

UTJECAJ KOMERCIJALNIH ŽELJEZOVIH PUNILA NA TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(MLIJEČNE KISELINE)

IMPACT OF IRON-BASED FILLERS ON THERMAL PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID COMPOSITES

Andrea Špoljarić, Ante Jukić, Elvira Vidović
 Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
 Trg Marka Marulića 19, Zagreb, Hrvatska
 aspoljari@fkit.unizg.hr



Uvod

Zagađenje okoliša raznim onečišćavajima osobito plastičnim otpadom predstavlja ozbiljan problem zbog teške razgradnje materijala koji mogu biti štetni za žive organizme. Jedno od rješenja je korištenje biorazgradivih polimera poput poli(mlječne kiseline) (PLA), koja se proizvodi iz obnovljivih izvora te može zamijeniti konvencionalne polimerne materijale poput polistirena i poli(etilen-tereftalata) koji se široko i svakodnevno koriste. Kako bi se poboljšala svojstva PLA, poput mehaničke žilavosti i toplinskih karakteristika, koriste se plastifikatori, punila ili se pripremaju PLA mješavine. Punila na bazi željeza poboljšavaju mehanička svojstva materijala, osobito žilavost, a osim toga dodaju nova svojstva poput magnetičnosti i katalitičke aktivnosti. Međutim, interakcije između punila i polimerne matrice mogu također utjecati na toplinska svojstva materijala. Ovaj rad istražuje utjecaj različitih komercijalnih punila na osnovi željeza na toplinska svojstva PLA kompozita.

Ekperimentalni dio

Zamiješavanje kompozita u Brabender gnjetilici

Granule komercijalnog PLA materijala



Komercijalna sferična punila na osnovi željeza



Fe₃O₄ – magnetit; SrFe₁₂O₁₉ – stroncijev ferit; nZVI – neutralne nanočestice željeza

Toplinske analize materijala

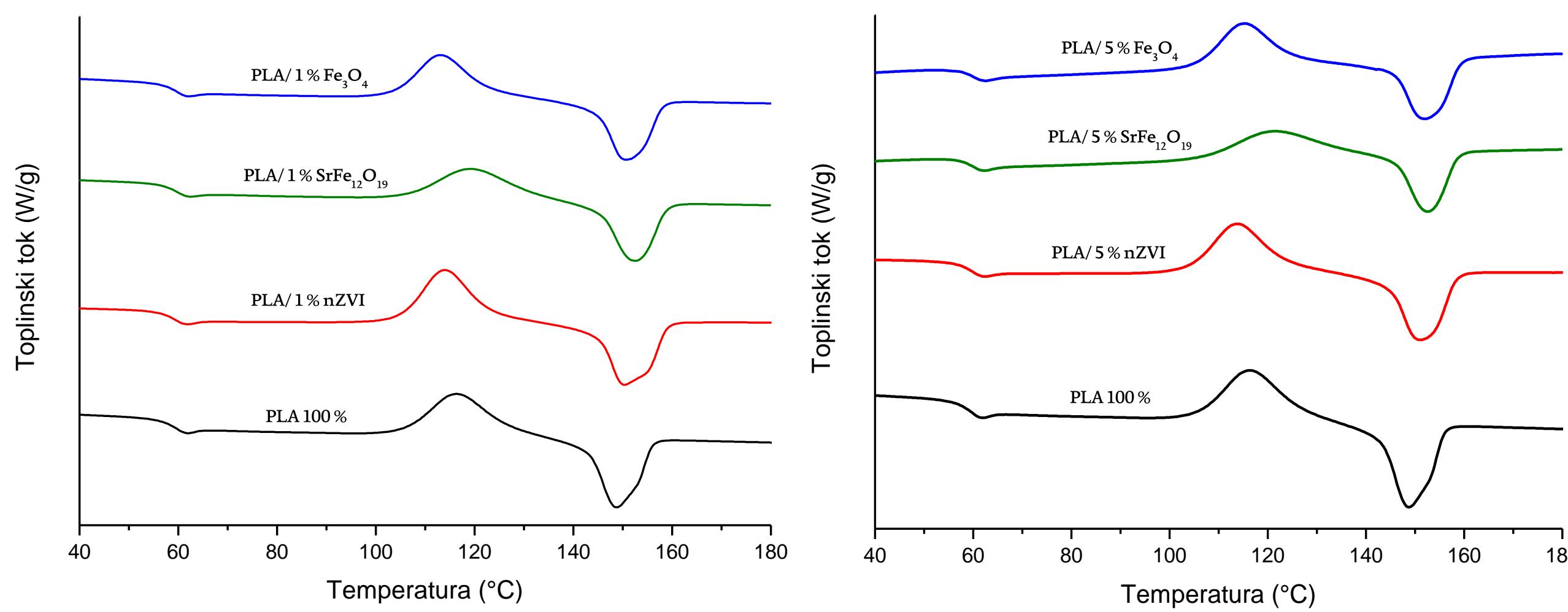
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Termogravimetrijska analiza (TGA)

Određivanje toplinske vodljivosti metodom „vrućeg mosta“

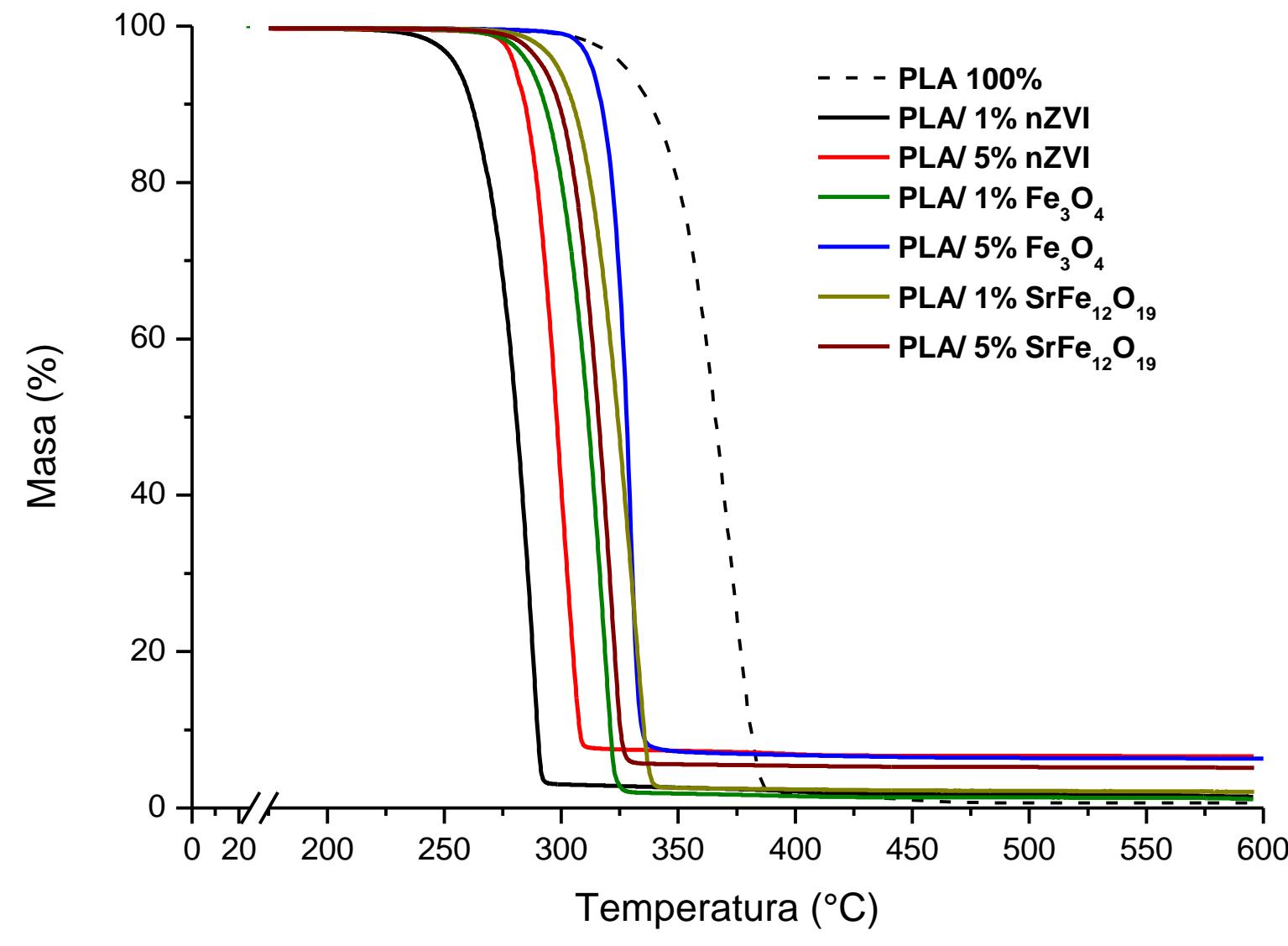
Rezultati i rasprava

DSC analiza



Slika 1. DSC termogrami PLA kompozita sa 1 mas% (lijevo) i 5 mas% punila (desno)

TGA analiza



Slika 2. TGA krivulje PLA kompozita

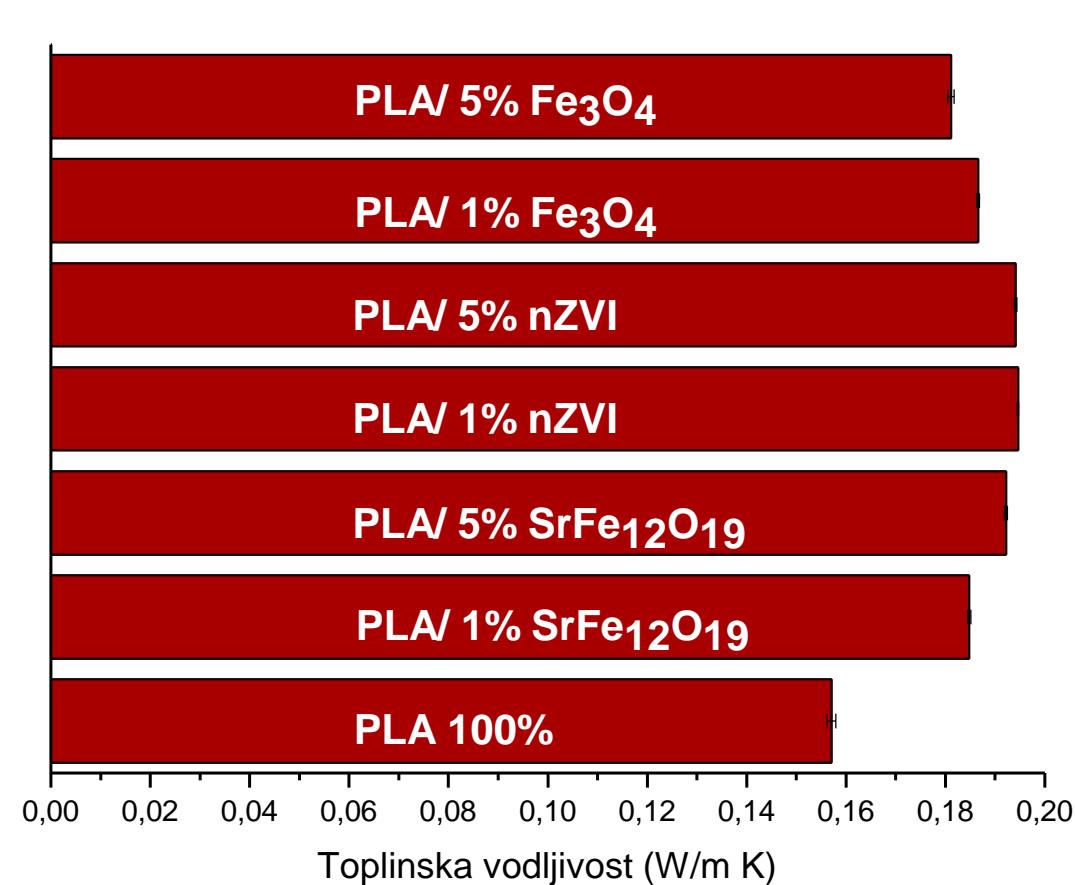
Tablica 1. Vrijednosti karakterističnih temperturnih prijelaza i entalpija faznih promjena PLA kompozita

UZORAK	T _g , °C	T _{cc} , °C	T _m , °C	ΔH _{cc} , J/g	ΔH _m , J/g	X _c , %
PLA 100 %	48,3	116,3	148,8	-25,7	27,7	2,1
PLA/ 1 % Fe ₃ O ₄	50,2	113,2	150,2	-25,5	25,5	0,0
PLA/ 5 % Fe ₃ O ₄	50,6	115,2	152,2	-23,2	20,6	0,0
PLA/ 1 % SrFe ₁₂ O ₁₉	50,3	119,1	152,4	-19,1	26,8	8,3
PLA/ 5 % SrFe ₁₂ O ₁₉	50,3	121,0	152,5	-16,5	18,9	2,7
PLA/ 1 % nZVI	50,2	114,0	150,3	-28,7	29,1	0,5
PLA/ 5 % nZVI	50,2	113,8	151,1	-26,0	24,2	0,0

Tablica 2. Vrijednosti karakterističnih temperatura razgradnje i masenog ostatka PLA kompozita

UZORAK	T _{95%} , °C	T _{MAX} , °C	T _{5%} , °C	Maseni ostatak, %
PLA 100 %	326,5	372,3	384,0	0,6
PLA/ 1 % Fe ₃ O ₄	285,9	318,5	322,5	1,3
PLA/ 5 % Fe ₃ O ₄	312,5	329,8	350,0	7,2
PLA/ 1 % SrFe ₁₂ O ₁₉	297,9	330,5	337,4	2,1
PLA/ 5 % SrFe ₁₂ O ₁₉	291,7	322,2	336,4	5,6
PLA/ 1 % nZVI	255,0	288,3	291,3	1,6
PLA/ 5 % nZVI	280,0	297,3	314,0	7,7

Toplinska vodljivost



Slika 3. Grafički prikaz utjecaja vrste i količine punila na vrijednost toplinske vodljivosti PLA kompozita

Rezultati toplinskih analiza pripremljenih kompozita PLA i komercijalnih željezovih punila pokazala su slijedeće rezultate:

- Punila na osnovi željeza poboljšavaju toplinsku vodljivost materijala za oko 25 %, s time da homogenost punila (Fe₃O₄ i SrFe₁₂O₁₉) utječe na daljnje promjene vrijednosti toplinske vodljivosti pri većim masenim udjelima
- Veći udio nZVI čestica ne djeluje na daljnje povećanje toplinske vodljivosti kompozita
- Zbog veće toplinske vodljivosti smanjena je toplinska stabilnost materijala u slijedećem nizu punila Fe₃O₄, SrFe₁₂O₁₉, nZVI; dokazano TGA analizom, stoga razgradnja kompozita kreće 50 do 100°C ranije nego kod čistog PLA materijala
- Povećanjem masenog udjela nZVI i Fe₃O₄ vrijednost toplinske stabilnosti se približava vrijednosti toplinske stabilnosti PLA, dok to nije slučaj kod većeg masenog udjela SrFe₁₂O₁₉
- Dodatak nZVI ili Fe₃O₄ smanjuje sadržaj kristalne faze u kompozitu, dok SrFe₁₂O₁₉ punilo uzrokuje povećanje udjela kristalne faze za 6 % za dodanih 1 mas%
- Punila ne utječu značajno na staklište i talište, dok temperatura hladne kristalizacije se pomiče prema višim temperaturama dodatkom SrFe₁₂O₁₉ i Fe₃O₄.

Zaključak:

Kompoziti PLA sa punilima na osnovi željeza pokazali su se dobrom izborom za poboljšanje toplinske vodljivosti materijala. Zbog manje entalpije taljenja ovi kompoziti se lakše prerađuju, s time da treba paziti na primjenu ovih materijala s obzirom na njihovu manju toplinsku stabilnost.