

## **ISPITIVANJE TOPLLOTNIH SVOJSTAVA NANOKOMPOZITNIH POLIMERNIH MATERIJALA NA OSNOVU BILJNIH SIROVINA**

*Budinski-Simendić Jaroslava<sup>1</sup>, Erceg Tamara<sup>1</sup>, Brzić Miloš<sup>1</sup>, Vukić Nevena<sup>1</sup>, Miletić Aleksandra<sup>1</sup>, Radičević Radmila<sup>1</sup>, Pilić Branka<sup>1</sup>*

**Izvod:** Ekološka prihvatljivost i funkcionalnost biopolimera učinila ih je jednim od najtraženijih materijala današnjice. Njihovu veću primenu ograničavaju slaba mehanička i toplotna svojstva. Kako bi se poboljšala primenska svojstva biopolimera oni se kombinuju sa neorganskim česticama gradeći nanokompozite. U ovom radu ispitivana su toplotna svojstva nanokompozita na osnovu poli(laktida) (PLA) i silicijum(IV)oksida. Dobijeni rezultati su pokazali da dodatak nanočestica dovodi do promene temperature topljenja, porasta temperature kristalizacije, pri čemu nije uočen značajan uticaj nanočestica na temperaturu prelaska u staklasto stanje nanokompozita poli(laktida).

**Ključne reči:** poli(laktid), biopolimeri, nanokompoziti, toplotna svojstva.

### **Uvod**

Razvoj petrohemijske sredinom XX veka doveo je do razvoja postupaka sinteze monomera na bazi nafte i zemnog gasa. Relativno jednostavnim postupcima mogu se dobiti polimeri čija svojstva odgovaraju različitim potrebama, što im sa njihovom pristupačnom cenom doprinosi stalnoj tendenciji porasta proizvodnje i primene. Međutim, njihova velika upotreba dovodi do iscrpljivanja sirovina iz kojih se dobijaju i do stvaranja velike količine otpada, čime se javila potreba za razvojem biorazgradivih polimera koji se dobijaju iz obnovljivih sirovina. Biopolimeri se mogu ekstrahovati iz biljnog ili životinjskog materijala ili dobiti sintezom iz biomonomera. Takođe se mogu razgraditi u prirodnim uslovima delovanjem prisutnih mikroorganizama pri čemu nastaju jednostavna jedinjenja kao što su voda i ugljenik(IV)oksid, odnosno metan u anaerobnim uslovima.

Jedan od najpoznatijih biopolimera je poli(mlečna) kiselina, odnosno poli(laktid) (PLA). Poli(mlečna) kiselina i poli(laktid) su istog sastava, pri čemu se poli(mlečna) kiselina dobija polimerizacijom mlečne, odnosno 2-hidroksipropanske kiseline, a poli(laktid) polikondenzacijom uz otvaranje prstena laktida, odnosno cikličnog diestra mlečne kiseline. Mlečna kiselina se dobija fermentacijom ugljenih-hidrata dobijenih iz obnovljivih izvora kao što su kukuruz, skrob krompir, šećerna repa, trska i surutka (Ristić, 2012.). Kao izvor sirovina za dobijanje ovog monomera mogu se koristiti sporedni proizvodi iz poljoprivrede i prehrambene industrije. Na taj način rešava se problem odlaganja agroindustrijskog otpada i smanjuju ulaganja u prvu fazu procesa proizvodnje poli(mlečne kiseline) - dobijanje monomera. Dobra svojstva, kao što su

---

<sup>1</sup> Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija (jarkamer@gmail.com)

biorazgradivost, biokompatibilnost, čvrstoća, transparentnost (Vukić, 2013.), mogućnost obrazovanja filmova i prerade injektovanjem, ekstruzijom i termoformiranjem, razlog su široke primene PLA u različitim oblastima. Za izvesne primene potrebno je poboljšati njegova mehanička, fizička i toplotna svojstva, što se može ostvariti dodavanjem nanočestica u polimernu matricu, odnosno formiranjem nanokompozita. Nanokompoziti na osnovu PLA predstavljaju jedan od najperspektivnijih materijala za dalja istraživanja (Radusin, 2012.).

U ovom radu je ispitivan uticaj dodatka nanočestica silicijum(IV)oksida na toplotna svojstva nanokompozita na osnovu PLA u cilju poboljšanja njihove toplotne stabilnosti. Korišćena su dva tipa komercijalnog PLA i za svaki od njih urađena je serija nanokompozita sa različitim udelima nanočestica (2, 5 i 10 mas%).

### Materijal i metode rada

Za ovo istraživanje korišćen je poli(laktid) proizvođača *NatureWorks*, SAD (tip 4032D i 7032D). Tip 4032D se prerađuje u biaksijalno orijentisane filmove koji imaju otpornost prema uljima, dobra optička i barijerna svojstva, dok je tip 7032D namenjen za izradu ambalaže injektovanjem. Nanokompoziti su pripremani umešavanjem PLA i nanočestica silicijum(IV)oksida (AEROSIL®, zasićeni hidrofilni silicijum(IV)oksid, specifične površine 200 m<sup>2</sup>/g), proizvođača *Evonik*, Nemačka.

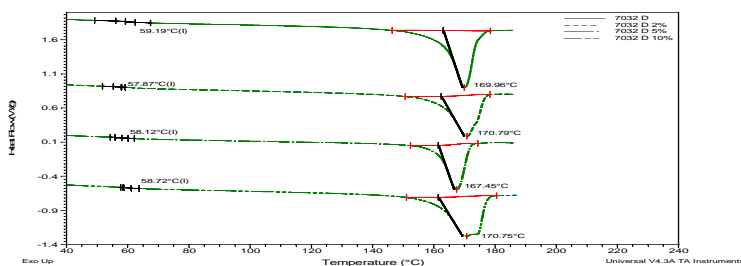
Umešavanje PLA i 2, 5 i 10 mas% silicijum(IV)oksida vršeno je u uređaju HAAKE RHEOMIX, Nemačka. Mešanje je vršeno na temperaturi 180 °C, pri brzini 64 o/min, u trajanju od 15 minuta. Toplotna svojstva uzoraka određivana su pomoću diferencijalnog skanirajućeg kalorimetra DSC Q20, proizvođača *TA Instruments*, SAD. Za ispitivanje su korišćeni hermetički zatvoreni aluminijumski čunići sa 3-5 mg uzorka. Uzorci su zagrevani do 170 °C brzinom 10 °C/min, zatim hlađeni do 20 °C brzinom 20 °C/min i neizotermki zagrevani do 180 °C brzinom 10 °C/min.

### Rezultati istraživanja i diskusija

Primenom DSC analize utvrđen je uticaj nanočestica silicijum(IV)oksida na toplotna svojstva dobijenih nanokompozita. Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje (T<sub>g</sub>), temperature „hladne“ kristalizacije (T<sub>c</sub>), temperature topljenja (T<sub>m</sub>), entalpije kristalizacije (ΔH<sub>c</sub>) i entalpije topljenja (ΔH<sub>m</sub>) prikazane su u Tabeli 1 i na Slikama 1 i 2. Vrednost T<sub>g</sub> se neznatno menja dodatkom različitih udela nanočestica i dobijene vrednosti su zadovoljavajuće sa aspekta primene poli(laktida). Uvođenje nanočestica silicijum(IV)oksida u matricu PLA tipa 4032D vodi ka povećanju vrednosti T<sub>c</sub> i smanjenju vrednosti ΔH<sub>c</sub>. Ovakav rezultat može biti posledica aglomeracije nanočestica. Sa porastom udela nanočestica u nanokompozitu nastaje više aglomerata koji „zarobljavaju“ PLA (Mustapa, 2013.). Temperatura topljenja čistog PLA tipa 7032D je niža od odgovarajućih nanokompozita (izuzetak je nanokompozit sa udelom čestica 5% što može biti posledica nehomogenosti uzorka), a ΔH<sub>m</sub> raste sa porastom udela nanočestica (Tabela 1 i Slika 1). Smanjenje ΔH<sub>m</sub> nakon dodatka nanočestica započinje se i kod serije sa PLA tipa 4032D (izuzetak je nanokompozit sa udelom silicijum(IV)oksida od 2%), što je ispraćeno odgovarajućim smanjenjem T<sub>m</sub> (Slika 2).

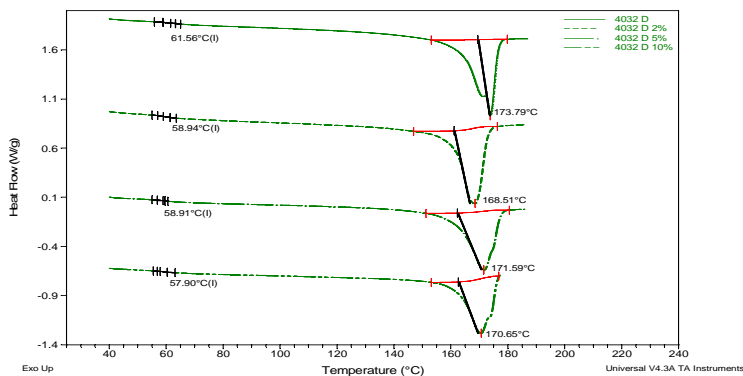
Tabela 1. Toplotna svojstva nanokopozita PLA sa različitim udelom silicijum(IV)oksida  
 Table 1. Thermal properties of nanocomposites with different content of silicon dioxide

| Uzorak<br>Sample | Tg (°C) | Tc (°C) | ΔHc (J/g) | Tm (°C) | ΔHm (J/g) |
|------------------|---------|---------|-----------|---------|-----------|
| 7032             | 59,19   | -       | -         | 169,96  | 43,01     |
| 7032 - 2%        | 57,87   | -       | -         | 170,79  | 34,84     |
| 7032 - 5%        | 58,12   | -       | -         | 167,45  | 27,49     |
| 7032 - 10%       | 58,72   | -       | -         | 170,75  | 41,24     |
| 4032             | 61,56   | 104,08  | 18,68     | 173,79  | 37,69     |
| 4032 - 2%        | 58,94   | -       | -         | 168,51  | 40,18     |
| 4032 - 5%        | 58,91   | 113,01  | 12,57     | 171,59  | 36,39     |
| 4032 - 10%       | 57,90   | 118,90  | 17,45     | 170,65  | 30,85     |



Slika 1. DSC termogrami nanokompozita na osnovu PLA (7032D) sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> čestica

Fig. 1. DSC thermograms of nanocomposites based on PLA (7032D) with different content of SiO<sub>2</sub> nanoparticles



Slika 2. DSC termogrami nanokompozita na osnovu PLA (4032D) sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> čestica

Fig. 2. DSC thermograms of nanocomposites based on PLA (4032D) with different content of SiO<sub>2</sub> nanoparticles

### **Zaključak**

Dodatkom nanočesica silicijum(IV)oksida u matricu poli(laktida) dobijaju se nanokompozitni materijali zadovoljavajuće vrednosti temperature staklastog prelaza i uglavnom više temperature topljenja. Bolja toplotna svojstva nanokompozita posledica su reaktivnosti krajnjih grupa polimera koje ostvaruju jaču interakciju sa površinom nanočestica.

### **Napomena**

Istraživanja u ovom radu deo su projekta „Višeskalno strukturiranje polimernih nanokompozita i funkcionalnih materijala primenom različitih prekursora“, III45022, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije i projekta „Sinteza hibridnih materijala i polimera na osnovu obnovljivih sirovina“, 114-451-2396/2011-01, Pokrajinskog sekretarijata za nauku i tehnološki razvoj APV.

### **Literatura**

- Ristić I., Nikolić Lj., Cakić S., Radičević R., Pilić B., Budinski-Simendić J. (2012). Poli(laktid): dostignuća i perspektive. Savremene tehnologije. Vol 1 (1): 67-77.
- Vukić N., Ristić I., Radusin T., Simendić V., Simendić B. (2013). Uticaj silicijum(IV)oksida na štamparska svojstva filmova poli(laktida).
- Radusin T., Pilić B., Ristić I., Bera O., Baloš S., Novaković A. (2013). The influence of silica nanoparticles on mechanical properties of polylactic acid as food packaging materials. Food and feed research. Vol. 39 (2): 97-102.
- Mustapa I., Shanks R. and Kong I. (2013). Melting Behaviour and Dynamic Mechanical Properties of Poly(lactic) acid-Hemp-Nanosilica Composites. Asian Transactions on Basic and Applied Sciences. Vol 3 (2).

**THE INVESTIGATION OF THERMAL PROPERTIES OF  
NANOCOMPOSITE POLYMER MATERIALS BASED ON  
RENEWABLE RESOURCES**

*Budinski-Simendić Jaroslava, Erceg Tamara, Brzić Miloš, Vukić Nevena,  
Miletić Aleksandra, Radičević Radmila, Pilić Branka*

**Abstract**

Environmental friendliness and functionality have made biopolymers one of the most interesting materials today. In order to broadening their application, there is need for improving their poor mechanical and thermal properties by using reinforce effect of inorganic nanoparticles. In this paper, thermal properties of nanocomposites based on poly(lactide) (PLA) and silicon dioxide were investigated using the differential scanning calorimetry (DSC). The obtained results showed that the addition of nanoparticles causes a change in the values of melting and crystallization temperatures of nanocomposites. Significant influence on the glass transition temperature was not observed.

**Key words:** poly(lactid), biopolymers, nanocomposites, thermal properties.