

Fotorazgradljivi polimeri podliježu razgradnji pod utjecajem sunčeve svjetlosti. U mnogim slučajevima, polimeri se razgrađuju fotokemijski i na manje segmente. Da bi se postigla prava biorazgradnja mora doći do mikrobne razgradnje. Predloženi pristup za daljnji razvoj fotorazgradljivih polimera uključuje uvođenje dodataka koji ubrzavaju fotokemijske reakcije (npr. benzofenon) čime se modificira sastav polimera koji uključuju više UV apsorbirajućih skupina (npr. karbonilnih) i sintezu novih polimera sa skupinama osjetljivim na djelovanje svjetlosti. Biopolimeri koji podliježu mikrobnoj i foto razgradnji nalaze primjenu kao jednokratni malčevi i pokrovi protiv smrzavanja tla. Neki biorazgradljiivi materijali mogu se otopiti kada se izlože pojedinim vodenim otopinama. Slično kao kod foto-razgradljivih plastika, potpuna biorazgradnja vodene otopine

događa se kasnije, pomoću mikroba. Odgovarajući mikroorganizmi često se nalaze u postrojenjima za pročišćavanje voda. Biorazgradljivi polimerni materijali koji se razgrađuju nakon stajanja u vodenoj otopini poželjni su za zbrinjavanje i prijevoz opasnog biološkog i medicinskog otpada.[9]

1.3. POLILAKTID

Polilaktid ili poli(laktidna kiselina) (PLA) je alifatski poliester, biorazgradljivi termoplastični polimer proizveden polimerizacijom proizvoda nastalog iz mliječne kiseline, slika 3. U zadnjih nekoliko desetljeća intenzivno se istražuje kako bi zamijenio klasične polimere dobivene iz fosilnih goriva, s jednakim ili boljim kemijskim, mehaničkim i biološkim svojstvima. Dobra mehanička i fizikalna svojstva učinila su PLA dobrim kandidatom za primjenu u medicini te za izradu ambalaže (boca, spremnika). Budući da se ubraja u skupinu poliestera, dakle biorazgradljivu plastiku koja ima potencijalno hidrolizirajuće veze, PLA može konkurirati petrokemijski dobivenim polimerima. Današnja tehnologija omogućila je da se PLA proizvodi u sve većim količinama.[10]



Slika 3. Kemijska struktura ponavljajuće jedinice poli(laktidne kiseline)

Mliječna kiselina je najjednostavnija hidroksikarboksilna kiselina s asimetričnim atomom ugljika. Mliječna kiselina se može proizvesti anaerobnom fermentacijom supstrata bogatih ugljikom, čistih (glukoze) ili nečistih (škrobne sirovine), pri čemu se koriste mikroorganizmi poput gljivica i bakterija. Spektar sirovina pogodnih za fermentaciju mliječne kiseline uključuje heksoze (monosaharidi, sadrže 6 atoma ugljika, a najznačajniji predstavnik je glukoza) zajedno s velikim brojem različitih šećera, šećerne repe, sirutke, riže, pšenice, krumpira i kukuruza. U budućnosti je za očekivati da će se hidrolizom lignoceluloze (drvena ili zeljasta biomasa podrijetlom od drva, kukuruza ili slame) moći ekonomično proizvesti veće količine glukoze.[11]

PLA je prvi put sintetiziran prije više od 150 godina, no zbog gospodarskih i tehnoloških razloga njegova proizvodnja nije zaživjela. Razvoj PLA za tehničku primjenu započeo je 1994. godine i proizvela ga je tvrtka Cargill. Proizvodnja PLA započela je 2001. godine. S obzirom na veliku potražnju za PLA i druge tvrtke su krenule u proizvodnju tog polimera.[11]

Prvi korak u procesu dobivanja PLA je ekstrakcija šećera i škroba. To se obično postiže mljevenjem biomase primjerice, šećerne trske, repe, mljevenjem kukuruza ili tapioke. U slučaju mljevenja tapioke ili kukuruza škrob se razgrađuje u glukozu uz pomoć enzima ili kiselinskom hidrolizom. Šećerna otopina fermentira uz prisutnost mikroorganizama. Mliječna kiselina se proizvodi od glukoze pod ograničenim dotokom kisika uz pomoć enzima laktat dehidrogenaze prema jednadžbi:

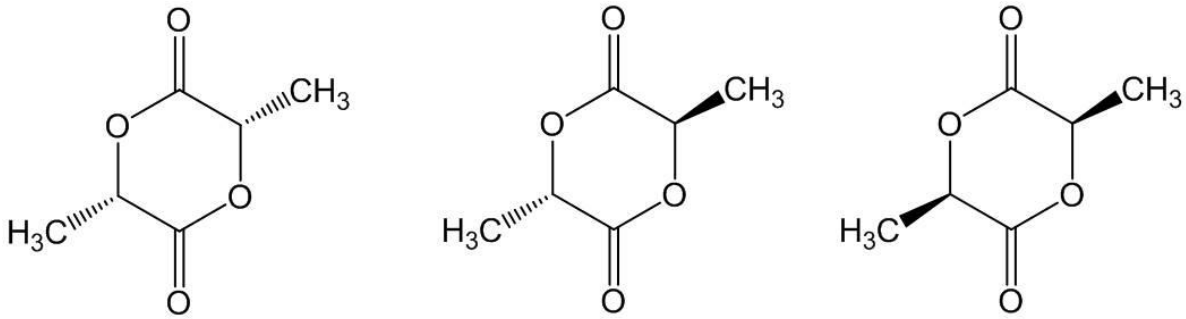
$$\text{Glukoza} + 2\text{ADP} + 2\text{Pa} \rightarrow 2\ \text{Mliječna kiselina} + 2\text{ATP}$$

(glukoza + adenozin di-fosfat + Pa-anorganski fosfat → mliječna kiselina + adenozin tri fosfat)

Budući da većina mikroorganizama ne može podnijeti niske pH uvjete tijekom fermentacije dio mliječne kiseline neutralizira se dodavanjem vapna pri čemu se stvara Ca-laktat. Mliječna kiselina iz laktata dobiva se acidifikacijom. Acidifikacija se provodi dodavanjem sumporne kiseline kalcijevom laktatu kako bi se proizvela slobodna kiselina uz nastajanje velike količine gipsa ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) kao nusproizvoda. Dobivena slobodna kiselina se zatim pročišćava do određenog stupnja potrebnog za kemijsku sintezu. Mliječna kiselina se također može proizvesti i iz petrokemijskih i kemijskih sirovina kao što su acetilen i etilen.

Laktid je ciklički dimer mliječne (laktidne) kiseline koji ima tri enantiomerna oblika prikazana na slici 4: L-laktid sastavljen od dvije L-laktidne jedinice, D-laktid od dvije D-laktidne jedinice i mezo-laktid sastavljen od jedne L- i jedne D-laktidne jedinice. Polilaktidi i polilaktidne kiseline zapravo su isti kemijski produkti koji se međusobno razlikuju po postupku dobivanja.

Polilaktidne kiseline uglavnom se dobivaju polikondenzacijom iz laktidnih kiselina čime nastaju polimeri niske molekulske mase. Reakcijom proizvedena voda mora se neprekidno izvoditi iz reakcijskog sustava, a sama reakcija traje dugo i potrebne su visoke temperature (od 180 do 200 ˚C). Polilaktidi se proizvode polimerizacijom uz otvaranje prstena cikličkog dimera laktidnih kiselina.[12] U ovom postupku proizvodnje potrebna je dimerizacija laktidne kiseline što povisuje cijenu proizvodnje polimera, ali se proizvodnja lakše kontrolira. Polimerizacija se odvija pri nižoj temperaturi (<130˚C) i nastaju polimeri visoke molekulske mase.[13] Katalizatori ovih polimerizacija su organometalni spojevi koji mogu biti: Lewisove kiseline i metalni alkoksidi. Najčešći katalizator za sintezu PLA-a je kositrov(II)-di-(etil-2-heksanon) ($Sn(Oct)_2$). Ovisno o monomeru koji će se upotrijebiti za proizvodnju, PLA može imati različita svojstva. PLA može se prerađivati kao svaki drugi termoplastični polimer ekstruzijom, injekcijskim prešanjem, puhanjem, predenjem vlakana itd.



L-laktid (T_m=95-99˚C) | Mezo-laktid (T_m=53-54˚C) | D-laktid (T_m=95-99˚C)

Slika 4. Struktura i talište L- i D-enantiomernog oblika laktida[14]

Pri sobnoj temperaturi PLA je tvrd i krt polimer sa staklištem u području od 50 do 60 ˚C i talištem u području od 175 do 185 ˚C, ovisno o sadržaju L- i D-laktidne kiseline ili L,L- i D,D-laktida upotrebljenih pri polimerizaciji.[15] Polimer sintetiziran od čistog L,L- i D,D-laktida je kristalan, s visokim udjelom kristalne faze, dok je čisti mezo-laktid amorfan polimer.[12]

1.3.1. PRIMJENA POLILAKTIDA

Primjeri osnovnih PLA proizvoda mogu biti injekcijski prešani proizvodi, dvoosno orijentirani filmovi ili umjetna vlakna. Stoga PLA ima širok spektar primjene, primjenjuje se za pakiranje (čaše, boce, filmovi), tekstil (majice, namještaj), netkani tekstil (pelene), u elektronici i kao pribor za jelo.

Ekstrudiranje je prvi korak u proizvodnji filmova i folija, to je proces u kojem se sirovina (granulat) transformira u foliju. Linije za ekstruziju mogu imati različite konfiguracije pa primjerice mogu proizvesti ravnu foliju, dvostruku ravnu foliju ili presavijenu foliju. Mogu se dodavati razni aditivi, primjerice antistatički aditivi ili usporavala gorenja.

Noviji razvoj PLA i poboljšanje njegove toplinske postojanosti omogućit će proširenje na tržištu. Primjerice, proizvodnja toplinski postojane tkanine koja se može prati pri povišenim temperaturama ili kao čaše za topla pića.

Zbog niskog stakliša PLA (60-70 ˚C) to sada nije moguće. Slika 5 prikazuje primjenu PLA kao ambalaže za hranu i piće.



Slika 5. Primjena PLA

U sektoru elektronike postoji nekoliko uspješnih primjena PLA. Npr. tvrtka Fujitsu proizvodi injekcijski prešane tipke za računala. Proizvode se i kućišta različitih uređaja od PLA mješavina.[11] Tvrtka Hoshino predstavila je USB memoriju model FD-300, kojoj je kućište načinjeno od PLA (slika 6). Biorazgradljivo je te se može razgraditi na ugljični dioksid i vodu uz pomoć mikroorganizama i time ne šteti okolišu. Naravno, prije kompostiranja potrebno je odvojiti metalne dijelove od plastičnih te ih tek tada odložiti u kompostište gdje bi se razgrađivali pod određenim uvjetima temperature i prisutnosti mikroorganizama. Ukoliko bi se ova USB memorija odlagala u nerazvrstani otpad ne bi moglo doći do biološke razgradnje jer se proizvod ne bi nalazio u kontroliranim uvjetima te bi tako svejedno štetio okolišu.

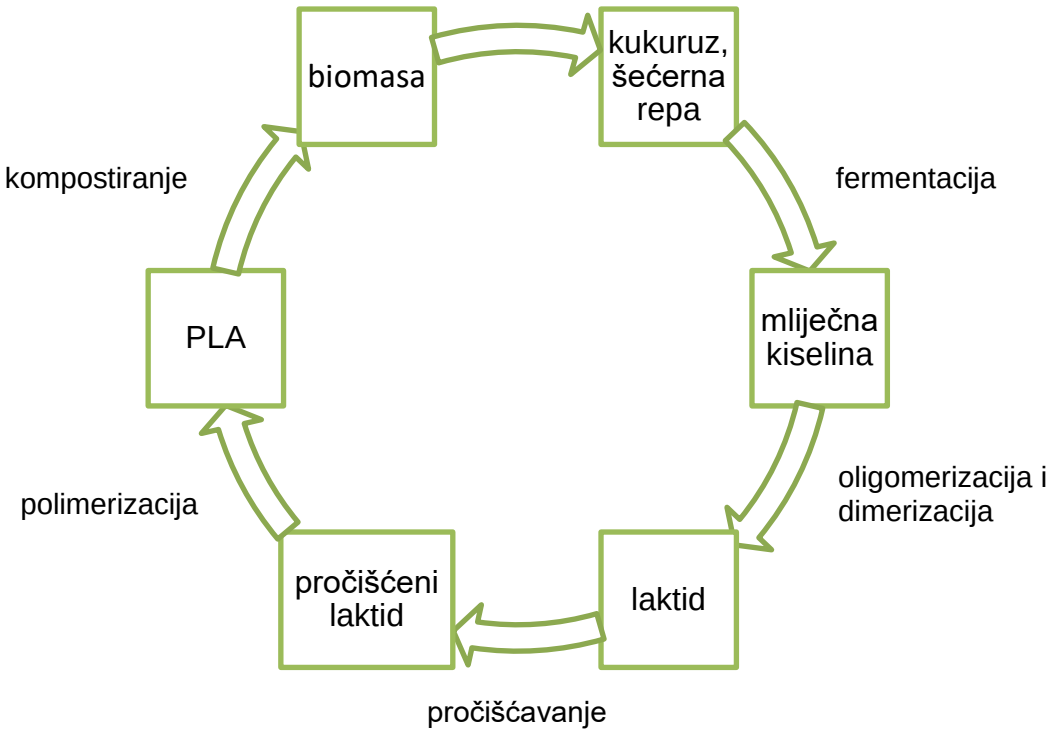


Slika 6. USB memorija s kućištem načinjenim od PLA[16]

Komercijalna primjena PLA razvija se zbog:

- ✓ proizvodnje iz obnovljivih izvora (npr. kukuruz, šećer)
- ✓ mehaničkih svojstava usporedivih sa svojstvima PS
- ✓ razgradljivosti u okolišu i ljudskom organizmu
- ✓ netoksičnosti razgradnih produkata.

PLA se može oporabiti na sve uobičajene načine; dakle može se reciklirati, kemijski oporabiti tako da je glavni mehanizam neenzimatska hidroliza od polilaktida do oligomera i mliječne kiseline. Oporabljuje se i energijski i kompostirajem i razgrađuje u okolišu. Najprihvatljiviji od tih načina je kemijska hidroliza jer ona stvara mliječnu kiselinu od koje se može dobiti PLA. Najneprihvatljivija oporaba za PLA je kompostiranje jer se tako taj materijal nepovratno gubi. Energijskom oporabom se od PLA može dobiti toplinska energija, a od kompostiranja humus što je premala cijena za mogućnosti koje taj materijal ima. Na slici 7 prikazan je životni ciklus PLA.



Slika 7. Životni ciklus PLA

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJAL

Za provedbu istraživanja upotrijebljen je granulat poli(L-laktida), INGEO 3100HP (Nature Works, SAD) te različiti uzorci tla: glisnjak (BAUHAUS), supstrat za cvijeće (INTERSPAR) te vrtna zemlja iz Kaštela.
Također, pripravljen je i ekstrakt navedenih vrsta zemlje.

2.2. PRIPRAVA UZORKA PLLA

Granulat je osušen u sušioniku te ekstrudiran na laboratorijskom ekstruderu Dynisco LME 230 (Qualitest, Kanada), slika 8. Uvjeti ekstrudiranja prikazani su tablicom 2.

Tablica 2. Uvjeti ekstrudiranja

Temperatura / ˚C	175
Broj okretaja pužnog vijka / okr. min^{-1}	60



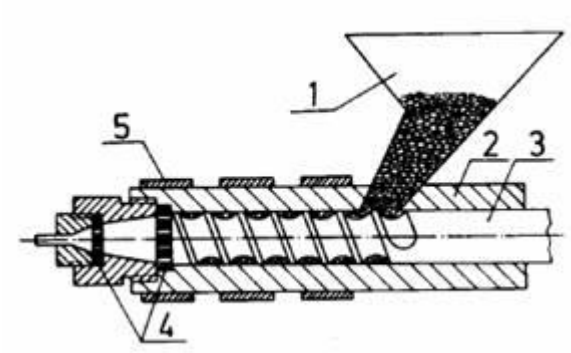
Slika 8. Laboratorijski ekstruder Dynisco LME 230

Na izlazu iz ekstrudera rastaljeni materijal je omotavan oko staklenog štapića u obliku spirale, slika 9.



Slika 9. Ekstrudat polilaktida

Ekstrudiranje je kontinuirani postupak praoblikovanja polimera, a shema ekstrudera prikazana je na slici 10. Masa za preradu se sipa kroz lijevak u cilindar gdje ju zahvaća pužni vijak i uslijed topline se tali te gura prema glavi koja u sebi sadrži sita kroz koja se istiskuje rastaljena masa. Protiskivanjem polimera kroz mlaznicu, istisnuti polimer očvršćuje u ekstrudat.[17]



Slika 10. Shema ekstrudera

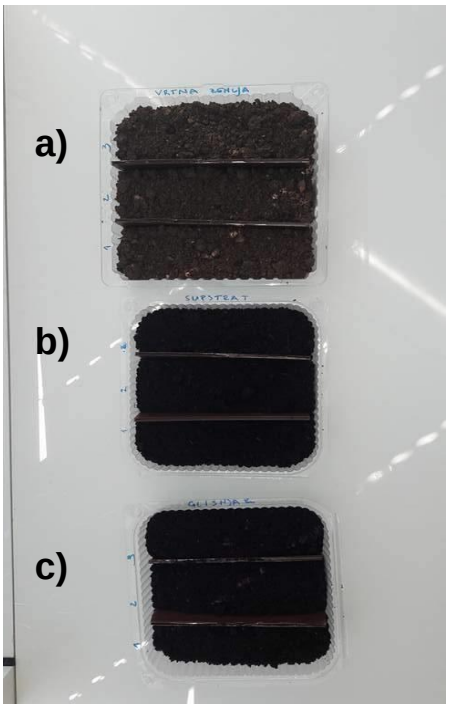
1. lijevak; 2. cilindar; 3. puž; 4. sito; 5. grijač

2.3. PRIPRAVA EKSTRAKTA ZEMLJE

Izvagati 300 g zemlje (vrtne, glisnjaka ili supstrata za cvijeće) u čaši od 1000 mL te dodati 600 mL destilirane vode. Tako pripremljenu smjesu ostaviti sat vremena tijekom kojih je povremeno potrebno miješati. Sadržaj profiltrirati kroz filter papir te odrediti približnu pH vrijednost otopina uporabom indikatorskog papira.

Ispitke PLLA ('spirale') pripremljene pomoću ekstrudera izvagati na analitičkoj vagi (m_0) te ih staviti u plastične posude sa zemljom (slika 11) i pripremljene ekstrakte zemlje (slika 12). Uzorci trebaju biti prekriveni zemljom odnosno kapljevinom. Nakon 15 dana ispitke dobro očistiti i isprati destiliranom vodom, sušiti jedan sat pri 40 ˚C te ohladiti do sobne temperature i ponovno vagati (m_{15}).

Mjerenje vršiti tijekom 60 – 100 dana. Za svaki uzorak na kraju postoje tri mjerenja iz kojih će se izračunati prosječan gubitak mase. Toplinska svojstva ekstrudiranja PLLA prije i nakon stajanja u zemlji odnosno ekstraktima zemlje određena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.



Slika 11. Posude s zemljom:
a) vrtna zemlja b) glisnjak c) supstrat za cvijeće



Slika 12. Ekstrakti zemlje

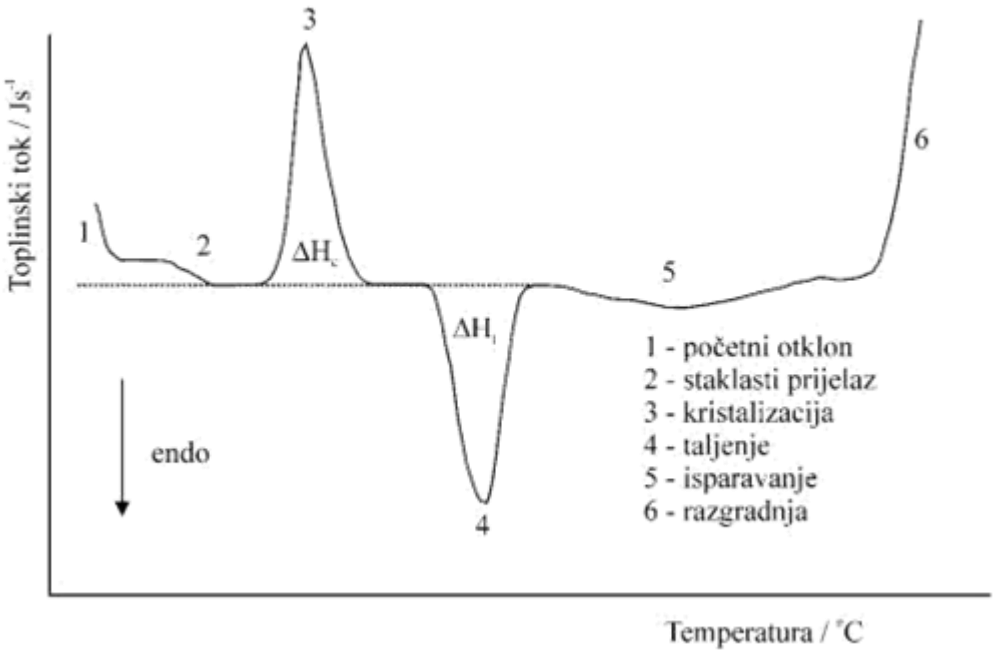
2.4. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) (*engl. Differential Scanning Calorimetry*) je instrumentalna tehnika kod koje se mjeri razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Razlika toplinskog toka nastaje kao posljedica promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala ili topline tijekom transformacija kroz koje materijal prolazi tijekom zagrijavanja/hlađenja u kontroliranoj atmosferi. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javlja se temperaturni prijelaz (npr. taljenje ili kristalizacija). Mjerenje omogućuje kvantitativne i kvalitativne informacije o fizikalnim i kemijskim promjenama koje uključuju endotermne i egzotermne procese ili promjene toplinskog kapaciteta.



Slika 13. DSC 823^{e} (Mettler-Toledo, Švicarska)

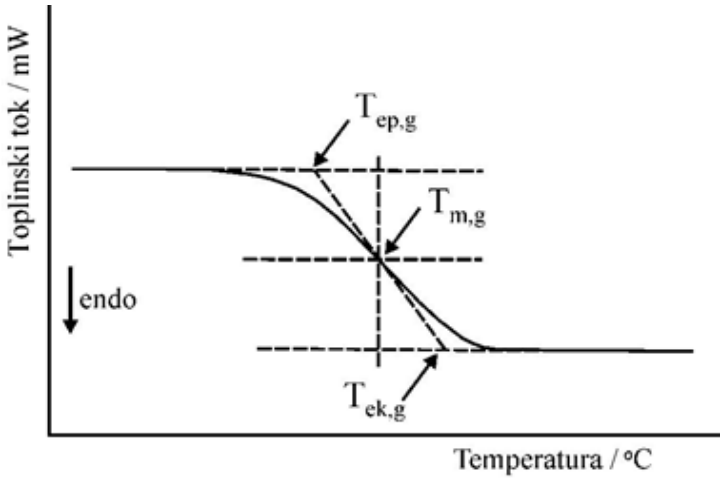
DSC analizom dobije se DSC krivulja iz koje se može odrediti staklište (T_g), talište (T_m), kristalište (T_c), te postotak kristalnosti, toplinu taljenja, specifični toplinski kapacitet, oksidativnu/toplinsku stabilnost, brzinu i stupanj umreživanja, kinetiku reakcije te čistoću uzorka (slika 14).[18]



Slika 14. Zbirna DSC krivulja

2.4.1. PRINCIP ODREĐIVANJA STAKLIŠTA, TALIŠTA I KRISTALIŠTA DIFERENCIJALNOM PRETRAŽNOM KALORIMETRIJOM

Staklište (T_g) je fazni prijelaz drugog reda, u kojem polimer iz staklastog prelazi u visokoelastično stanje. Ispod stakliša materijal je tvrd i krt dok je pri temperaturama iznad stakliša fleksibilan zbog brzih rotacija segmenata u amorfnim područjima. Staklasti prijelaz javlja se u amorfnim područjima plastomera i elastomera, a definira se preko karakterističnih temperatura (slika 15).[18]



Slika 15. Određivanje staklišta iz DSC krivulje

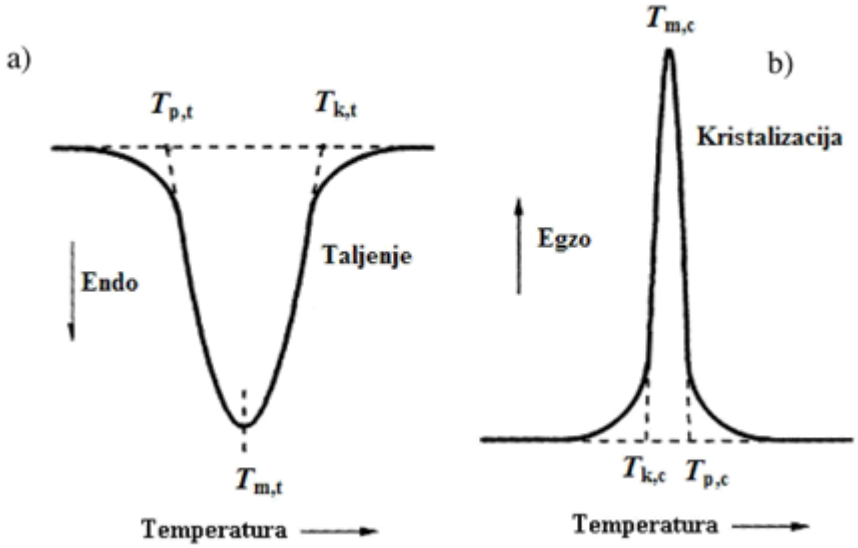
- ✓ $T_{ep,g}$ – ekstrapolirana početna temperatura staklastog prijelaza / ˚C
- ✓ $T_{m,g}$ – temperatura na polovini ukupne promjene toplinskog toka u području staklastog prijelaza / ˚C
- ✓ $T_{ek,g}$ – ekstrapolirana konačna temperatura staklastog prijelaza / ˚C

Staklište odgovara $T_{m,g}$ tj, temperaturi pri kojoj je promjena specifičnog toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednost.

Talište (T_t) je karakteristika kristaličnih polimera, a definira se kao fazni prijelaz prvog reda pri kojem dolazi do porasta entalpije, odnosno do apsorpcije topline. Talište je izotermno svojstvo, tj. temperatura uzorka ne raste tijekom faznog prijelaza. Kod čistih niskomolekulskih tvari talište je oštar prijelaz, dok polimeri imaju šire temperaturno područje taljenja bez oštrog maksimuma.

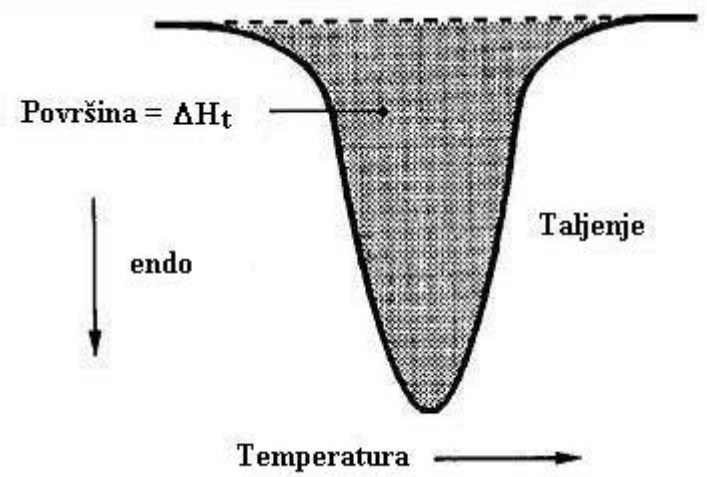
Prema navedenom standardu talište se izražava preko tri temperature (slika 16):

- ✓ $T_{p,t}$ - ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C
- ✓ $T_{m,t}$ - temperatura u minimumu pika taljenja / °C
- ✓ $T_{k,t}$ - ekstrapolirana konačna temperatura taljenja/ °C.



Slika 16. Određivanje tališta (a) i kristališta (b) iz DSC krivulje

Površina ispod endoterme taljenja na DSC krivulji predstavlja toplinu taljenja, ΔH_t (slika 17).

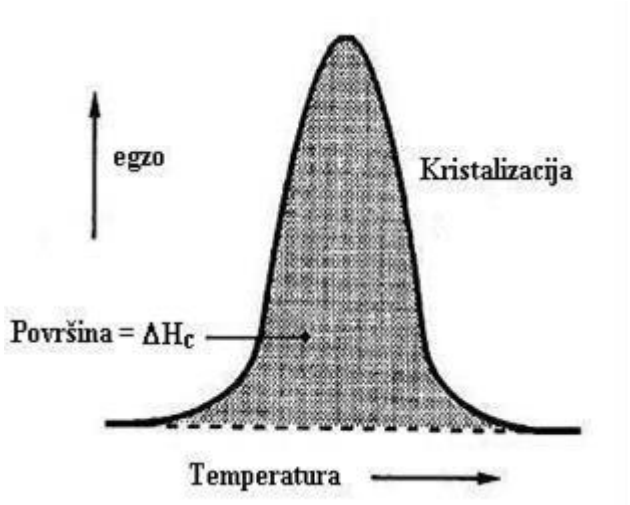


Slika 17. Određivanje topline taljenja iz DSC krivulje

Količina uzorka nema utjecaja na talište, ali ima na temperaturu maksimuma koja se pomiče prema višim vrijednostima povećanjem mase uzorka, te na toplinu taljenja. Stoga se dobivene krivulje u svrhu usporedbe svode na jediničnu masu (1 g) tzv. postupkom normalizacije.
Iz DSC krivulje hlađenja određuje se kristalište, koje se također izražava preko tri temperature (slika 16 b):

- ✓ $T_{p,c}$ - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C
- ✓ $T_{m,c}$ - temperatura u maksimumu pika kristalizacije / °C
- ✓ $T_{k,c}$ - ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C.

Površina ispod egzoterme kristalizacije predstavlja toplinu kristalizacije, ΔH_c (slika 18).



Slika 18. Određivanje topline kristalizacije iz DSC krivulje

Ekstrapolirana početna temperatura prijelaza (taljenja, kristalizacije) je sjecište ekstrapolirane bazne linije i tangente na krivulju u točki infleksije, a odgovara početku prijelaza.

Ekstrapolirana konačna temperatura prijelaza (taljenja, kristalizacije) je sjecište ekstrapolirane bazne linije i tangente na krivulju u točki infleksije, a odgovara završetku prijelaza.[18]

2.4.2. ODREĐIVANJE STAKLIŠTA, TALIŠTA I KRISTALIŠTA DSC METODOM

Mjerenje i obrada provodi se diferencijalnim pretražnim kalorimetrom Mettler Toledo 823 i STAR softwareom.

DSC mjerenja provedena su prema metodi HRN ISO 0-205. Uzorci se prvo zagrijavaju od 25 do 200 °C brzinom 20 °C/min $^{-1}$ (prvo zagrijavanje), zatim su ohlađeni na 0 °C brzinom 20 °C/min $^{-1}$ (hlađenje) i zadržani na toj temperaturi 5 minuta nakon čega su ponovno zagrijani na 205 °C brzinom 20 °C/min $^{-1}$ (drugo zagrijavanje).

Postupak rada:

1. Uključiti računalo, zatim DSC, termostatirati uz konstantan protok plina.
2. Odvagati uzorak u aluminijskoj posudici, poklopiti poklopcem i zatvoriti u presi. Potrebno je prethodno iglicom probušiti aluminijski poklopac.
3. Uzorak staviti u lijevi dio mjernog osjetila (S), a praznu aluminijsku posudicu s poklopcem u desni dio mjernog osjetila (R) kalorimetra (slika 20).
4. Snimanje i obradu podataka provesti pomoću STAR^{e} softwarea.



Slika 19. Mjerno osjetilo FRS 5

3. REZULTATI

3.1. ODREĐIVANJE PROSJEČNOG GUBITKA MASE

Promjena mase PLLA tijekom 87 dana u određenoj vrsti zemlje prikazana je u tablici 3.

Tablica 3. Promjena mase uzorka PLLA u različitim vrstama zemlje

ZNAČAJKE		VRTNA ZEMLJA	GLISNJAK	SUPSTRAT ZA CVIJEĆE
UZORAK	$MASA_{dan}$			
1.	m_0 / g	1,9632	2,4668	1,6002
2.	m_0 / g	2,0776	1,8018	2,3183
3.	m_0 / g	2,2920	2,3965	1,7952
1.	m_{15} / g	1,9751	2,4805	1,6099
2.	m_{15} / g	2,3390	1,8113	2,3308
3.	m_{15} / g	2,3070	2,4109	1,8049
1.	m_{30} / g	1,9747	2,4800	1,6093
2.	m_{30} / g	2,3385	1,8105	2,3300
3.	m_{30} / g	2,3048	2,4095	1,8047
1.	m_{45} / g	2,3069	2,4117	1,8063
2.	m_{45} / g	2,3412	1,8126	2,3322
3.	m_{45} / g	1,9766	2,4822	1,6106
1.	m_{66} / g	2,3062	2,4114	1,8061
2.	m_{66} / g	2,3391	1,8124	2,3320
3.	m_{66} / g	1,9761	2,4820	1,6102
1.	m_{87} / g	2,3059	2,4122	1,8071
2.	m_{87} / g	2,3391	1,8130	2,3330
3.	m_{87} / g	1,9756	2,4830	1,6112

Promjena mase PLLA tijekom 87 dana u određenom ekstraktu zemlje prikazana je u tablici 4.

Tablica 4. Promjena mase uzorka PLLA u različitim ekstraktima zemlje

ZNAČAJKE		**VRTNA ZEMLJA (pH = 7)**	**GLISNJAK (pH = 7)**	**SUPSTRAT ZA CVIJEĆE (pH = 6,5)**
UZORAK	**$MASA_{dan}$**			
1.	m_0 / g	2,3653	2,6110	2,4884
2.	m_0 / g	2,5358	2,3325	2,4582
3.	m_0 / g	2,4509	2,2768	2,4930
1.	m_{15} / g	2,3791	2,6254	2,5025
2.	m_{15} / g	2,5501	2,3456	2,4715
3.	m_{15} / g	2,4649	2,2887	2,5074
1.	m_{30} / g	2,3785	2,6242	2,5011
2.	m_{30} / g	2,5488	2,3451	2,4699
3.	m_{30} / g	2,4637	2,2876	2,5067
1.	m_{45} / g	2,3812	2,6275	2,5044
2.	m_{45} / g	2,5512	2,3472	2,4728
3.	m_{45} / g	2,4664	2,2903	2,5097
1.	m_{66} / g	2,3825	2,6310	2,5047
2.	m_{66} / g	2,5531	2,3491	2,4736
3.	m_{66} / g	2,4673	2,2920	2,5102
1.	m_{87} / g	2,3816	2,6285	2,5054
2.	m_{87} / g	2,5530	2,3484	2,4735
3.	m_{87} / g	2,4676	2,2920	2,5098

Na temelju prikazanih promjena mase za tri istovrsna uzorka PLLA, izračunata je prosječna promjena mase uzorka, Δm_s, prikazana u tablici 5.

Tablica 5. Prosječna promjena mase PLLA u zemlji i ekstraktima zemlje

PROMJENA MASE		VRSTA ZEMLJE			EKSTRAKTI ZEMLJE		
		VRTNA ZEMLJA	GLISNJAK	SUPSTRAT ZA CVIJEĆE	VRTNA ZEMLJA	GLISNJAK	SUPSTRAT ZA CVIJEĆE
Δm_{15} / %	Δm_1	0,61	0,56	0,61	0,58	0,55	0,57
	Δm_2	12,58	0,53	0,54	0,56	0,56	0,54
	Δm_3	0,65	0,60	0,54	0,57	0,52	0,58
$\Delta m_{s,15}$ / %		4,61	0,56	0,56	0,57	0,54	0,56
Δm_{30} / %	Δm_1	0,59	0,54	0,57	0,56	0,51	0,51
	Δm_2	12,56	0,48	0,54	0,51	0,54	0,48
	Δm_3	0,56	0,54	0,53	0,52	0,47	0,55
$\Delta m_{s,30}$ / %		4,57	0,52	0,55	0,53	0,51	0,51
Δm_{45} / %	Δm_1	17,51	-2,23	12,88	0,67	0,63	0,64
	Δm_2	12,69	0,60	0,60	0,61	0,63	0,59
	Δm_3	-13,76	3,58	-10,28	0,63	0,59	0,67
$\Delta m_{s,45}$ / %		5,48	0,65	1,01	0,97	0,62	0,63
Δm_{66} / %	Δm_1	17,47	-2,25	12,87	0,73	0,77	0,66
	Δm_2	12,59	0,58	0,59	0,68	0,71	0,63
	Δm_3	-13,78	3,57	-10,31	0,67	0,67	0,69
$\Delta m_{s,66}$ / %		5,43	0,63	1,05	0,69	0,72	0,66
Δm_{87} / %	Δm_1	17,46	-2,21	12,93	0,69	0,67	0,68
	Δm_2	12,59	0,62	0,63	0,68	0,68	0,62
	Δm_3	-13,80	3,65	-10,25	0,68	0,67	0,67
$\Delta m_{s,87}$ / %		5,42	0,69	1,10	0,68	0,67	0,66

3.2. REZULTATI DSC ANALIZE

Normalizirane DSC krivulje PLLA prikazane su na slikama 20-25. Sve krivulje su normalizirane, tj. svedene na masu 1 g kako bi se mogli uspoređivati toplinski efekti. Krivulje prvog zagrijavanja prikazane s crvenom bojom dok su krivulje drugog zagrijavanja prikazane zelenom bojom. Plavom bojom prikazane su krivulje hlađenja. Značajke analiziranih uzoraka (staklište, talište, toplina taljenja, kristalište, toplina kristalizacije) prikazane su u tablicama 6 i 7.

Toplina taljenja omogućava izračun stupnja kristalnost uzorka (X_c) primjenom izraza:

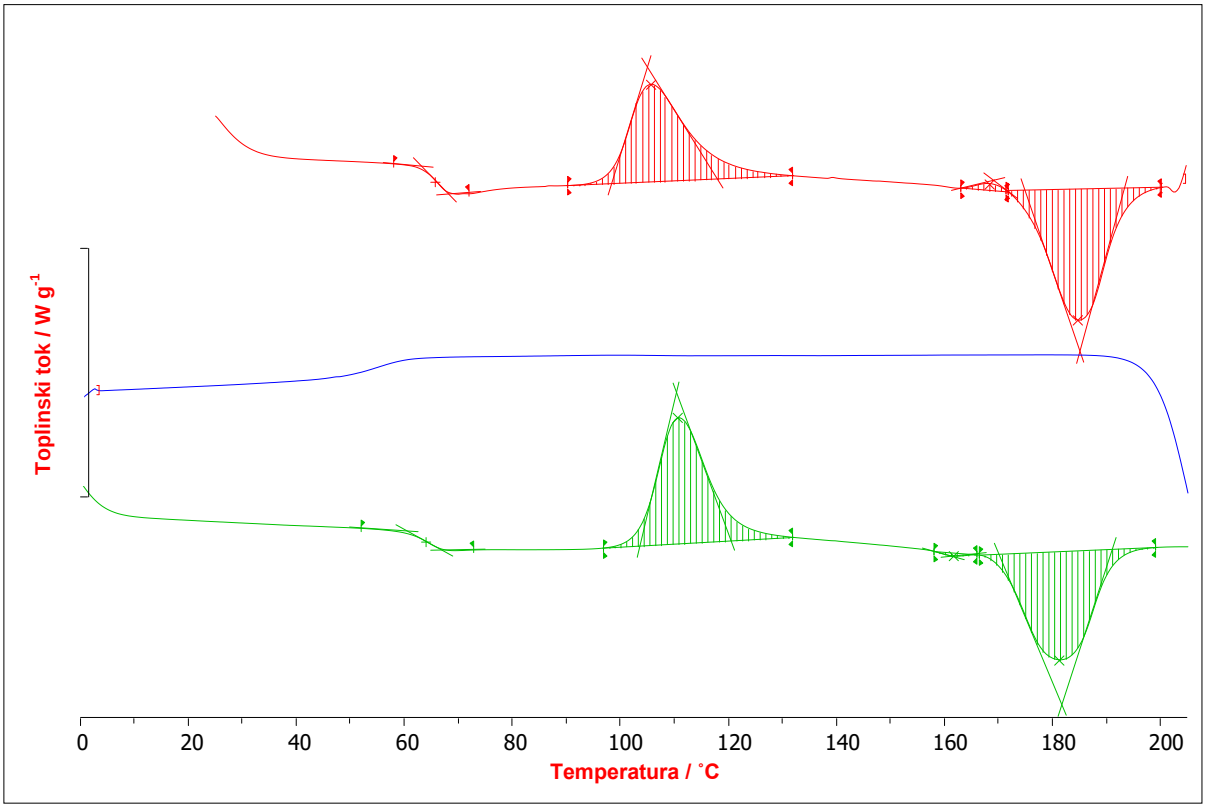
$$X_c = \frac{\Delta H_t - \Delta H_c}{\Delta H_0 \cdot w} \cdot 100$$

gdje je:

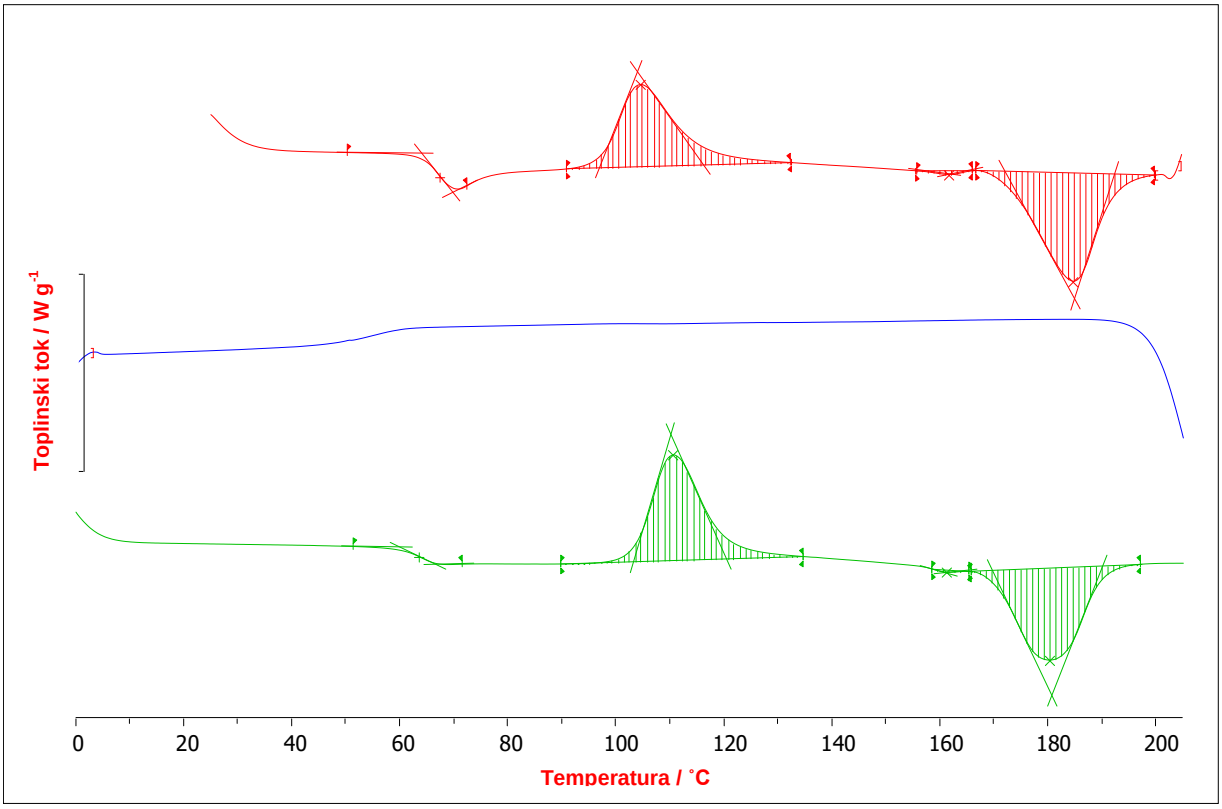
ΔH_t – toplina taljenja komponente određene DSC analizom / Jg^{-1}

ΔH_c - toplina hladne kristalizacije komponente / Jg^{-1}

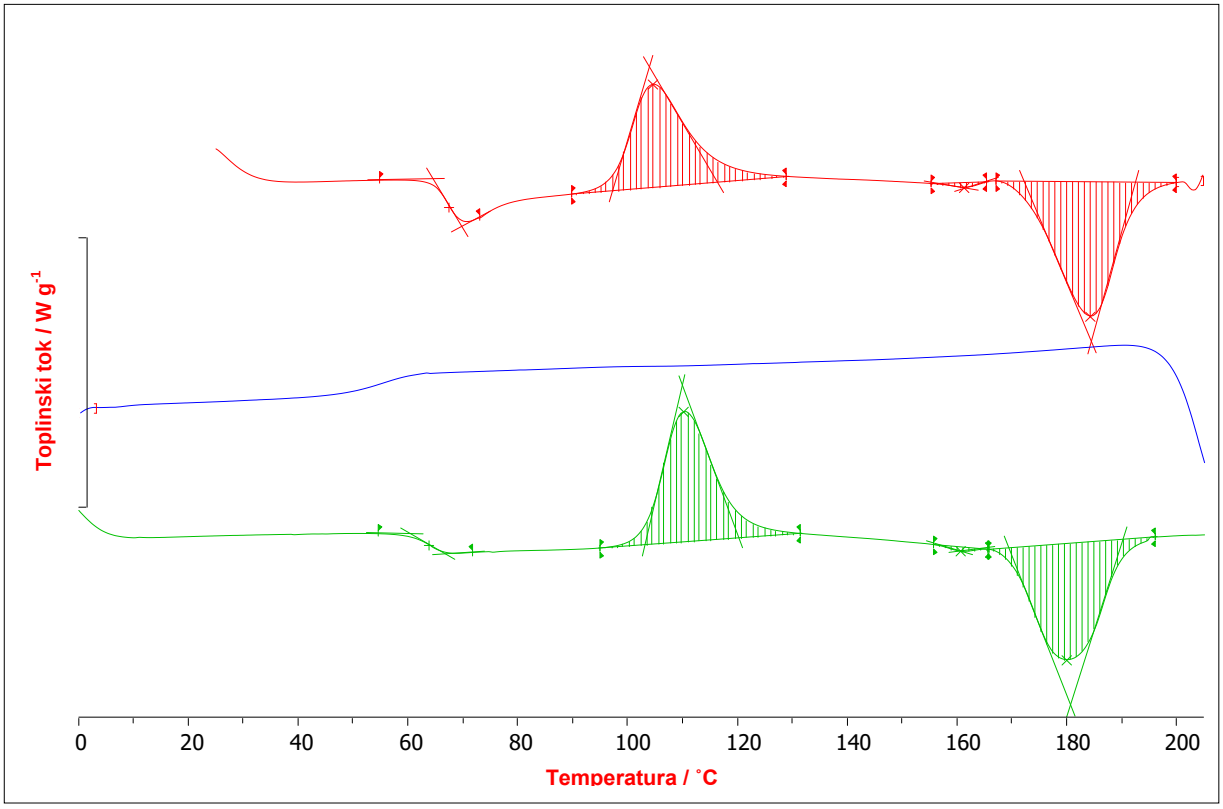
ΔH_0 - toplina taljenja 100 % kristalne komponente / Jg^{-1} (za PLLA 93 Jg^{-1})



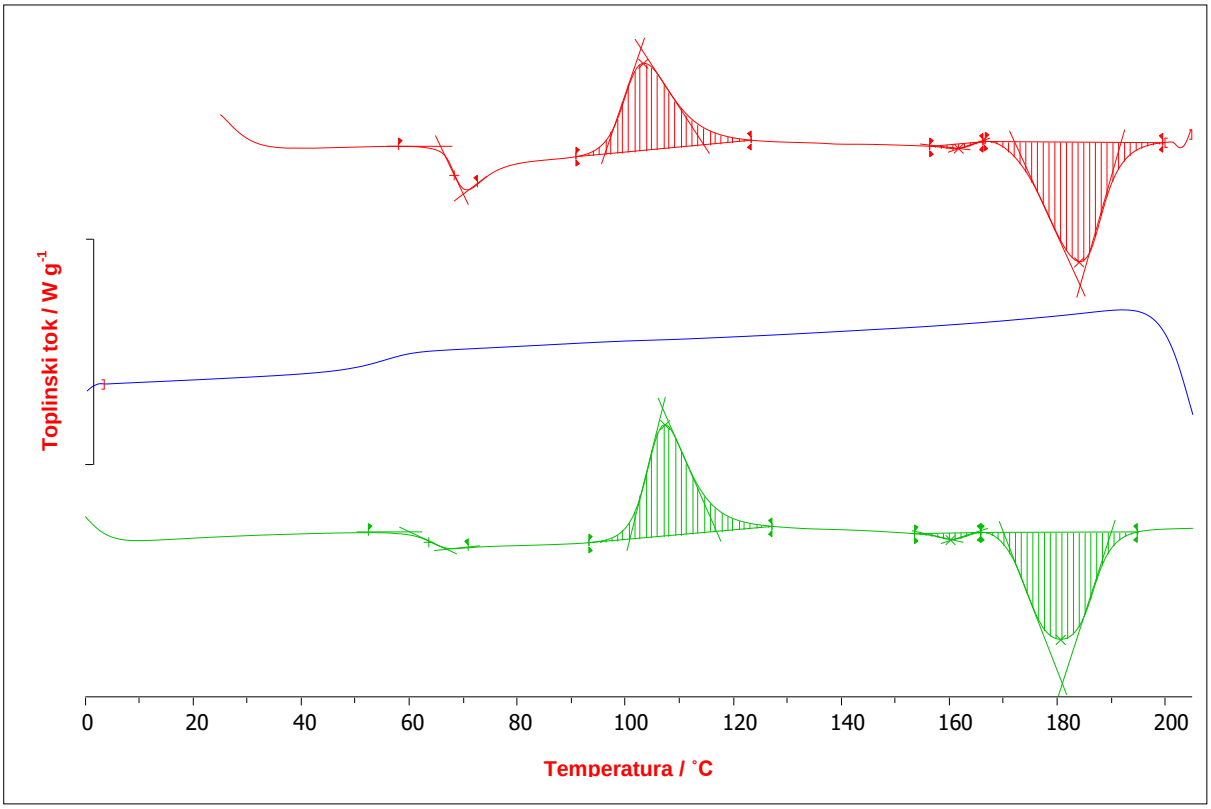
Slika 20. Normalizirane DSC krivulje; uzorak PLLA u vrtnoj zemlji



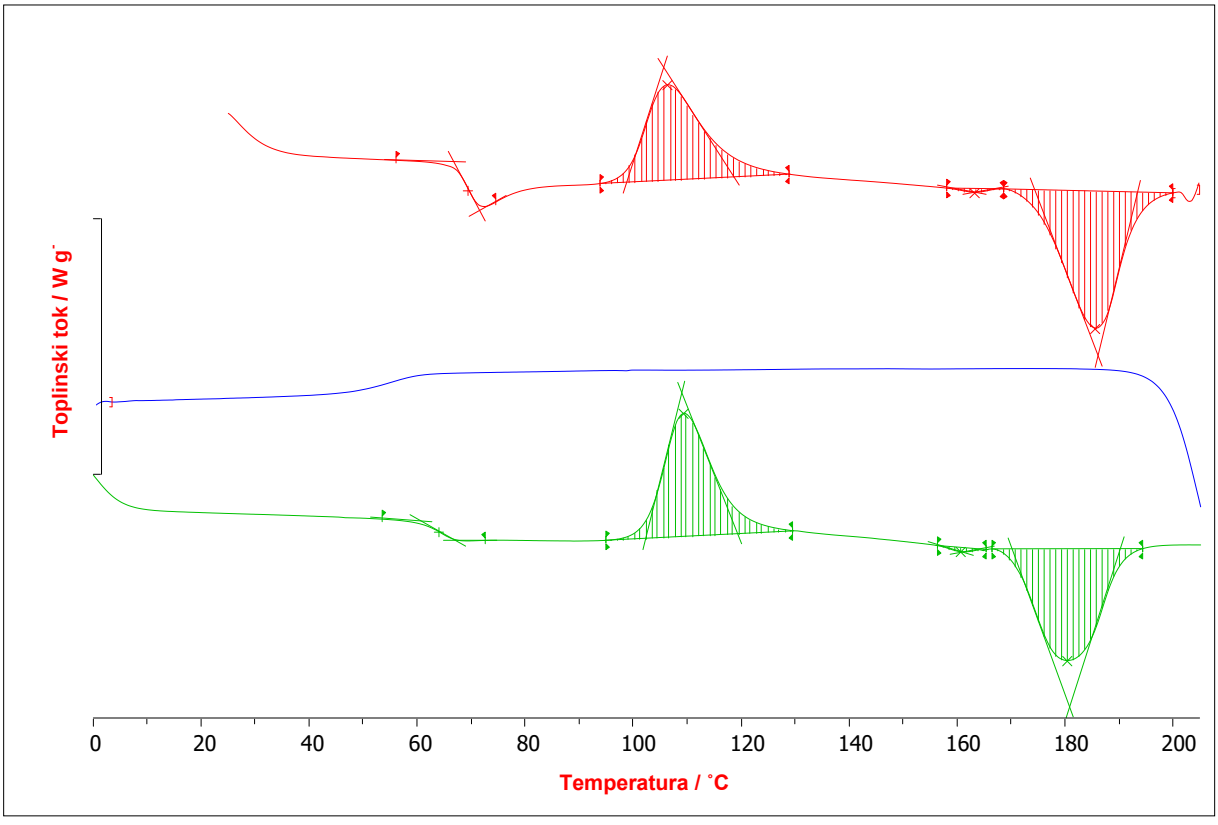
Slika 21. Normalizirane DSC krivulje; uzorak PLLA u glisnjaku



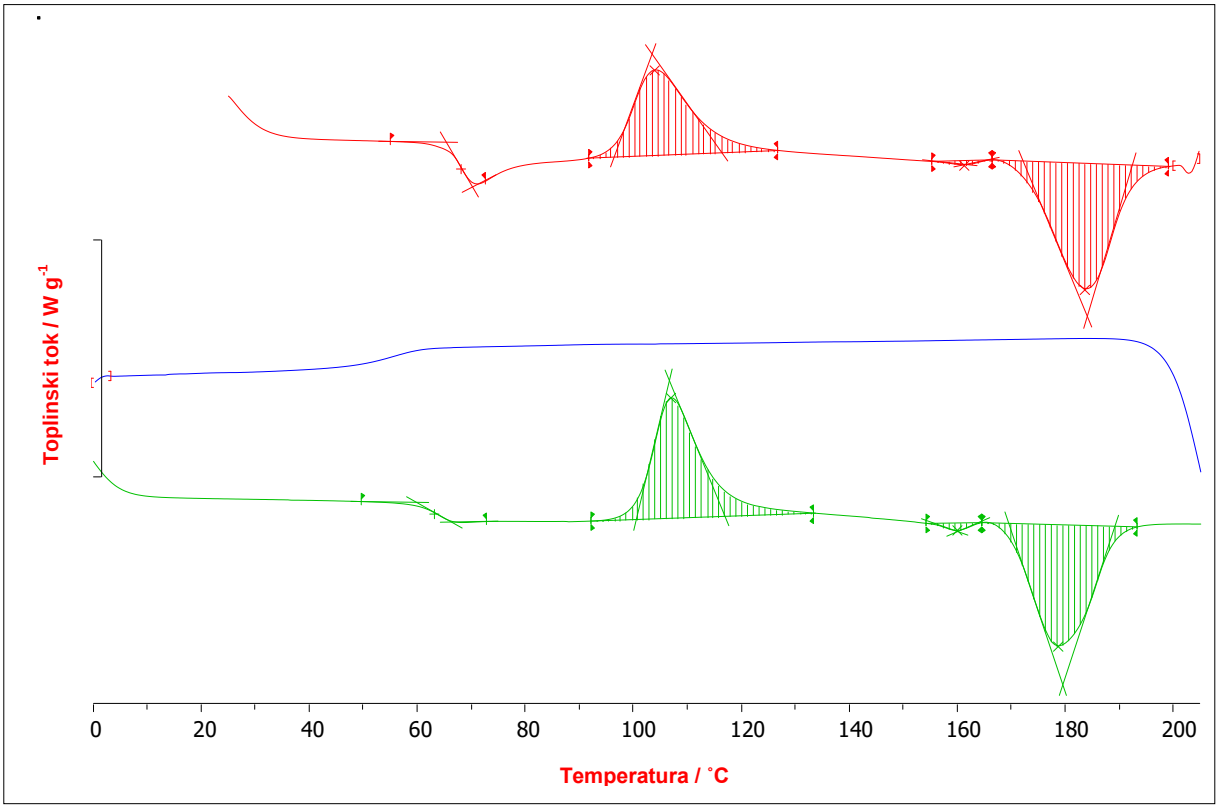
Slika 22. Normalizirane DSC krivulje; uzorak PLLA u supstratu za cvijeće



Slika 23. Normalizirane DSC krivulje; uzorak PLLA u ekstraktu vrtne zemlje



Slika 24. Normalizirane DSC krivulje; uzorak PLLA u ekstraktu glisnjaka



Slika 25. Normalizirane DSC krivulje; uzorak PLLA u ekstraktu supstrata za cvijeće

Tablica 6: Značajke DSC krivulja uzoraka PLLA u različitim vrstama zemlje i njihovim ekstraktima; prvo zagrijavanje

ZNAČAJKE		VRSTA ZEMLJE			VRSTA EKSTRAKTA ZEMLJE		
		VRTNA	GLISNJAK	SUPSTRAT	VRTNA	GLISNJAK	SUPSTRAT
T_g / °C	$T_{ep,g}$	63	64	64	66	67	65
	$T_{m,g}$	66	67	67	68	69	68
	$T_{ek,g}$	68	70	70	70	71	70
ΔC_p/ $Jg^{-1}°C^{-1}$		0,69	1,17	1,07	1,29	1,12	1,13
T_t / °C	$T_{p,t}$	174	172	172	172	174	172
	$T_{m,t}$	184	184	184	183	185	183
	$T_{k,t}$	193	192	192	192	193	192
$-\Delta H_t$ / Jg^{-1}		38,2	41,5	38,5	40,2	39,3	41,0
T_c / °C	$T_{p,c}$	98	97	97	96	99	96
	$T_{m,c}$	106	105	105	103	106	104
	$T_{k,c}$	118	116	116	114	118	116
ΔH_c / Jg^{-1}		31,0	32,1	29,3	27,3	28,8	27,9
X_C / %		7,7	10,1	9,9	13,9	11,29	14,1

Tablica 7: Značajke DSC krivulja uzoraka PLLA u različitim vrstama zemlje i njihovim ekstraktima; drugo zagrijavanje

ZNAČAJKE		VRSTA ZEMLJE			VRSTA EKSTRAKTA ZEMLJE		
		VRTNA	GLISNJAK	SUPSTRAT	VRTNA	GLISNJAK	SUPSTRAT
T_g / °C	$T_{ep,g}$	60	60	61	60	61	60
	$T_{m,g}$	64	63	64	64	64	63
	$T_{ek,g}$	67	67	67	67	67	66
ΔC_p /Jg^{-1}°C^{-1}		0,49	0,51	0,43	0,44	0,46	0,49
T_t / °C	$T_{p,t}$	170	169	169	170	170	169
	$T_{m,t}$	181	180	179	180	180	178
	$T_{k,t}$	191	190	190	190	190	189
$-\Delta H_t$ / Jg^{-1}		36,8	38,0	36,0	38,2	35,1	38,5
T_c / °C	$T_{p,c}$	103	103	103	101	102	100
	$T_{m,c}$	111	111	111	108	109	107
	$T_{k,c}$	120	120	120	117	119	117
ΔH_c / Jg^{-1}		34,3	36,5	32,8	31,2	31,8	33,9
X_c / %		2,7	1,6	3,4	7,5	3,5	4,9

4. RASPRAVA

Vrijeme biorazgradnje PLLA ovisi o uvjetima u tlu: temperaturi, vlažnosti, pH te prisustvu mikroorganizama. Stoga su i podatci o biorazgradnji PLLA različiti pa se u nekim slučajevima PLLA plastenka razgradi za 30 dana,[19] u nekim slučajevima za 60 dana[20] dok u nekim slučajevima nije uopće došlo do značajnije razgradnje PLLA.[8]

U ovom radu istraživana je biorazgradnja PLLA u tri različita tipa zemlje za uzgoj biljaka i ekstraktima tih zemalja. Istraživanje je trajalo 87 dana. Temperatura u laboratoriju bila je 25±2 ˚C, a zemlja se održavala vlažnom povremenim prskanjem vodovodnom vodom. Kao što se može vidjeti iz tablica 3-5 PLLA se u zemlji i ekstraktima zemlje nije razgradio, jer nije došlo do gubitka mase. Naprotiv, došlo je pretežito do porasta mase uzorka, pogotovo uzorka koji je stajao u vrtnoj zemlji. Porast mase vjerojatno je rezultat apsorpcije vlage i čestica zemlje na uzorcima, koje nije bilo moguće ukloniti. Glisnjak i supstrat za cvijeće su rastresita tla i lakše ih je isprati s uzorka, dok je vrtna zemlja glinasto, ljepljivo tlo koje je teže isprati. Pretpostavka je da se biorazgradnja nije dogodila zbog nepostojanja mikroorganizama sposobnih razgraditi PLLA. Iz navedenih slijedi da biorazgradljivi polimeri kao što je PLLA, nisu biorazgradljivi u svim uvjetima u okolišu, već za to moraju postojati definirani preduvjeti. To pak znači da se odbačena biorazgradljiva ambalaža neće razgraditi nego mora postojati odgovarajući sustav prikupljanja i kompostiranja.

Također, provedena je DSC analiza uzorka PLLA. Uzorci ekstrudiranog PLLA koji su stajali 87 dana u tri različita tipa zemlje odnosno ekstraktima zemlje (slike 20-25 i tablice 6, 7) pri prvom zagrijavanju pokazuju staklište pri 66-69 ˚C, hladnu kristalizaciju s temperaturom pika 109-106 ˚C te talište s temperaturom pika 183-185 ˚C. Pri hlađenju uzorka brzinom od 20 ˚C/min ne dolazi do kristalizacije te se opaža samo područje staklastog prijelaza. Tijekom drugog zagrijavanja staklište PLLA je pri nešto nižoj temperaturi (oko 64 ˚C) u odnosu na prvo zagrijavanje, hladna kristalizacija uzorka je pri temperaturi pika 107-111 ˚C, a talište pri temperaturi pika 178-180 ˚C.

Dakle, nema promjene morfologije uzorka tijekom istraživanja. Stupanj kristalnosti uzorka izračunat iz prvog zagrijavanja je relativno nizak i iznosi oko 10 %, a stupanj kristalnosti uzorka izračunat iz drugog zagrijavanja je za većinu uzoraka ispod 5 %. Iz navedenog slijedi da je brzina hlađenja prevelika da bi došlo do ravnotežne kristalizacije PLLA, koji će zbog toga polako naknadno kristalizirati. Zato se pri preradi preporučuju određeni uvjeti u cilju postizanja željene morfologije, odnosno stupnja kristalnosti PLLA.[21]

5. ZAKLJUČAK

- Istraživani uzorci PLLA podvrgnuti biorazgradnji u vrtnoj zemlji, kompostu, supstratu za cvijeće te ekstraktima navedenih zemalja nisu pokazali gubitak mase, što znači da nije došlo do razgradnje uzorka.

- Pretpostavlja se da je razlog tome nepostojanje mikroorganizama koji bi razgradili PLLA.

- Utvrđen je porast mase uzorka, vjerojatno kao rezultat adsorpcije vode i čestica zemlje na površini uzorka.

- DSC mjerenja pokazuju da nije došlo do promjene određivanih fizikalnih karakteristika materijala (stakališta i tališta) tijekom stajanja u uzorcima zemlje i njihovim vodenim ekstraktima.

- Kako stupanj kristalnosti PLLA ovisi o brzini hlađenja, PLLA u istraživanim uvjetima kristalizira tijekom stajanja odnosno ponovnog zagrijavanja (hladna kristalizacija).

6. LITERATURA

1. *G. Barić*, Biorazgradljivi polimerni materijali, Polimeri **25** (2004) 142-143
2. *K. Leja, G. Lewandowicz*, Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers-a Review, Pol. J. Environ. Stud. **19** (2010) 255-266
3. *Z. Hrnjak-Murgić*, Zbrinjavanje polimernog otpada, Podloga za predavanje iz kolegija „Polimeri i polimerizacijski procesi“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, https://www.fkit.hr/_download/.../ZBRINJAVANJE_PO-predavanje-I%5B3%5D.ppt (9.7.2017.)
4. http://european-bioplastics.eu/ (9.7.2017.)
5. *B. Ghanbarzadeh, H. Almasi*, Biodegradable Polymers, u R. Chamy, F. Rosenkranz (ur.), Biodegradation - Life of Science, InTech, 2013, https://www.intechopen.com/books/biodegradation-life-of-science/biodegradable-polymers, DOI: 10.5772/56230 (20.7.2017.)
6. *B. Andričić*, Polimerni materijali, predavanje, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, https://www.ktf.unist.hr/index.php/knjiznica-3/repozitorij-265 (29.7.2017.)
7. *I. Tokić, G. Fruk, T. Jermić*, Biorazgradiva ambalaža za čuvanje voća i drugih hortikulturnih proizvoda: materijali, svojstva i učinak na kakvoću, J. Cent. Eur. Agric. **12** (2011) 226-238
8. *S. Perinović*, Modifikacija svojstava biorazgradljivog poli(L-laktida), Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012.
9. *A. A. Kumar, K. Karthick, K. P. Arumugam*, Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development, Int. J. Chem. Eng. App. **2** (2011) 164-167
10. *A. Sodergard, M. Stolt*, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, Prog. Polym. Sci, **27** (2002) 1123-1163.
11. *L. Shen, J. Haufe, M. K. Patel*, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, http://news.bio-based.eu/media/news-images/20091108-02/Product_overview_and_market_projection_of_emerging_bio-based_plastics,_PRO-BIP_2009.pdf (1.8.2017)
12. *S. Jacobsen* i dr., Polym. Eng. Sci. **39** (1999) 1311-1319
13. *Y. Ikada, H. Tsuji*, Macromol. Rapid Commun **21** (2000) 117-132
14. http://nptel.ac.in/courses/116102006/16 (10.8.2017.)

15. *H. R. Kricheldorf*, Chemosphere **43** (2001) 49-54
16. https://www.geek.com/gadgets/hoshino-produce-usb-stick-for-the-eco-warrior-894722/ (15.8.2017.)
17. *M. Erceg*, Prerada plastike i gume, laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split https://www.ktf.unist.hr/index.php/nastavni-materijali-zot/nastavni-materijali (25.8.2017.)
18. *M. Erceg*, Struktura i svojstva polimera, priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, https://www.ktf.unist.hr/index.php/knjiznica-3/repozitorij-265 (26.8.2017.)
19. *G. Kale, R. Auras, S. P. Narayan*, Biodegradability od polylactide bottles in realand simulated composting conditions. Polymer Testing, **26** (2007) 1049-1061
20. *R. A. Auras, S. E. M. Selke, L.T. Lim, H. Tsuji*, Poly(lactid acid):Synthesis, Structures, Processing and Applications, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2010.
21. http://www.natureworksllc.com/~/media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Processing-Guides/ProcessingGuide_Crystallizing-and-Drying_pdf.pdf (1.9.2017)