



Sveučilište u Zagrebu

Grafički fakultet

Dino Priselac

RAZVOJ NOVIH MATERIJALA ZA IZRADU TISKOVNIH FORMI ZA VISOKI TISAK

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2026



Sveučilište u Zagrebu

Grafički fakultet

Dino Priselac

RAZVOJ NOVIH MATERIJALA ZA IZRADU TISKOVNIH FORMI ZA VISOKI TISAK

DOKTORSKI RAD

Mentor:
prof. dr. sc. Sanja Mahović Poljaček

Zagreb, 2026



University of Zagreb

Faculty of Graphic Arts

Dino Priselac

DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF LETTERPRESS PRINTING PLATES

DOCTORAL DISSERTATION

Mentor:
Professor Sanja Mahović Poljaček, PhD

Zagreb, 2026

INFORMACIJE O MENTORU

Prof. dr. sc. Sanja Mahović Poljaček istaknuta je istraživačica i nastavnica na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, gdje je zaposlena na Katedri za grafičke materijale i tiskovne forme. Diplomirala je 1998. godine na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, smjer tehničko-tehnološko oblikovanje grafičkih proizvoda. Titulu magistre znanosti stekla je 2004. godine s temom „*Utjecaj različitih ofsetnih tiskovnih formi na kakvoću grafičke reprodukcije*“, a doktorsku titulu 2007. godine s radom „*Karakterizacija površinskih struktura ofsetnih tiskovnih formi*“. Oba rada pripadaju području istraživanja tiskovnih formi, s fokusom na interakcije materijala koji se koriste u procesima otiskivanja te na metode karakterizacije tiskovnih formi.

U svom znanstvenom i stručnom radu prof. Mahović Poljaček usmjerena je na istraživanja naprednih sustava prijenosa slike kao digitalne informacije na različite tiskovne forme te na oblikovanje i karakterizaciju biorazgradivih polimernih materijala za izradu tiskovnih formi. Aktivna je sudionica domaćih i međunarodnih znanstvenih projekata. Kao voditeljica bilateralnog projekta sa Slovenijom pod nazivom „*Primjena antocijanina iz agro-otpada s nanocelulozom kao indikatora za kontrolu pH na pametnoj ambalaži*“ (engl. *The use of agro waste anthocyanins with nanocellulose as indicators for pH-controlled smart packaging*) istražuje inovativne pristupe oblikovanju i unaprjeđenju ambalažnih proizvoda primjenom različitih kromogenih indikatora u sustavima pametne ambalaže. U okviru znanstvenog rada ima aktivnu suradnju s domaćim i inozemnim znanstvenicima iz istih i srodnih područja te na taj način potiče jačanje institucionalne povezanosti i interdisciplinarnog pristupa istraživanjima.

Autorica je 48 znanstvenih radova objavljenih u međunarodnim časopisima, 85 znanstvenih radova objavljenih na međunarodnim konferencijama te 9 poglavlja u knjigama. U posljednjih petnaest godina vodila je više od šezdeset završnih i diplomskih radova.

Autorica je dvaju sveučilišnih udžbenika: „*CtP tehnologije – digitalno vođeni postupci izrade tiskovnih formi*“ (autorica, 2021.) i „*Osnove tiskovnih formi*“ (koautorica, 2013.).

ZAHVALE

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Sanji Mahović Poljaček oko svesrdne pomoći, podrške i motivacije prilikom izrade ovoga rada. Njezini savjeti, strpljenje i poticaji bili su ključni za uspješnu realizaciju istraživanja.

Zahvaljujem se i doc. dr. sc. Tamari Tomašegović na pomoći u obradi i tumačenju rezultata. Njezina stručna podrška bila je od velike važnosti za razumijevanje provedenih analiza.

Veliko hvala prof. dr. sc. Mireli Leskovic i gospodinu Borisu Pleši sa Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu što su mi nesebično omogućili korištenje svojih laboratorija i uređaja te tako uvelike doprinijeli izradi ovoga rada. Također, hvala i za svu pomoć oko pripreme uzoraka, mjerenja i tumačenja rezultata.

Veliko hvala i prof. dr. Urški Stanković Elesini i dr. Mirjam Leskovšek sa Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani na pomoći oko SEM i DMA analize.

Hvala gospođi Gordani Milošević iz Radione Kreativno na laserskom graviranju uzoraka.

Hvala Mirjani i Predragu, Štefaniji, Milki i Jurju.

I na kraju, najveće hvala na svemu dragoj Silviji.

SAŽETAK

U ovom doktorskom radu istražena je mogućnost primjene biorazgradivih polimernih mješavina na bazi polilaktida (PLA) i polikaprolaktona (PCL), uz dodatak nanočestica silicijeva dioksida (SiO_2), kao održive alternative konvencionalnim materijalima za izradu tiskovnih formi za visoki tisak. Polazište rada nalazi se u potrebi za ekološki prihvatljivijim materijalima koji bi mogli zamijeniti polioksimetilen (POM), standardni, ali neobnovljivi i nebiorazgradivi materijal koji se trenutačno koristi u industriji. Cilj istraživanja bio je ispitati utjecaj različitih udjela PLA-a i PCL-a te koncentracija nanočestica SiO_2 na kemijska, morfološka, površinska, toplinska, mehanička i funkcionalna svojstva dobivenih mješavina, kao i ocijeniti njihovu prikladnost za izradu reljefnih tiskovnih formi. Eksperimentalni dio obuhvatio je pripremu dvokomponentnih (PLA/PCL) i trokomponentnih (PLA/PCL/ SiO_2) mješavina, izrađenih metodom taljenja i prešanja u standardizirane pločice. Provedena su ispitivanja FTIR-ATR spektroskopije, SEM i SEM-EDS analize, određivanja slobodne površinske energije, diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), termogravimetrijske analize (TGA), dinamičko-mehaničke analize (DMA) te mehaničkih ispitivanja rastezanja i tvrdoće. Funkcionalna svojstva ispitana su laserskim graviranjem kako bi se simulirao proces izrade tiskovne forme te procijenila kvaliteta dobivenih reljefnih elemenata. Rezultati su pokazali da dodatak PCL-a povećava elastičnost PLA-a, dok nanočestice SiO_2 poboljšavaju mješljivost dvaju polimera te doprinose povećanju krutosti, žilavosti i toplinske stabilnosti. SEM analiza potvrdila je povoljniju morfologiju pri dodatku nanočestica, osobito u uzorcima s većim udjelom PLA-a, gdje su sferne čestice PCL-a smanjene ili djelomično uklonjene. Slobodna površinska energija povećala se dodatkom SiO_2 , što ukazuje na povoljnije uvjete adhezije. DSC i TGA analize pokazale su porast stupnja kristalnosti i bolju toplinsku stabilnost kod nanočesticama modificiranih uzoraka, dok su DMA i mehanička ispitivanja potvrdila povećanje modula elastičnosti i tvrdoće. Najbolja svojstva pokazale su mješavine PLA/PCL/ SiO_2 80/20/3 i 90/10/3, koje su ostvarile stabilnost tiskovnih elemenata pri laserskom graviranju, minimalna oštećenja slobodnih površina te stabilna mehanička i toplinska svojstva. Dobiveni rezultati potvrđuju da je pravilnim odabirom omjera PLA-a, PCL-a i SiO_2 nanočestica moguće dobiti funkcionalan i održiv materijal pogodan za primjenu u izradi tiskovnih formi za visoki tisak.

Ključne riječi: polilaktid, polikaprolakton, nanočestice silike, biorazgradive polimerne mješavine, tiskovne forme

EXTENDED ABSTRACT

This doctoral thesis investigates the development and characterization of biodegradable polymer blends based on polylactic acid (PLA) and polycaprolactone (PCL), with the addition of silica nanoparticles (SiO_2), with the aim of evaluating their potential use as alternative materials for relief and hot foil stamping printing plates. The motivation for this research stems from the growing need for environmentally sustainable materials that could replace polyoxymethylene (POM), a conventional but non-biodegradable polymer commonly used for producing printing plates. As PLA and PCL have complementary mechanical and thermal characteristics but are mutually immiscible, the research focuses on understanding how their ratio and the presence of silica nanoparticles influence the final properties relevant for printing plate applications. The blends were prepared by melt mixing and compression molding in predefined mass ratios. PLA was used as the matrix due to its stiffness and thermal resistance, while PCL served as the dispersed phase, contributing toughness and flexibility. Silica nanoparticles were incorporated at 1 wt% and 3 wt% as potential compatibilizers expected to improve the interfacial adhesion between the polymers. The prepared samples were subjected to a comprehensive set of characterization methods to evaluate their chemical structure, morphology, surface behavior, thermal characteristics, mechanical performance, and functional suitability for relief printing and hot foil stamping.

Chemical characterization using FTIR-ATR spectroscopy confirmed that blending PLA with PCL and incorporating silica nanoparticles did not result in the formation of new chemical bonds or functional groups. The characteristic spectra of both polymers remained unchanged, indicating that the interactions between components are primarily physical. Minor variations in band intensities observed in samples containing 3 wt% silica can be attributed to changes in crystallinity rather than chemical modifications. These findings are consistent with the assumption that silica acts mainly as a physical compatibilizer and reinforcing filler, without altering the polymer backbone.

Morphological observations obtained from SEM and SEM-EDS analyses revealed pronounced differences among the blends depending on the PLA/PCL ratio and the presence of silica nanoparticles. Binary blends exhibited clear phase separation, with co-continuous structures at higher PCL contents and “sea-island” morphologies in PLA-rich

compositions. In blends without silica, inadequate interfacial adhesion and the presence of voids at the polymer–polymer boundary were frequently observed. The introduction of silica nanoparticles, particularly at 3 wt%, significantly improved the morphology, resulting in more uniform structures and reduced size of PCL droplets in PLA-rich blends. These improvements indicate enhanced compatibility between the phases, supporting the intended function of silica nanoparticles.

Analysis of surface properties included contact angle measurements, determination of surface free energy, and calculation of adhesion parameters for both binary and ternary systems. Contact angle results showed an increase in surface hydrophobicity in blends containing SiO₂ nanoparticles, which was contrary to initial expectations given the use of hydrophilic Aerosil 200 silica. This behavior can be explained by the surface chemistry of SiO₂, which contains hydrophilic silanol groups (Si–OH) and hydrophobic siloxane bridges (Si–O–Si). At elevated temperatures, silanol pairs begin to deactivate and condense into siloxane structures, gradually increasing the hydrophobic character of the silica surface. As a result, blends containing SiO₂ exhibited higher water contact angles. Surface free energy measurements further indicated that the addition of silica nanoparticles reduced the total surface free energy of the blends, with a more pronounced decrease observed at 1 wt% SiO₂. These findings suggest that the surface free energy of PLA/PCL blends can be tuned through controlled nanoparticle incorporation. Adhesion parameter calculations confirmed that the nanoparticles preferentially localize within the PCL phase, which is consistent with SEM–EDS observations. Previous studies support this behavior, noting that hydrophilic nanoparticles such as Aerosil 200 tend to migrate into the dispersed phase, whereas hydrophobic nanoparticles are more likely to accumulate at the polymer–polymer interface.

Thermal analyses further highlighted the influence of composition and nanoparticle content. DSC measurements showed that PLA crystallinity, although inherently low, increased in the presence of both PCL and silica nanoparticles, suggesting a nucleating effect. The effect varied across compositions but was most pronounced in blends containing 3 wt% silica. TGA results revealed two-step degradation behavior characteristic of immiscible polymer systems, corresponding to the degradation of PCL and PLA. However, blends containing silica exhibited higher onset temperatures and improved thermal stability. DMA analysis confirmed the presence of two relaxation

processes associated with the glass transitions of PLA and PCL, but also showed an increase in storage modulus in nanoparticle-modified blends, indicating enhanced rigidity.

Mechanical testing supported the observed morphological and thermal trends. PLA-rich blends exhibited higher stiffness and hardness, while PCL contributed to improved elongation at break. The addition of silica nanoparticles further increased the modulus and, in certain compositions, improved toughness. Among all investigated formulations, PLA/PCL/SiO₂ blends with ratios of 80/20/3 and 90/10/3 demonstrated the most balanced set of mechanical properties, including sufficient rigidity, resistance to deformation, and adequate elasticity for practical use.

Functional evaluation through laser engraving tests provided a direct assessment of the blends' applicability for relief and hot foil stamping printing plates. Binary blends often exhibited surface defects, deformation, or irregular relief geometry due to insufficient thermal stability. In contrast, PLA-rich blends containing 3 wt% silica produced well-defined relief structures with clear height differences between printing and non-printing areas. The surfaces remained stable under thermal loading, and the engraved structures retained their geometry without significant damage. These compositions also performed well in subsequent printing tests, consistently transferring the printing medium and maintaining motif fidelity.

Overall, the results of this research demonstrate that PLA/PCL/SiO₂ blends, particularly those with higher PLA content and 3 wt% silica, represent a promising biodegradable alternative to conventional printing plate materials. By optimizing the polymer ratio and nanoparticle concentration, it is possible to produce materials with chemical, morphological, surface, thermal, mechanical, and functional properties that approach those of polyoxymethylene, while offering the advantages of biodegradability and a more sustainable origin. The findings confirm the initial research hypotheses and provide a foundation for further development of biodegradable polymer systems tailored for advanced applications in the graphic arts industry.

Keywords: polylactic acid, polycaprolactone, silica nanoparticles, biodegradable polymer blends, printing plates

Sadržaj

1.	UVODNI DIO	1
1.1.	Svrha istraživanja	2
1.2.	Zadatak istraživanja.....	3
1.3.	Hipoteze istraživanja	6
2.	TEORIJSKI DIO	7
2.1.	Tiskovne forme za visoki tisak.....	8
2.1.1.	Materijali u izradi tiskovnih formi za visoki tisak	10
2.1.2.	Postupci izrade tiskovnih formi za visoki tisak.....	11
2.2.	Biorazgradivi materijali.....	18
2.2.1.	Polilaktid (PLA)	20
2.2.2.	Polikaprolakton (PCL)	23
2.3.	Polimerne mješavine i kompatibilizacija	24
2.3.1.	Polimerne mješavine	24
2.3.2.	Kompatibilizacija	26
2.4.	Potencijali primjene biorazgradivih materijala u izradi tiskovnih formi	30
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	33
3.1.	Pristup problemu	34
3.1.1.	Pregled dosadašnjih istraživanja	34
3.1.2.	Plan istraživanja	37
3.2.	Materijali i uređaji	40
3.2.1.	Priprava materijala	40
3.2.2.	Uređaji	43
3.3.	Metode karakterizacije	46
3.3.1.	FTIR-ATR spektroskopija	46
3.3.2.	SEM mikroskopija i EDS analiza.....	47

3.3.3. Određivanje slobodne površinske energije.....	48
3.3.4. Parametri adhezije	50
3.3.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	52
3.3.6. Termogravimetrijska analiza (TGA)	52
3.3.7. Dinamičko-mehanička analiza (DMA)	53
3.3.8. Rastezno ispitivanje.....	54
3.3.9. Mjerenje tvrdoće	55
4. REZULTATI I RASPRAVA	56
4.1. Karakterizacija polimernih mješavina.....	57
4.1.1. FTIR-ATR analiza	57
4.1.2. Izračun slobodne površinske energije	61
4.1.3. Određivanje parametara adhezije	65
4.1.4. Rezultati SEM i EDS analize	67
4.1.5. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)	82
4.1.6. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA).....	88
4.1.7. Rezultati dinamičko-mehaničke analize (DMA).....	94
4.1.8. Rezultati rasteznog ispitivanja	105
4.1.9. Rezultati mjerenja tvrdoće uzoraka.....	110
4.1.10. Usporedba odabranih mješavina i POM-a	111
5. ISPITIVANJE FUNKCIONALNOSTI POLIMERNIH MJEŠAVINA ZA IZRADU TISKOVNIH FORMI	113
5.1. Karakterizacija tiskovnih formi izrađenih iz polimernih mješavina	114
5.1.1. Makroskopske snimke izrađenih tiskovnih formi	115
5.1.2. Rezultati mjerenja visine tiskovnih elemenata	119
5.1.3. Rezultati mjerenja širine linija na tiskovnim formama	122
5.2. Izrada probnih otisaka	124
5.2.1. Testiranje tiskovnih formi u reljefnom tisku	124

5.2.2. Testiranje tiskovnih formi u dekorativnom foliotisku.....	132
6. ZAKLJUČAK	138
7. POPIS LITERATURE.....	147
Popis slika	161
Popis tablica	166
PRILOZI	168
ŽIVOTOPIS	170

1. UVODNI DIO

1.1. Svrha istraživanja

Zahvaljujući porastu osviještenosti o problemima vezanih uz klimatske promjene i zagađenje okoliša, biorazgradivi materijali u posljednjih desetak godina bilježe rast u proizvodnji i uporabi u širokom spektru ljudske djelatnosti, od medicine, autoindustrije, poljoprivrede pa do grafičke tehnologije, gdje se najviše koriste za izradu raznovrsne ambalaže, ali i filamenata za 3D tisak [1–6]. Biorazgradivi materijali koji se koriste za izradu ambalaže jesu polilaktid (PLA), celuloza te plastika dobivena na bazi škroba [7]. Kod 3D tiska biorazgradivi filamenti uglavnom se izrađuju od polilaktida, ali postoje i filamenti na bazi polikaprolaktona (PCL), soje te drvenih i konopljinih vlakana [8, 9]. Dosadašnja istraživanja u području izrade tiskovnih formi ostvarila su veliki napredak kada su u pitanju ekološki povoljni procesi izrade samih tiskovnih formi. Uvođenjem sustava digitalne izrade tiskovnih formi, laserske ablacije i laserskog graviranja eliminirani su brojni međuprocеси u izradi tiskovnih formi u kojima su korišteni materijali i otapala s nepovoljnim učinkom na okoliš. Međutim, područje razvoja ekoloških materijala koji bi se koristili za izradu tiskovnih formi još nije dovoljno istraženo, stoga je svrha ovog istraživanja napraviti ekološki prihvatljivu tiskovnu formu za visoki tisak od biorazgradivih materijala. S obzirom na to da je grafička tehnologija jedno od područja djelatnosti koje vrlo često koristi biorazgradive materijale za izradu različitih proizvoda, korištenjem tih materijala i u samom procesu proizvodnje može se dodatno doprinijeti percepciji grafičke tehnologije kao zelene i održive djelatnosti.

Očekivani doprinosi istraživanja su:

- Definiranje utjecaja različitih udjela biorazgradivih polimera s dodatkom nanočestica SiO_2 na svojstva pripremljenih polimernih mješavina;
- Predviđanje svojstava međupovršine polimer/polimer na osnovi proračuna parametara adhezije (termodinamičkog rada adhezije, međupovršinske energije i koeficijenta razlijevanja);
- Dobivanje kompozitnog materijala od biorazgradivih polimera koji će svojim svojstvima odgovarati materijalima koji se upotrebljavaju za izradu tiskovne forme u reljefnom tisku i tiskovne forme za otiskivanje folijom;
- Uvođenje biorazgradivih materijala u procese izrade tiskovnih formi;

- Izdavanje preporuka za mogućnosti korištenja biorazgradivih materijala u izradi funkcionalnih tiskovnih formi za visoki tisak.

1.2. Zadatak istraživanja

Glavni zadatak ovog istraživanja je bio napraviti mješavine različitih udjela polilaktida (PLA) i polikaprolaktona (PCL) u dvokomponentnom sustavu i mješavine različitih udjela PLA i PCL-a uz dodatak nanočestica silike (SiO_2) u trokomponentnom sustavu te odabrati onu koja će svojim svojstvima najviše odgovarati materijalima koji se trenutačno koriste kao tiskovne forme u visokom tisku, s naglaskom na primjenu u tehnici reljefno utiskivanje i dekorativno otiskivanje folijom. Kao referentni materijal korišten je polioksimetilen (POM), s obzirom na to da se u nekim slučajevima koristi kao materijal za izradu takvih tiskovnih formi.

Polioksimetilen je termoplastični materijal stabilnih mehaničkih svojstava na temperaturama između -40 i 85 °C. POM postoji u dvije varijante, a to su POM-H (homopolimer) i POM-C (kopolimer). POM-H ima nešto nižu temperaturu staklastog prijelaza u odnosu na POM-C, a ona se nalazi u intervalu od -85 do -70 °C, a dok se temperatura staklastog prijelaza za POM-C nalazi u intervalu od -65 do -60 °C. Temperatura taljenja niža je za kopolimer POM-C te se nalazi između 164 i 168 °C, a za homopolimer POM-H ta se temperatura penje prema višim vrijednostima te se nalazi između 175 i 178 °C. Tvrdća mu iznosi oko 83 Shore D. Modul elastičnosti iznosi 3400 MPa, prekidna čvrstoća 79 MPa, a prekidno istezanje mu iznosi 45%. Koristi se kao konstrukcijski materijal za izradu dijelova za strojeve i uređaje u elektronskoj industriji te u autoindustriji. Pogodan je za lasersko graviranje pa se zadnjih godina koristi i kao materijal za izradu tiskovnih formi za reljefni tisak i otiskivanje folijom. Usprkos svojim poželjnim svojstvima i rasprostranjenosti u raznim granama industrije, polioksimetilen pripada skupini plastičnih materijala koji nisu povoljni za okoliš zbog svog dugog vremena razgradnje, a osim toga, tijekom toplinske obrade dolazi do stvaranja formaldehida, otrovnog plina koji može izazvati iritacije kože, očiju i respiratornih organa te alergijske reakcije [10–12].

Kako bi se moglo odrediti koja od mješavina najviše odgovara referentnom materijalu, bilo je potrebno provesti ispitivanja kojima su se odredila kemijska, morfološka, površinska, toplinska, mehanička i funkcionalna svojstva uzoraka.

Za karakterizaciju navedenih svojstava uzoraka korištene su sljedeće metode:

- Fourierova transformirana infracrvena (FTIR-ATR) spektroskopija je korištena kako bi se odredilo je li kod dobivenih uzoraka došlo do nekih kemijskih promjena unutar mješavina te da li dodatak nanočestica SiO_2 utječe na kemijske promjene u mješavinama. Također, rezultati FTIR-ATR spektroskopije poslužili su i za analizu i bolje razumijevanje rezultata dobivenih ostalim mjerenjima.
- Površinska svojstva izrađenih mješavina određena su mjerenjem kontaktnog kuta s pomoću referentnih tekućina. Ti su rezultati omogućili izračun slobodne površinske energije uzoraka i parametara adhezije. Određivanjem slobodne površinske energije dobio se uvid u mogućnost korištenja ovih materijala u izradi tiskovne forme za foliotisak u kojem je na tiskovnu formu potrebno nanijeti foliju kako bi se izvršilo otiskivanje. Na temelju izračuna parametara adhezije određena je adhezija između komponenata u polimernoj mješavini. Napravljena je i analiza površine s pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) i 2D analiza s pomoću optičkog mikroskopa;
- Strukturna i morfološka analiza uzoraka provedena je SEM analizom presjeka uzoraka te je na taj način određen smještaj pojedinih komponenti unutar uzorka;
- Energetska disperzivna spektroskopija (EDS) je provedena kako bi se odredilo koji su kemijski elementi prisutni u uzorcima;
- Toplinska ispitivanja su provedena kako bi se provela toplinska stabilnost izrađenih mješavina. Provedena je diferencijalno - pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA) i dinamičko - mehanička analizu (DMA). Određivanje toplinskih svojstava je značajno i zbog visokih temperatura koje se primjenjuju kod otiskivanja folijom;
- Za ispitivanje mehaničkih svojstava provedena su rastezna ispitivanja kako bi se odredili elastični modul, prekidna čvrstoća, prekidno istezanje i rad loma. Također provedeno je i mjerenje tvrdoće po Shore D metodi te određivanje visine tiskovnih elemenata i slobodnih površina tiskovnih formi dobivenih iz uzoraka s pomoću mikrometra. Ova ispitivanja su provedena kako bi se utvrdilo da li izrađene mješavine mogu izdržati naprezanja tijekom reljefnog tiska i otiskivanja folijom.

- Funkcionalna svojstva izrađenih tiskovnih formi provjerena su prijenosom motiva na polimerne mješavine laserskim graviranjem te utiskivanjem reljefa i folije na različite tiskovne podloge. Utiskivanje je provedeno na komercijalnim tiskovnim podlogama, recikliranom i uredskom papiru te na kartonu. Na kraju je na otiscima provedena vizualna procjena kako bi se utvrdila mogućnost primjene izrađenih biorazgradivih tiskovnih formi u tehnikama reljefno utiskivanje te dekorativno otiskivanje folijom.

1.3. Hipoteze istraživanja

Hipoteze istraživanja su:

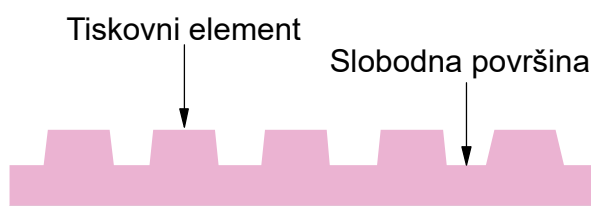
1. Kombinacijom definiranog udjela komponenti polilaktidne kiseline, polikaprolaktona i nanočestica silike moguće je pripremiti materijal optimalnih svojstava za izradu funkcionalne tiskovne forme za visoki tisak.
2. Dodatak nanočestica silike pozitivno djeluje na mješljivost i pridonosi poboljšanju površinskih, mehaničkih, toplinskih i strukturalnih svojstava polimernih mješavina.
3. Na osnovi proračuna parametara adhezije moguće je predvidjeti svojstva međupovršine u dvokomponentnim i trokomponentnom sustavu polimer / polimer i polimer / punilo / polimer.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Tiskovne forme za visoki tisak

Tehnika visokog tiska pojavila se još u 6. stoljeću u Kini, gdje su se za otiskivanje koristile rezbarene drvene pločice. Ista se tehnika u Europi pojavljuje u 15. stoljeću zaslugom Johanna Gutenberga i njegovog izuma pomičnih slova izrađenih od olova, a izrađivana su još i od slitina cinka, magnezija, kositra i antimona. Otkrićem američkog kontinenta Kristofora Kolumba 1492. godine, kao materijal za izradu tiskovnih formi počinje se koristiti guma iz kaučuka, što se može smatrati prvim biorazgradivim materijalom korištenim u izradi tiskovnih formi za visoki tisak. Gumene tiskovne forme korištene su sve do sredine 20. stoljeća kada u uporabu dolaze fotopolimerni materijali [13]. Danas je primjena tiskovnih formi za visoki tisak izuzetno široka s obzirom na to da se koristi u otiskivanju na različite tiskovne podloge tako da su materijali koji grade tiskovnu formu i njihova svojstva vrlo različita.

Neovisno o primjeni, svaka tiskovna forma za visoki tisak ima isti presjek, odnosno, sastoji se od izdignutih tiskovnih elemenata i udubljenih slobodnih površina (slika 1). Tiskovni elementi su dijelovi na koje se u procesu otiskivanja nanosi tiskarska boja kako bi se motiv mogao prenijeti na tiskovnu podlogu.



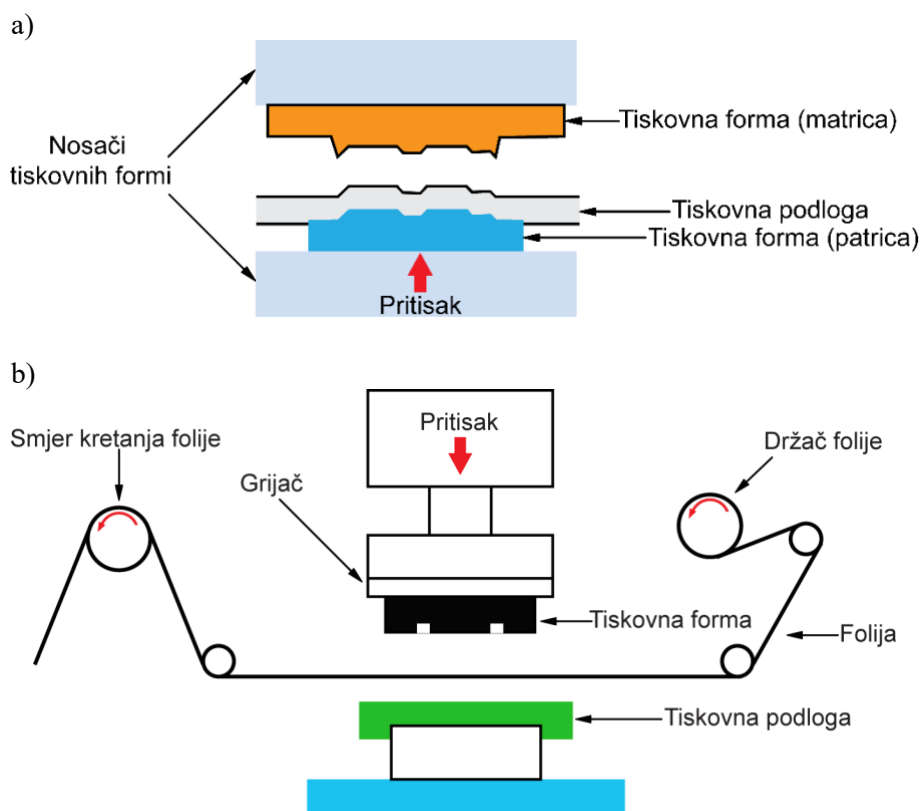
Slika 1: Prikaz tiskovne forme za visoki tisak

Tiskovne forme za visoki tisak primjenjuju se za otiskivanje u raznim tehnikama visokog tiska poput knjigotiska, fleksotiska, suhog ofseta, reljefnog tiska i otiskivanja folijom. Knjigotisak se smatra najstarijom tehnikom visokog tiska i danas se koristi vrlo rijetko. Trenutačno najpopularnija tehnika visokog tiska je fleksotisak koji se koristi za tisak široke palete ambalažnih proizvoda. Tehnika suhog ofseta jedina je indirektna tehnika visokog tiska te je stoga slična plošnom tisku, ali za razliku od njega, ne koristi otopinu za vlaženje. Suhi ofset primarno se koristi za tisak na proizvodima kao što su čaše, posudice, kantice, limenke za piće, kao i na tubama, staklenkama te njihovim zatvaračima (čepovima i poklopcima) [14].

Reljefni tisak (engl. *blind embossing*, njem. *Blinddruck*) je tehnika visokog tiska kod koje se na tiskovnu podlogu ne prenosi tiskarska boja već se pritiskom s pomoću tiskovne forme u tiskovnoj podlozi formira određeni reljef. Često se naziva i slijepo reljefno utiskivanje a koristi se u slučajevima kada se želi postići taktilan efekt koji daje posebnu vrijednost proizvodu ili tiskanom materijalu. Koristi se u ukrašavanju luksuzne ambalaže, otiskivanju poslovnih materijala, brendiranju proizvoda i na etiketama, personaliziranim proizvodima i slično. Također, reljefni tisak se koristi kod otiskivanja na Brailleovom pismu za slijepe osobe [15].

Tehnika foliotiska (engl. *hot foil embossing*) je tehnika visokog tiska kod koje dolazi do prijenosa tankog sloja obojene folije na tiskovnu podlogu. Prijenos folije se ostvaruje pritiskom zagrijane tiskovne forme i folije na tiskovnu podlogu. Naziva se i dekorativno otiskivanje jer omogućava dobivanje ekskluzivog i vizualno dojmljivog izgleda proizvoda. Koristi se u luksuznoj ambalaži, na etiketama premium proizvoda, koricama knjiga, pozivnicama, vizitkama, zaštiti dokumenata, sigurnosnim oznakama i slično.

Reljefno utiskivanje i dekorativno otiskivanje folijom su tehnike koje se primjenjuju u završnoj obradi proizvoda a često se koriste u kombinaciji s ofsetnim plošnim tiskom i fleksotiskom. Slika 2 prikazuje princip reljefnog tiska i foliotiska.



Slika 2 - Princip a) reljefnog tiska i b) dekorativnog foliotiska

2.1.1. Materijali u izradi tiskovnih formi za visoki tisak

Nekoć su se za izradu tiskovnih formi za visoki tisak koristili razni metali poput cinka, magnezija, olova, kositra i antimona. Danas se metalne ploče, koje su građene od magnezija i cinka koriste isključivo u izradi tiskovnih formi koje nalaze primjenu u reljefnom tisku i otiskivanju folijom. Razvojem tehnologije i širenjem primjene tehnike visoki tisak metalne ploče bivaju najprije zamijenjene gumom, a kasnije fotopolimernim materijalima. Polimerni materijali koji se danas koriste u izradi tiskovnih formi za visoki tisak sadrže različite vrste kopolimera, od kojih su najčešći triblok kopolimere stiren–butadien–stiren (SBS) i stiren–izopren–stiren (SIS), koji pripadaju skupini termoplastičnih elastomera, pri čemu elastična svojstva proizlaze iz elastomerne domene smještene između termoplastičnih stirenskih blokova. Uz kopolimere, materijali sadrže fotoinicijatore osjetljive na UV zračenje, plastifikatore koji dodatno omekšavaju sustav, bojila i druge dodatke. Ovisno o primjeni tiskovne forme će se, zbog različitog sastava, međusobno razlikovati u površinskim, strukturalnim, kemijskim, mehaničkim i toplinskim svojstvima.

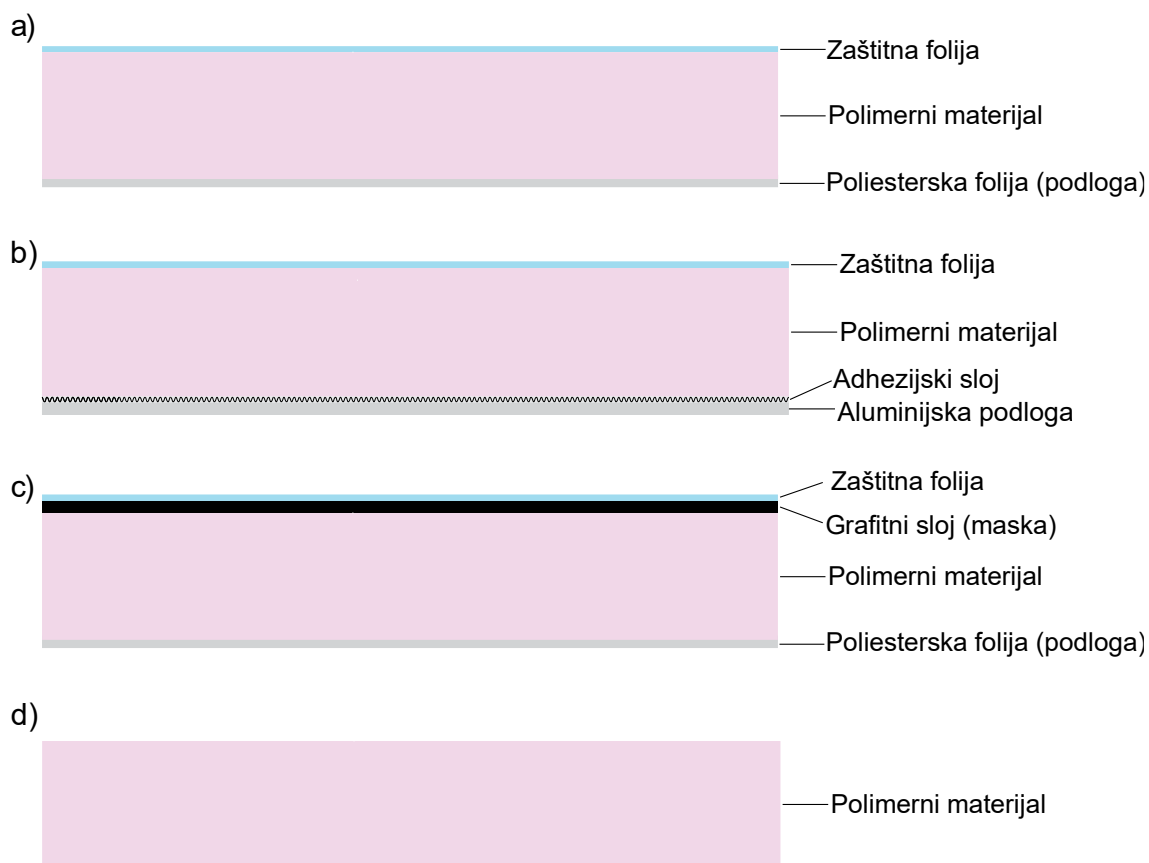
Polimerna tiskovna forma za visoki tisak može biti ravna i pričvršćena na aluminijsku podlogu, podlogu od čelika ili na plastičnoj foliji s adhezivom ili obostrano adhezivnim filmom. Također, dostupne su i tiskovne forme u cilindričnom obliku (engl. *sleeve*).

Za izradu tiskovnih formi za visoki tisak dostupni su materijali koji se nalaze u tekućem i čvrstom agregacijskom stanju. Tekući su na bazi fotomonomera, a čvrsti mogu biti građeni od smjese tekućeg fotomonomera i čvrstog polimera te od čvrstog polimera koji može dodatno polimerizirati izlaganjem odgovarajućem zračenju. Neobrađeni polimeri sastoje se od nezasićenih monomera, elastomera i fotoinicijatora, osjetljivih na UV zračenje, čija je uloga pokretanje fotokemijske reakcije u polimeru. Topivi su u vodi i u organskim otapalima. Mogu se koristiti za izradu fotoosjetljivih slojeva te za izradu čitave tiskovne forme. Polimerni materijali koji se koriste za izradu tiskovnih formi za reljefni tisak i otiskivanje folijom sličnih su sastava i svojstava kao i materijali koji se koriste i za preostale podvrste visokog tiska s određenim specifičnostima s obzirom na način prijenosa motiva na tiskovnu podlogu [16, 17].

Guma i elastomerni materijali se mogu koristiti za izravno lasersko graviranje za koje nije potrebno korištenje razvijača te su stoga ti materijali ekološki prihvatljiviji od fotopolimera. Gumene tiskovne forme imaju lošu dimenzionalnu stabilnost, stoga se u tisku pojavljuje veliki prirast rasterskog elementa. S druge strane, tiskovne forme načinjene od elastomernih

materijala daju otiske visoke kvalitete pa se koriste u fleksotisku za tisak ambalaže [13, 15, 18–20].

S obzirom na široku primjenu tiskovnih formi za visoki tisak izbor materijala koji će graditi tiskovnu formu i svojstva izrađene tiskovne forme utjecat će izravno na reproduksijski proces i razinu kvalitete otisnutog proizvoda. U nastavku su prikazani presjeci različitih tiskovnih formi dostupnih danas na tržištu (slika 3).



Slika 3: Presjeci različitih tiskovnih formi za visoki tisak: a) jednoslojna tiskovna forma, b) višeslojna tiskovna forma, c) polimerna tiskovna forma s maskom za digitalne sustave izrade, d) tiskovna forma za lasersko graviranje

2.1.2. Postupci izrade tiskovnih formi za visoki tisak

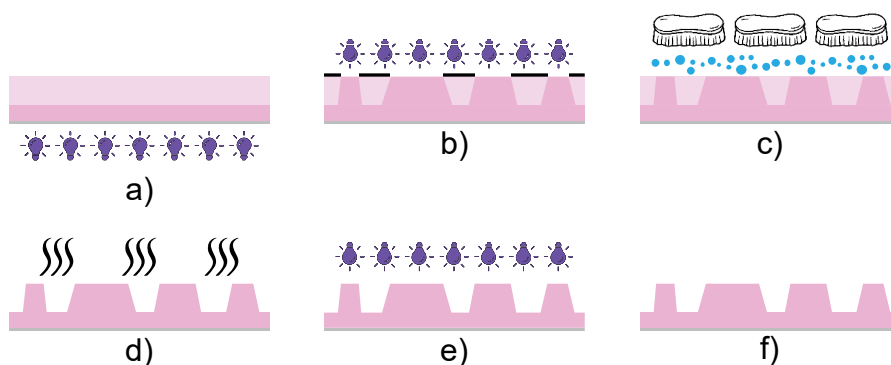
Tiskovne forme za visoki tisak moguće je izraditi konvencionalnim (engl. *Computer to Film to Plate*, CtFtP) i digitalnim (engl. *Computer to Plate*, CtP) postupcima. Kod izrade tiskovnih formi u oba sustava, formiranje tiskovnih elemenata i slobodnih površina se zasniva na fotokemijskim promjenama koje se odvijaju u polimernom materijalu te na kemijskim i

mehaničkim procesima kojim se izložena tiskovna forma podvrgava nakon izlaganja odgovarajućem zračenju. Motiv za reprodukciju se u konvencionalnom postupku prenosi putem grafičkog predloška (filma) na površinu tiskovne forme a u digitalnim postupcima primjenom novih materijala na bazi ugljika i primjenom naprednih računalnih i laserskih sustava. Neovisno o postupku prijenosa motiva, na formiranje tiskovnih elemenata utječe višestruko izlaganje polimernog materijala UV zračenju kako bi došlo do reakcije polimerizacije u izloženom dijelu polimernog materijala i do stabilizacije izrađene tiskovne forme. Na formiranje slobodnih površina utječe obrada materijala u odgovarajućem otapalu uslijed koje dolazi do uklanjanja neosvijetljenog dijela polimera s površine buduće tiskovne forme. Digitalni postupci izrade tiskovnih formi se razlikuju od konvencionalnih jer omogućavaju izradu tiskovnih formi u računalno kontroliranim sustavima, bez korištenja filmova, sa smanjenom primjenom ekološki nepovoljnih materijala i procesa, te izradu tiskovnih formi čija je razina kvalitete znatno viša od konvencionalne.

Tiskovne forme za visoki tisak izrađene od tekućeg fotomonomera dobivaju se postupkom u kojem se na polimernu foliju nanese sloj tekućeg fotoosjetljivog monomera, a nakon nanošenja slijedi osvjetljavanje kroz kopirni predložak. Za vrijeme osvjetljavanja fotoni iz izvora svjetlosti prodiru kroz transparentni dio kopirnog predloška, ulaze u fotopolimerni sloj te pokreću raspad fotoincijatora čime započinje polimerizacija. Nakon osvjetljavanja slijedi razvijanje određenim otapalima pri čemu se odstranjuju zaostali dijelovi polimernog sloja koji nisu polimerizirali prilikom djelovanja zračenja. Čvrsta smjesa tekućeg fotomonomera i čvrstog polimera predstavlja fotoosjetljivu smjesu koja se može nanijeti na podlogu te se tako dobije predoslojena ploča za izradu tiskovnih formi. Kod ovakvih fotopolimera prilikom razvijanja neosvijetljeni dijelovi polimernog sloja moraju biti podjednako dobro topljivi u određenom otapalu. Nakon što dođe do fotopolimerizacije, fotomonomer prelazi u polimer i njegovi lanci se umreže s lancima postojećeg čvrstog polimera. Novonastala smjesa ne može se ukloniti otapalom. Drugi primjer krutog fotopolimera jest čvrsti polimer koji može dalje fotopolimerizirati. Takvi polimeri imaju prostrane lance u kojima postoje nezasićene veze između ugljikovih atoma. Djelovanjem izvora zračenja na nezasićene veze između ugljikovih atoma u lancima polimera pucaju, a slobodne valencije povezuju lance i time stvaraju novi polimer čije molekule imaju mrežastu strukturu rasprostranjenu u sve tri dimenzije.

Postupak dobivanja tiskovnih formi od tekućeg fotopolimera (slika 4) se provodi u specijaliziranom uređaju za osvjetljavanje gdje se koriste samoljepljivi graničnici kako bi se

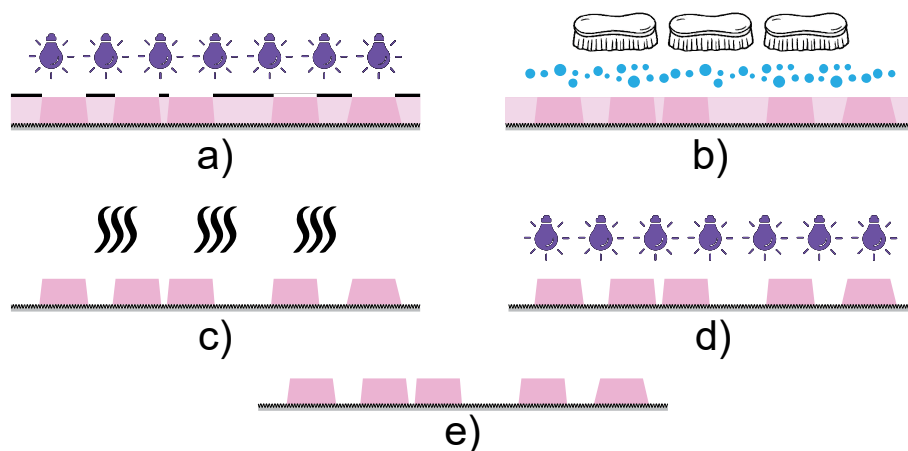
mogao odrediti format tiskovne forme. Također, važno je postaviti poliestersku foliju između fotomonomera i predloška te stakla kako bi se spriječio njihov kontakt. Tri faze osvjjetljavanja su predekspozicija, glavna ekspozicija i postekspozicija. U fazi predekspozicije osvjetljava se donji dio fotomonomera kako bi se dobio čvrsti dio koji će služiti kao nositelj tiskovne forme. Provođi se bez filma, a vrijeme trajanja je unaprijed određeno od strane proizvođača. Važno je da u tom vremenskom intervalu UV zračenje dopre do 1/3 debljine fotomonomera kako bi donji dio buduće tiskovne forme mogao vršiti funkciju podloge. Nakon predekspozicije slijedi glavna ekspozicija tijekom koje se preko predloška UV zračenjem osvjetljavaju nezaštićeni dijelovi koji pritom postaju netopivi i tako tvore tiskovne elemente. Nakon osvjetljavanja slijedi postupak kemijske i mehaničke obrade tiskovne forme kako bi se uklonili neosvijetljeni dijelovi. Razvijanje je kemijski postupak u kojem se u odgovarajućem otapalu uklanjaju preostali topivi dijelovi tiskovne forme. Također se s pomoću četki mehanički uklanjaju zaostali neosvijetljeni dijelovi fotomonomera. Zadnji korak u ovoj fazi je sušenje tiskovne forme. Posljednja faza u izradi je postekspozicija tijekom koje dolazi do dodatnog učvršćivanja tiskovnih elemenata i poboljšanja mehaničkih svojstava tiskovne forme. Postekspozicijom dolazi do umrežavanja preostalih monomera, a vrši se u vakuumu kako bi se tiskovni elementi u potpunosti stabilizirali.



Slika 4: Shematski prikaz izrade fotopolimerne tiskovne forme od tekućeg fotopolimera: a) predekspozicija, b) glavna ekspozicija, c) razvijanje, d) sušenje, e) postekspozicija, f) izrađena tiskovna forma

Dobivanje tiskovne forme od krutog polimera sličan je postupku za dobivanje tiskovne forme od tekućeg monomera s time da u ovom slučaju postupak može provesti i bez predekspozicije (slika 5). Tijekom ekspozicije UV zračenje dopire kroz negativski predložak do fotopolimera te pokreće proces polimerizacije. Nakon toga slijedi kemijsko i mehaničko uklanjanje zaštitnog filma s neosvijetljenim dijelovima polimera. Osvijetljeniji dijelovi su postali netopivi i imaju

funkciju tiskovnih elemenata, a neosvijetljeni dijelovi se uklanjaju kemijskim i mehaničkim putem. Na kraju slijedi postekspozicija kako bi se tiskovni elementi dodatno učvrstili.



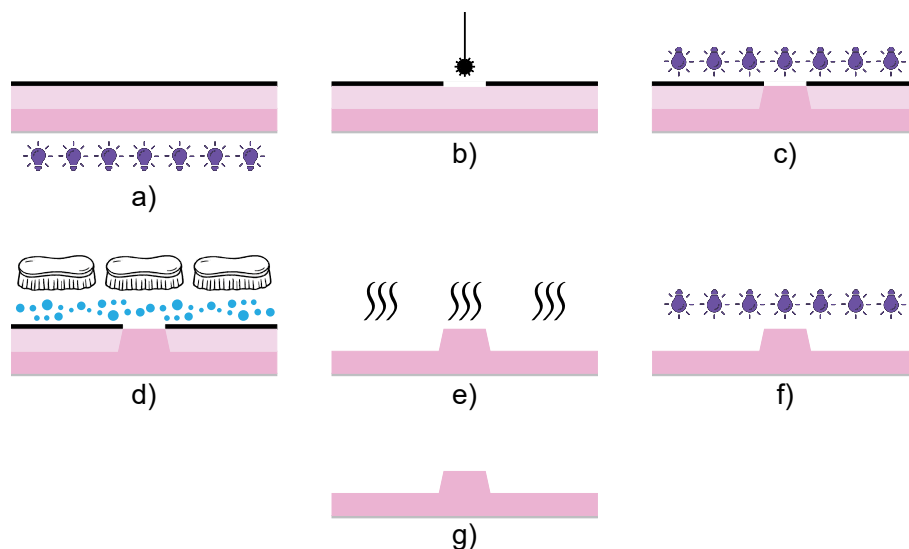
Slika 5: Shematski prikaz izrade fotopolimerne tiskovne forme od krutog fotopolimera: a) glavna ekspozicija, b) razvijanje, c) sušenje, d) postekspozicija, e) izrađena tiskovna forma

U CtP postupcima izrade fotopolimernih tiskovnih formi za visoki tisak grafički film se ne koristi u klasičnom smislu, kao u konvencionalnim procesima. Ipak, imajući u vidu da izrađena tiskovna forma za visoki tisak ima geometrijsku razliku između tiskovnih elemenata i slobodnih površina, selektivno osvjetljavanje površine polimernog materijala se provodi na način da CtP sustavi koriste tzv. masku. Maska ima ulogu grafičkog filma (predloška), odnosno, tijekom osvjetljavanja tiskovne forme omogućava da jedan dio površine polimernog materijala bude osvjetljen i formira tiskovne elemente a da drugi dio površine polimernog materijala ostane neosvijetljen (predstavljat će buduće slobodne površine). U procesima izrade tiskovnih formi za visoki tisak, maska je građena od materijala na bazi grafita i visoke je gustoće zacrnjenja kako bi simulirala ulogu grafičkog filma.

Danas se najčešće primjenjuju dva postupka izrade tiskovnih formi izravno iz računala kod kojih se primjenjuje maska: sustav koji koristi LAMS masku (engl. *Laser Ablated Mask System*) i sustav koji koristi TIL film (engl. *Thermal Imaging Layer*). Na slikama Slika 6 i Slika 7 shematski su prikazani postupci izrade tiskovnih formi primjenom ta dva postupka.

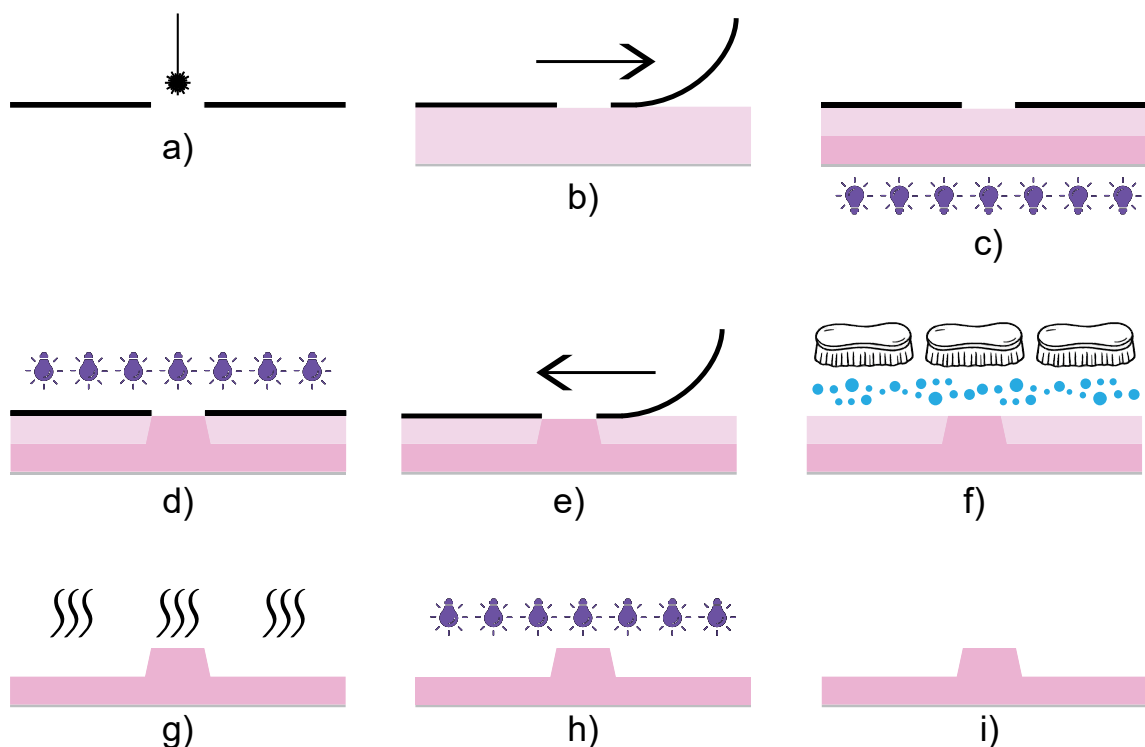
Na slici 6 prvi korak u dobivanju tiskovne forme je UV predekspozicija s donje strane fotopolimera kako bi se dobila opna koja će u novonastaloj tiskovnoj formi imati funkciju čvrste osnove. Nakon toga slijedi laserska ablacija LAMS maske u CtP uređaju prilikom koje se oslobađaju mjesta na kojima će se nalaziti budući tiskovni elementi. Za lasersku ablaciju koristi Nd:YAG laser valne duljine 1064 nm. Iduća je glavna ekspozicija tijekom koje se na mjestima

na kojima više nema LAMS maske stvaraju tiskovni elementi, nakon čega slijedi razvijanje prilikom kojeg se uklanjaju neosvijetljeni dijelovi polimera te sušenje. Zadnji koraci su dvije postekspozicije koje se provode s pomoću UV-A i UV-C zračenja. UV-A ima valnu duljinu od 315 do 400 nm te omogućava dodatnu polimerizaciju i umrežavanje fotopolimernog materijala čime se postižu potpuna mehanička stabilnost i dugotrajnost tiskovne forme. S druge strane, UV-C ima valnu duljinu od 200 do 280 nm, a tom se postekspozicijom smanjuje površinska ljepljivost.



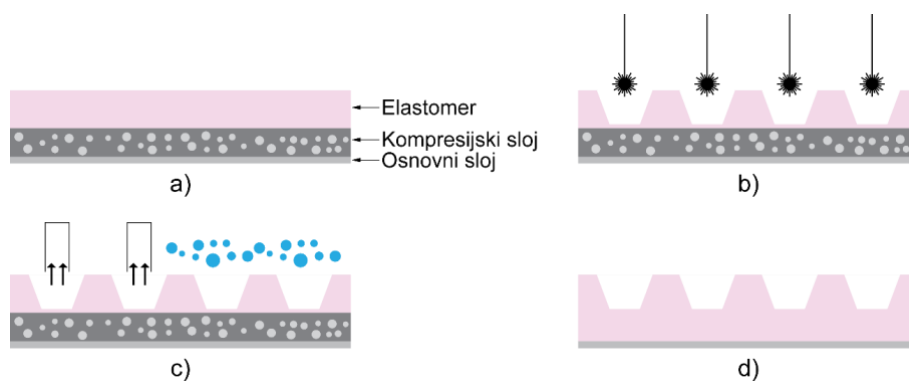
Slika 6: Shematski prikaz CtP postupka s LAMS maskom: a) predexpozicija, b) laserska ablacija, c) glavna ekspozicija, d) razvijanje, e) sušenje, f) postekspozicija i g) izrađena tiskovna forma

Kod TIL film tehnologije (slika 7) u prvom koraku provodi se laserska obrada TIL filma tako da područja na kojima je došlo do ablacije predstavljaju područja kroz koja će u ekspoziciji prolaziti UV zračenje i stvarati tiskovne elemente. Zatim slijedi laminiranje filma na polimer tijekom kojeg se TIL film prenosi na površinu fotopolimera. Kao i kod LAMS maske i kod ove tehnologije također postoji predekspozicija kojom se učvršćuje podloga buduće tiskovne forme. Idući korak je glavna ekspozicija tijekom koje dolazi do polimerizacije osvijetljenih dijelova fotopolimera. Nakon toga TIL film se uklanja i može se pospremiti za ponovnu uporabu. Idući koraci su razvijanje prilikom kojeg se uklanjaju neosvijetljeni dijelovi fotopolimera i sušenje. Zadnji korak su UV-A i UV-C postekspozicije čija je uloga osigurati potpunu polimerizaciju tiskovne forme i poboljšavanje njenih mehaničkih svojstava te smanjenje ljepljivosti površine, kao i kod postupka s LAMS maskom.



Slika 7: Shematski prikaz CtP postupka s TIL filmom: a) laserska ablacija TIL filma, b) laminiranje TIL filma, c) preekspozicija, d) glavna ekspozicija, e) uklanjanje TIL filma, f) razvijanje, g) sušenje, h) postekspozicijam i i) izrađena tiskovna forma

Najnovija tehnologija izrade tiskovnih formi za visoki tisak jest postupak laserskog graviranja pri kojem se laserskom zrakom uklanja dio materijala s površine tiskovne forme i tako nastaju slobodne površine (8). Neuklonjeni dijelovi imaju funkciju tiskovnih elemenata. Višak uklonjenoj materijala uklanja se sustavom za usisavanje ili ispiranjem u vodi. Za graviranje materijala na bazi gume uglavnom se koriste CO₂ laseri valne duljine od 10640 nm [13, 15, 18, 19]. Prednost takvog sustava izrade tiskovne forme je u malom broju radnih faza što omogućuje izradu tiskovne forme u samo dva koraka. Nedostatak je smanjena kvaliteta izrade rubova tiskovnih elemenata što izravno može utjecati na svojstva izrađenih otisaka.



Slika 8: Prikaz laserskog graviranja tiskovne forme: a) presjek tiskovne forme, b) lasersko graviranje tiskovne forme, c) usisavanje ili ispiranje u vodi i d) izrađena tiskovna forma

Trendovi u razvoju tiskovnih formi govore u prilog laserskom graviranju kao postupku izrade tiskovnih formi za visoki tisak umjesto postupaka koji uključuju različite fotokemijske procese. Razlog je ponajprije u znatno većoj brzini i jednostavnosti izrade jer lasersko graviranje omogućuje izravnu digitalnu obradu materijala tiskovnih formi bez višefaznih postupaka osvjtljavanja, razvijanja i različitih procesa završnih obrada.

Osim ubrzanja reprodukcijanskog procesa, lasersko graviranje donosi i značajne ekološke prednosti. Budući da ne koristi ekološki nepovoljna otapala niti značajne količine vode, smanjuje potrošnju resursa i količinu opasnog otpada. Nepovoljna strana, u smislu niske kvalitete otisaka i smanjene preciznosti reproduciranja finih detalja, će se vjerojatno, u bliskoj budućnosti prevladati usklađivanjem svim parametara koji mogu utjecati na kvalitetu izrade tiskovnih formi.

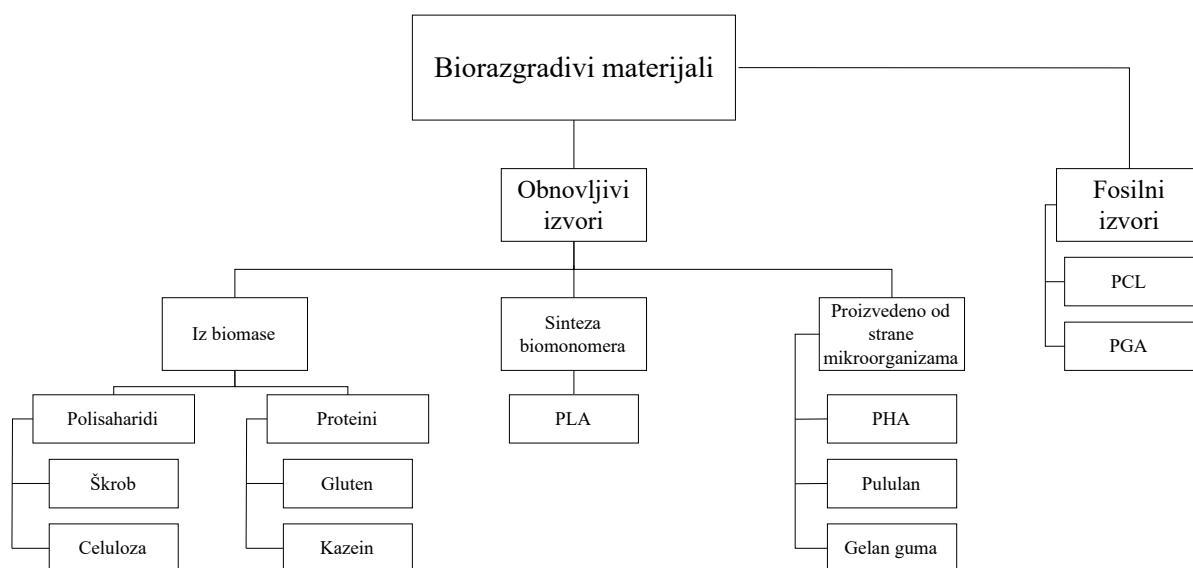
2.2. Biorazgradivi materijali

Biorazgradivi materijali su materijali prirodnog (tzv. biopolimeri) ili sintetskog porijekla koji djelovanjem bakterija, gljivica ili drugih mikroorganizama ulaze u biokemijski proces pretvaranja materijala u vodu, biomasu, ugljikov dioksid ili metan u određenom vremenskom periodu. Biorazgradnja ovisi o uvjetima poput lokacije, temperature, vlage, prisustvu kisika i mikroorganizama, o okruženju u kojem se provodi (industrijska biorazgradnja, vrtni kompost, tlo ili voda) te o samom materijalu i njegovim svojstvima poput strukture, morfologije, kristalnosti, topljivosti, hidrofilnosti i hidrofobnosti i molekulske mase. Proces biorazgradnje može bit aeroban i anaeroban. Aerobna razgradnja odvija se u prisutnosti kisika pri čemu nastaje ugljikov dioksid, dok se kod anaerobne razgradnje u kojoj nema prisustva kisika, uz ugljikov dioksid, razvijaju i metan ili sumporovodik. ASTM D 6400 i ISO/DIS 117088 standardi navode da je proizvod sastavljen od homopolimera biorazgradiv ako mu se 60% organskog ugljika pretvori u ugljikov dioksid u roku od 180 dana, a za kopolimere i mješavine to iznosi 90% unutar 180 dana [21–25].

Proces biorazgradnje bioplastike odvija se u tri faze. Prva faza uključuje biodeterioraciju tijekom koje polimeri podliježu kemijskoj, mehaničkoj i fizikalnoj promjeni kao rezultat biološke aktivnosti mikroorganizama na površini materijala. Poroznost je specifična pojava za ovu fazu biorazgradnje. Druga faza se naziva još i biofragmentacija gdje aktivnost mikroba uzrokuje raspadanje polimera na oligomere i monomere. U trećoj fazi odvija se asimilacija bioplastike prilikom koje mikroorganizmi koriste biofragmentirane dijelove kao hranu i pretvaraju ih u ugljikov dioksid, vodu i biomasu. Narušavanje mehaničkih svojstava započinje još u prvoj fazi, a promjene u površinskim svojstvima i gubitku mase dešavaju se tijekom preostale dvije faze [26].

Biorazgradivi materijali se mogu dobiti (slika 9):

- izravno iz biomase poput polisaharida (škrob i celuloza) i proteina (gluten i kazein);
- kemijskom sintezom iz obnovljivih bioloških monomera poput mliječne kiseline, iz čega se dobiva polilaktid (PLA);
- od strane mikroorganizama, poput nekih polisaharida (gelan guma i pululan) i poli(hidroksi-alkanoat)a (PHA);
- iz fosilnih izvora poput polikaprolaktona (PCL) i poliglikolna kiselina (PGA) [27].



Slika 9: Podjela biorazgradivih materijala prema izvoru sirovina

Važno je napomenuti da također postoje i materijali koji se dobivaju iz prirodnih izvora, ali nisu biorazgradivi. U tu grupu pripadaju polietilen (PE), polipropilen (PP) i poli(etilen-terftalat) (PET) koji se, osim iz fosilnih izvora, mogu dobiti iz kukuruza i šećerne trske [28].

Prema podacima organizacije European Bioplastics, globalna proizvodnja bioplastike (biorazgradive i ne-biorazgradive) u 2020. godini je iznosila 2.11 milijuna tona, od toga je 58.1% čini biorazgradiva plastika, a 41.9% čini ne-biorazgradiva plastika iz obnovljivih izvora. Pretpostavka je da će do 2025. godine ta brojka iznositi otprilike 2.87 milijuna tona. Najveći udio uporabe među biorazgradivim materijalima imaju PLA i mješavine dobivene iz škroba, oba materijala trenutačno čine 18.7% ukupne svjetske proizvodnje bioplastike. Industrije koje najviše koriste biorazgradive materijale su ambalažna industrija i grafička tehnologija gdje se koriste za izradu fleksibilne i čvrste ambalaže [29].

Osim u grafičkoj tehnologiji, gdje se uz ambalažu primjenjuju i za izradu filamenata za 3D printere, biorazgradivi materijali koriste se i u brojnim drugim djelatnostima. U medicini se najviše koriste PLA i PCL u inženjerstvu umjetnih tkiva, a PLA se još koristi i za izradu vijaka koji se ugrađuju u zglobove, koljena i ruke te za izradu šipki za ligamente, a istraživanja su pokazala i potencijal u korištenju kod izrade filmova i kapsula za lijekove [30–33]. U autoindustriji se biorazgradivi materijali koriste za izradu unutrašnjih dijelova automobila [34], dok se u poljoprivredi od njih izrađuju filmovi za malčiranje, razne vezice i sustavi za navodnjavanje [35, 36].

2.2.1. Polilaktid (PLA)

Polilaktid (PLA) je biorazgradivi i bioaktivni termoplastični alifatski poliestar. Dobiva se iz šećera koji uključuju glukozu, maltozu i dekstrozu iz kukuruza ili krumpirova škroba, saharoze iz šećerne repe i šećerne trske i laktoze iz sirutke [37]. Osnovni građevni blok za PLA je mliječna kiselina koju je prvo izolirao švedski kemičar Scheele 1780. godine iz kiselog mlijeka, dok komercijalna uporaba počinje 1811. godine [38]. Mehanička svojstva su mu slična svojstvima poli(etilen-tereftalata) pa može poslužiti kao njegova zamjena, ali također i kao zamjena za polipropilen i polietilen. Prednost korištenja PLA je u tome što se dobiva iz obnovljivih izvora, a osim toga je biorazgradiv, kompostabilan, a može se i reciklirati. Biokompatibilnost je još jedno svojstvo koje odlikuje PLA, a ono mu omogućuje primjenu u medicini. Također, ima i dobru toplinsku obradu za razliku od nekih drugih biorazgradivih materijala, a valja napomenuti i da zahtjeva 25-55% manje energije za proizvodnju od konvencionalnih fosilnih polimera. S druge strane, PLA posjeduje i neka ograničenja poput slabe žilavosti što ga čini vrlo lomljivim materijalom, zatim dugo vrijeme degradacije što može biti problem kada se proizvodi načinjeni od PLA nakon korištenja nepropisno odlažu te hidrofobnost i inertnost.

PLA se može sintetizirati na dva glavna načina: izravnom polikondenzacijom mliječne kiseline i polimerizacijom otvaranjem prstena (ROP) laktida [39]. Polikondenzacija se provodi uklanjanjem vode pri povišenim temperaturama i pod vakuumom, čime nastaju esterske veze između monomernih jedinica mliječne kiseline. Nedostatak ove metode je ograničena molekulska masa proizvoda zbog poteškoća u potpunom uklanjanju vode iz reakcijskog sustava [39, 40]. Zbog toga je u industrijskoj praksi dominantna metoda ROP, pri kojoj se laktid (ciklički dimer mliječne kiseline) u prisutnosti katalizatora, najčešće $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, polimerizira u PLA visoke molekulske mase [41]. Ova metoda omogućuje bolju kontrolu nad strukturom polimera, molekulskom masom i stereokemijom, što rezultira prilagodljivim fizikalnim i mehaničkim svojstvima.

Poli-L-mliječna kiselina (PLLA) i poli-D,L-mliječna kiselina (PDLLA) dva su najčešće proučavana oblika poli(mliječne kiseline), a njihove se razlike temelje na stereokemiji i posljedičnoj kristaliničnosti. PLLA nastaje polimerizacijom čistog L-laktida, što rezultira polukristaliničnom strukturom s relativno visokim stupnjem urednosti. Zbog toga PLLA pokazuje višu mehaničku čvrstoću, veću krutost i sporiju brzinu razgradnje u usporedbi s drugim oblicima PLA [39, 42]. Njegova tipična temperatura staklastog prijelaza iznosi 55–65

°C, dok temperatura taljenja iznosi oko 170–180 °C [43]. Takva svojstva čine ga pogodnim za primjene u kojima su potrebna dobra mehanička svojstva i dulja stabilnost, poput medicinskih implantata, ambalaže i vlakana.

Suprotno tome, PDLLA se sintetizira iz mješavine D- i L-laktida, čime se narušava pravilnost u rasporedu monomernih jedinica, pa je konačna struktura amorfnja. Budući da nema sposobnost formiranja kristalnih domena, kod PDLLA ne dolazi do taljenja, već se pri 50–60 °C opaža samo staklasti prijelaz [37]. PDLLA je manje čvrst i krut od PLLA, ali je fleksibilniji, što ga čini prikladnim za primjene gdje se zahtijeva veća elastičnost.

U konačnici, PLLA se zbog polukristalinične strukture koristi u aplikacijama koje zahtijevaju dugotrajnu mehaničku stabilnost, dok se PDLLA, zahvaljujući svojoj amorfnoj i brže razgradivoj prirodi, primarno primjenjuje u resorptivnim medicinskim materijalima, uključujući vijke, pločice i sustave za kontrolirano otpuštanje lijekova [44, 45].

Čisti PLA pokazuje mehanička svojstva usporediva s nekim konvencionalnim termoplastima. Modul elastičnosti mu iznosi približno 2–3 GPa, dok vučna čvrstoća doseže 50–70 MPa [46]. Međutim, njegova krhkost predstavlja značajno ograničenje jer izduženje pri lomu obično iznosi svega 2–10% [47]. Mehanička svojstva ovise o stereokemiji i stupnju kristaliniteta: kristalinični PLLA ima veću čvrstoću i otpornost, dok je amorfni PDLLA fleksibilniji, ali slabijih mehaničkih karakteristika [48]. Kako bi se smanjila krhkost, PLA se često miješa s fleksibilnijim polimerima poput PCL-a ili PBS-a te se kombinira s različitim punilima i nanopunilima (npr. SiO₂, celuloza, prirodna vlakna), čime se poboljšava žilavost, udarna čvrstoća i biorazgradivost [49].

Općenito, PLA je topljivost u dioksanu, acetonitrilu, kloroformu, metilen-kloridu, 1,1,2-trikloretnu i dikloroetanoj kiselini. Otopine etil-benzena, toluena, acetona i tetrahidrofurana na sobnoj temperaturi djelomično otapaju PLA, dok se potpuna topljivost postiže zagrijavanjem do vrelišta navedenih otapala [44].

Razgradnja PLA odvija se prvenstveno hidrolizom, nakon nekoliko mjeseci izloženosti vlazi [44]. Proces razgradnje PLA prolazi kroz dvije faze. U prvoj fazi dolazi do nasumične neenzimatskog cijepanja esterskih skupina, što uzrokuje smanjenje molekulske mase. U drugoj fazi, daljnjim smanjenjem molekulske mase nastaju mliječna kiselina i oligomeri niske molekulske mase, koji se zatim prirodno metaboliziraju djelovanjem mikroorganizama uz nastanak ugljikova dioksida i vode [44]. Brzina razgradnje polimera prvenstveno ovisi o

reaktivnosti polimera s vodom i katalizatorima. Svaki čimbenik koji utječe na reaktivnost i pristupačnost, poput veličine i oblika čestica, temperature, vlažnosti, stupnja kristaliniteta, udjela izomera, koncentracije rezidualne mliječne kiseline, molekulske mase, difuzije vode te metalnih nečistoća iz katalizatora, utjecat će na brzinu razgradnje polimera [44]. Amorfni PDLLA degradira brže od kristaliničnog PLLA zbog veće pristupačnosti esterskih veza vodi [44]. U kompostabilnim uvjetima (povišena temperatura i vlaga), PLA se može razgraditi unutar nekoliko mjeseci, dok je u okolišnim uvjetima poput mora ili tla razgradnja znatno sporija [50]. Zbog tih karakteristika njegova se primjena posljednjih desetljeća značajno proširila u brojne industrijske i medicinske sektore. Najraširenija primjena PLA odnosi se na ambalažni sektor. Zbog prozirnosti, dobrih barijernih svojstava te mehaničkih svojstava usporedivih s poli(etilen-tereftalatom) (PET), PLA se koristi za izradu boca, folija, posuda za hranu i jednokratne čaše [46, 51]. Dodatna prednost je njegova mogućnost kompostiranja u industrijskim uvjetima, što smanjuje količinu plastičnog otpada. PLA se također koristi u tekstilnoj industriji za proizvodnju vlakana i netkanih materijala [52]. Zahvaljujući biokompatibilnosti i kontroliranoj biorazgradnji, PLA se široko primjenjuje u medicini. Najčešće se koristi za resorptivne kirurške šavove, ortopedske implantate (vijci, pločice, stenti) te u sustavima za kontrolirano otpuštanje lijekova [53, 54]. Brzina razgradnje može se prilagoditi izborom stereokemijskog oblika (PLLA, PDLLA) i obradom materijala, što omogućuje različite kliničke primjene. Također, PLA je jedan od najčešće korištenih materijala u 3D tisku za izradu filamenata zbog niske temperature prerade, odsutnosti toksičnih para i biorazgradivosti [55], a što je dodatno potaklo razvoj u proizvodnji prototipova, personaliziranih medicinskih pomagala i edukacijskih modela. U poljoprivredi se PLA koristi za folije, posude za sadnju i nosače za kontrolirano otpuštanje agro-kemikalija, s prednošću biorazgradnje nakon upotrebe [56]. Kao bioplastika, PLA predstavlja jednu od najperspektivnijih alternativa polietilenu i polipropilenu u proizvodnji predmeta za jednokratnu upotrebu, čime se doprinosi smanjenju ovisnosti o fosilnim gorivima.

2.2.2. Polikaprolakton (PCL)

Poli (ϵ -kaprolakton) odnosno PCL je sintetički alifatski poliestar koji se proizvodi iz sirove nafte i u potpunosti je biorazgradiv. Sintetiziran je početkom 1930-ih kao jedan od prvih alifatskih poliestera [57]. Ubrzo se počelo razmišljati i o njegovoj komercijalnoj primjeni jer je postojala potreba za biorazgradivim sintetskim polimerima koji bi se mogli razgraditi unutar organizma djelovanjem stanica i mikroorganizama [57, 58]. Unatoč početnoj popularnosti, ubrzo je bio potisnut od strane polilaktida i poliglikolne kiseline jer su svojim kraćim vremenom razgradnje bile pogodnije za tadašnje medicinska istraživanja sustava za isporuku lijeka, a zbog nedostatnih mehaničkih svojstava nije se mogao iskoristiti ni za zamjenu metalnih implantanata poput vijaka i pločica [58]. Tijekom 1990-ih i 2000-ih godina, razvojem regenerativne medicine opet se javio interes za PCL-om zbog njegovih povoljnih viskoelastičnih i reoloških svojstava u odnosu na druge biorazgradive materijale što mu omogućuje jednostavnu obradu i ugradnju u različite strukture [58–62]. Osim medicinske primjene, PCL je postao vrlo popularan i u aditivnoj proizvodnji gdje se koristi kao filament u 3D tisku [63] te u ambalažnoj industriji [64].

Semikristalan je i hidrofoban s relativno polarnom esterskom skupinom i pet nepolarnih metilenskih skupina u svojoj ponavljajućoj jedinici, koji se obično dobiva polimerizacijom otvaranja prstena (ROP) kaprolaktona s pomoću različitih anionskih, kationskih i koordinacijskih katalizatora ili slobodno-radikalskom polimerizacijom otvaranja prstena 2-metilen-1,3-diokepana [57, 65, 66]. Za provođenje ROP-a obično se koriste netoksični i učinkoviti katalizatori poput kositar (II) 2-etilheksanoat, dok se za regulaciju molekularne mase polimera koriste alkoholi niske molekularne mase [57]. Uz ROP, PCL se može sintetizirati i polikondenzacijom 6-hidroksikaproične (6-hidroksiheksanoične) kiseline, ali ROP se pokazao povoljnijim jer omogućuje dobivanje polimera manje polidisperznosti i veće molekularne mase [67, 68].

Ovisno o njegovoj molekularnoj masi, pri nižim vrijednostima poprima strukturu voska, dok višim vrijednostima postaje čvrsti polimer. Prosječna molekularna masa mu iznosi od 3000 do 80 000 g/mol [57]. Ima temperaturu taljenja na oko 60 °C te temperaturu staklastog prijelaza oko -60 °C [57]. PCL visoke molekularne mase ima svojstva slična polietilenu. Topiv je pri sobnoj temperaturi u organskim otapalima poput kloroforma, diklormetana, ugljikova tetraklorida, benzena, toluena, cikloheksanona i 2-nitropropana [69]. Slabo je topiv u acetonu, 2-butanonu, etil acetatu, dimetilformamidu i acetonitrilu, a u potpunosti je netopljiv u alkoholu, dietil eteru i petrolejskom eteru [69, 70]. PCL ima nisku vlačnu čvrstoću, između 16 i 24 MPa

te nizak Youngov modul koji iznosi između 240 i 420 MPa [71], a elongacija pri lomu mu ide čak do 1000% [72]. Kao što je već i navedeno, može se dodati PLA-u, ali i drugim krtim polimerima kako bi im povećao otpornost na lomljenje.

Razgradnja PCL-a odvija se djelovanjem mikroorganizama u aerobnim i anaerobnim uvjetima, a brzina razgradnje ovisi o stupnju kristalnosti i njegovoj molekularnoj masi [73, 74]. U prirodnim okolišnim uvjetima ta razgradnja može potrajati od dvije do četiri godine [69, 75]. Također, istraživanja su pokazala da je PCL moguće u potpunosti razgraditi za 12 dana uz dodatak gljivica iz roda *Penicillium*, a uz dodatak gljivica iz roda *Aspergillus* za samo 6 dana [57, 76, 77].

2.3. Polimerne mješavine i kompatibilizacija

2.3.1. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine predstavljaju kombinacije dvaju ili više različitih polimera, pri čemu može, ali i ne mora doći do kemijskih reakcija među njima [78]. Rezultat takvog procesa je nova mješavina koja u pravilu pokazuje poboljšana kemijska i fizikalna svojstva u odnosu na pojedinačne homopolimere od kojih je sastavljena [79]. Na ta se svojstva presudno odražavaju morfologija mješavine i međusobna interakcija njenih komponenata, dok samu strukturu određuje njihova mješljivost. Prema tome se razlikuju tri temeljna tipa polimernih mješavina: mješljive, djelomično mješljive i nemješljive [78]. Kod potpuno mješljivih polimera nastaju homogene mješavine, dok potpuno nemješljivi polimeri tvore heterogene strukture slabijih svojstava [80]. Djelomično mješljivi polimeri pak mogu pridonijeti poboljšanju svojstava u odnosu na početne komponente.

Zbog visoke molekulske mase polimera, entropija miješanja ostaje vrlo niska [81], pa je za dobivanje homogenih mješavina na molekulskoj razini nužno postojanje specifičnih interakcija [82]. U slučaju nemješljivih sustava, ukupno fizikalno-mehaničko ponašanje ovisi o dva ključna parametra: odgovarajućoj površinskoj napetosti koja osigurava dovoljno male faze da se materijal makroskopski doima homogenim te dovoljno snažnoj međufaznoj adheziji koja omogućuje da materijal podnese naprezanja bez narušavanja formirane morfologije [80].

Fizikalna svojstva polimernih mješavina pokazuju razinu njihove kompatibilnosti. Potpuno mješljive mješavine obično su optički prozirne i imaju dobra mehanička i ostala svojstva, dok

nemješljivi sustavi rezultiraju neprozirnim mješavinama slabijih svojstava od onih koje imaju čiste komponente [80, 83].

Većina polimera je međusobno nemješljiva na molekularnoj razini, a što potvrđuju i zakoni termodinamike [83]. Miješanje dvaju polimera može se opisati promjenom Gibbsove slobodne energije miješanja:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

gdje je ΔG_m predstavlja slobodnu Gibbsovu energiju miješanja, ΔH_m entalpiju miješanja, T je temperatura, a ΔS_m je entropija miješanja. Da bi kod binarnih mješavina došlo do miješanja moraju se zadovoljiti dva uvjeta, to jest, vrijednost Gibbsove slobodne energije miješanja mora biti negativna:

$$\Delta G_m < 0 \quad (2)$$

i druga derivacija slobodne energije miješanja ΔG_m po volumnom udjelu jedne od komponenti φ_i pri konstantnoj temperaturi T i tlaku p mora biti pozitivna:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (3)$$

U mješljivim polimernim mješavinama miješanje se odvija na molekularnoj razini te nastaje jednofazni sustav. Suprotno tome, nemješljive mješavine ne zadovoljavaju navedene uvjete pa su dvofazne. Ako je mješavina djelomično mješljiva, drugi uvjet nije ispunjen i takav sustav može biti ili jednofazan ili dvofazan [83, 84].

Važno je razlikovati pojmove nemješljivosti i nekompatibilnosti. Nemješljivost znači da je Gibbsova energija miješanja pozitivna, dok nekompatibilnost označava slabija svojstva mješavine u usporedbi s čistim polimerima. Na mješljivost polimera utječe niz parametara poput sastava, molekulske mase, temperature i tlaka. Komponente koje se odupiru faznoj separaciji i pritom daju povoljna svojstva smatraju se kompatibilnima, čak i ako nisu mješljive u strogo termodinamičkom smislu [83, 85].

Prema stupnju mješljivosti razlikuju se tri tipa polimernih mješavina: potpuno mješljive, djelomično mješljive i nemješljive.

Potpuno mješljive polimerne mješavine karakterizira $\Delta H_m < 0$, što proizlazi iz specifičnih interakcija između polimera u mješavini koje svladavaju kohezijske sile unutar pojedinih polimera. Takve interakcije nastaju između različitih funkcionalnih skupina polimera A i B. Budući da su ti uvjeti rijetko zadovoljeni, mali broj sustava pokazuje potpunu mješljivost. Kod takvih mješavina homogenost se opaža barem na nanometarskoj, a često i na molekulskoj razini. Njihova karakteristika je postojanje jedne temperature staklastog prijelaza, smještene između vrijednosti staklišta komponenata ovisno o njihovim udjelima [83, 85].

Kod nekih sustava dolazi do djelomične mješljivosti, ovisno o temperaturi i sastavu mješavine. Primjerice, pojedini polimeri pokazuju mješljivost samo kada u mješavini prevladava jedan od njih. Kako se udjeli dvaju polimera približavaju, raste vjerojatnost fazne separacije. Djelomično mješljive mješavine često imaju zadovoljavajuća svojstva i morfologiju te se stoga nazivaju kompatibilnima. Njihova karakteristika je postojanje dvaju staklišta, koja su pomaknuta u odnosu na vrijednosti čistih komponenti i približavaju se jedna drugoj [83, 85].

Suprotno tome, potpuno nemješljive mješavine pokazuju grubu morfologiju i slabu međufaznu adheziju, zbog čega je za njihovu praktičnu uporabu nužna kompatibilizacija. Za takve sustave tipična su dva staklasta prijelaza. Budući da nemješljivi polimeri teže smanjenju površine kontakta, diskontinuirane domene u mješavini mogu postati vrlo velike. To dovodi do koncentracije naprezanja pod vanjskim opterećenjem i rezultira slabim mehaničkim svojstvima. Kako bi se ta svojstva unaprijedila, primjenjuju se kompatibilizatori [83, 85].

2.3.2. Kompatibilizacija

Nemješljivi polimeri pokazuju izraženu faznu separaciju, što rezultira nehomogenom strukturom, slabom adhezijom na granici faza i posljedično lošim mehaničkim svojstvima. Da bi se postigla stabilna struktura, potrebno je osigurati finu disperziju jedne faze unutar druge, a to se ostvaruje smanjenjem međufazne napetosti. Na taj način smanjuje se stupanj fazne separacije i poboljšava međufazna adhezija. Ovakav učinak moguće je postići modifikacijom međupovršine stvaranjem fizikalnih ili kemijskih veza između polimera. Taj postupak naziva se kompatibilizacija, dok se tvari koje ju omogućuju nazivaju kompatibilizatori [83, 85].

Zadatak kompatibilizatora je smanjiti energiju međupovršine između dvaju polimera, reducirati veličinu dispergirane faze, povećati adheziju na granici faza te time unaprijediti ukupna mehanička svojstva mješavine. Važno je naglasiti da kompatibilizirane mješavine ne moraju

biti termodinamički mješljive, nego su u praksi definirane kao one koje ispunjavaju određene industrijske kriterije uporabne vrijednosti, poput zadovoljavajućih mehaničkih svojstava. Postoje dva temeljna pristupa kompatibilizaciji nemješljivih sustava: nereaktivna kompatibilizacija, kod koje se primjenjuju odgovarajući cijepljeni ili blok kopolimeri, te reaktivna kompatibilizacija, koja uključuje dodatak reaktivnih polimera [83, 85].

Kod nereaktivne kompatibilizacije kompatibilizator se prethodno sintetizira, a zatim dodaje komponentama mješavine kao nereaktivna faza. Zahvaljujući svojoj kemijskoj građi i svojstvima, on se smješta na međufaznu granicu između nemješljivih komponenti mješavine. Najčešće se u tu svrhu koriste blok ili cijepljeni kopolimeri, koji smanjuju međufaznu napetost, sprječavaju koalescenciju faza i povećavaju međufaznu adheziju. U nekim slučajevima primjenjuju se i statistički kopolimeri. Oni također mogu smanjiti međufaznu napetost, no njihova sposobnost stabiliziranja fazne strukture je ograničena [83, 85].

Nereaktivni kompatibilizatori trebaju imati sličnu viskoznost ili pokazivati djelomičnu mješljivost s jednom od komponenti mješavine. Morfologija novonastalog dvofaznog ili višefaznog sustava, kao i njegova svojstva, ovise o strukturi primijenjenog kopolimera (vrsti, broju i molekularnim parametrima segmenata), sastavu mješavine te uvjetima procesa miješanja. Finija fazna struktura i jača međufazna adhezija u pravilu doprinose poboljšanju mehaničkih svojstava [83, 85].

Učinkovitost kompatibilizatora najčešće se procjenjuje na temelju mehaničkih svojstava, jer ona posredno odražavaju razinu adhezije na međupovršini. Osim toga, važnu ulogu imaju i morfološke značajke poput veličine čestica dispergirane faze, homogenosti strukture te prisutnosti micela ili mezofaza. Da bi se postiglo uspješno miješanje nemješljivih parova polimera, potrebno je pažljivo odabrati odgovarajuće blok ili cijepljene kopolimere [83, 85].

Punila su fino usitnjene krutine koje se dodaju u polimerne matrice ili mješavine s ciljem poboljšanja svojstava ili smanjenja troškova proizvodnje. Mogu utjecati na mehanička svojstva (udarna čvrstoća, prekidno istezanje, prekidna čvrstoća), toplinsku stabilnost, otpornost na gorenje ili čak električnu vodljivost. Razlikuju se po kemijskom sastavu, veličini i obliku čestica te specifičnoj površini, a mogu biti mineralna punila, metalni prašci, organski nusproizvodi ili sintetske anorganske tvari [86–88].

Mineralna punila, poput silicijevog dioksida (SiO_2) ili kalcijevog karbonata, najčešće se koriste zbog svoje dostupnosti i niske cijene. SiO_2 ima indeks loma u rasponu 1.4–1.6, što odgovara

većini polimera. Iako ne doprinosi transparentnosti, korisno je u formuliranju premaza jer može pojačati učinak bojila, regulirati sjaj, utjecati na adhezijska svojstva i povećati udio krute faze, čime se smanjuje cijena konačnog proizvoda [86, 87, 89].

Ključnu ulogu u ponašanju kompozita ima međupovršina između punila i polimerne matrice. Čestice punila mogu ograničiti pokretljivost polimernih lanaca, promijeniti njihovu konformaciju i tako utjecati na mehanička svojstva materijala [90, 91]. Što je kontakt između matrice i punila bolji, to su i konačna svojstva povoljnija [92]. U tu svrhu često se koriste vezujuća sredstva, poput silana, titanata ili cirkonata, koja poboljšavaju adheziju i omogućuju učinkovitiji prijenos naprezanja [93, 94]. Primjena punila ovisi o željenim svojstvima. Mineralna punila najčešće se koriste za smanjenje troškova i povećanje krutosti [95]. Konačna svojstva kompozita snažno ovise o kvaliteti međupovršinske adhezije: jaka adhezija povećava čvrstoću, dok slabija može doprinijeti većoj žilavosti jer omogućuje izvlačenje vlakana i disipaciju energije [96].

Općenito, dodavanjem punila u polimerne mješavine mogu se dobiti materijali veće čvrstoće, krutosti, toplinske stabilnosti i toplinske vodljivosti. Najbolji rezultati postižu se kada su čestice punila sitne, dobro dispergirane i s velikom specifičnom površinom, jer to osigurava bolji kontakt s polimernom matricom [97].

Silicijev dioksid (SiO_2), poznat i kao silika, jedan je od najzastupljenijih anorganskih spojeva u prirodi. Čini približno 59 % Zemljine kore i pojavljuje se u različitim kristalnim i amorfim oblicima, među kojima su najpoznatiji kvarc, tridimit, kristobalit, opal i amorfni silicij-dioksid [98]. Njegova kemijska stabilnost, tvrdoća i niska toplinska vodljivost pridonose širokoj primjeni u industriji. SiO_2 se prirodno nalazi u pijesku, stijenama, tlu te u biogenim izvorima poput dijatomejskih algi i biljnih tkiva, što ga čini iznimno dostupnim materijalom [99].

Industrijska primjena silicijeva dioksida obuhvaća proizvodnju stakla, keramike, betona i silicijjskih materijala za elektroniku, a sintetizirani amorfni SiO_2 ima ključnu ulogu u farmaciji, kozmetici i prehrambenoj industriji kao aditiv, adsorbens ili nosač aktivnih tvari [100]. U nanotehnologiji, posebnu važnost imaju amorfne nanočestice silicijeva dioksida, koje se često sintetiziraju sol–gel metodom ili Stöberovim postupkom, omogućujući preciznu kontrolu veličine, oblika i površinske funkcionalizacije [101].

U području polimernih materijala, SiO_2 se koristi kao nano punilo radi poboljšanja mehaničkih, toplinskih i barijernih svojstava matrice. Njegova velika specifična površina i mogućnost

kemijske modifikacije čine ga pogodnim za interakciju s polimernim lancima, pri čemu dolazi do povećanja modula elastičnosti, otpornosti na puzanje i toplinske stabilnosti [102]. Osim toga, površinski funkcionalizirani SiO_2 može djelovati kao kompatibilizator u polimernim mješavinama, smanjujući faznu segregaciju i poboljšavajući adheziju između međusobno slabo kompatibilnih polimera poput PLA i PCL [103]. Time se omogućuje dobivanje homogenih kompozita s optimiziranim mehaničkim i barijernim performansama, što je od posebnog značaja u ambalažnoj, biomedicinskoj i automobilske industriji.

2.4. Potencijali primjene biorazgradivih materijala u izradi tiskovnih formi

Iako se biorazgradivi materijali već odavno koriste u grafičkoj tehnologiji i ambalažnoj industriji, još uvijek nisu korišteni u izradi tiskovnih formi. Kako bi se novi materijali mogli koristiti u izradi tiskovnih formi za visoki tisak, svojim svojstvima bi trebali odgovarati svojstvima konvencionalnih materijala koji se trenutačno koriste u istu svrhu.

U razvoju novih materijala za izradu tiskovnih formi za visoki tisak, potrebno je provesti detaljnu karakterizaciju potencijalnog materijala koji bi gradio tiskovnu formu kako bi se uskladili svi parametri odgovarajućeg reproduksijskog procesa. U tu svrhu potrebno je provesti različita ispitivanja materijala koji će oblikovati buduću tiskovnu formu kao i provjeru funkcionalnosti tiskovne forme u laboratorijskim uvjetima.

Ključna područja istraživanja uključuju sljedeća ispitivanja:

- određivanje mehaničkih svojstava materijala (tvrdoća, elastičnost i otpornost na deformacije),
- analiza površinskih svojstva materijala (kontrola slobodne površinske energije, interakcija i kompatibilnost materijala),
- mogućnost obrade materijala u svrhu izrade tiskovne forme (npr. laserskim graviranjem),
- mogućnost formiranja motiva na površini tiskovne forme (prijenos motiva, definicija i oštrina rastera i linija),
- ispitivanje kemijske stabilnosti materijala (otpornost na otapala i pomoćna sredstva za čišćenje),
- degradacija tijekom uporabe i skladištenja,
- ekološki aspekti primjene novih materijala i slično.

U sustavima koji su u ovom istraživanju razmatrani, odnosno, prilikom oblikovanja materijala koji će graditi tiskovnu formu za tehniku reljefnog utiskivanja te oblikovanje materijala tiskovne forme koja će se koristiti za dekorativno otiskivanje folije, osim površinskih i fizikalno-kemijskih svojstava koji su izuzetno značajni za interakciju materijala tijekom procesa otiskivanja, također su promatrana različita mehanička i toplinska svojstva. Mehanička svojstva su značajna zbog pritiska tiskovne forme na tiskovnu podlogu tijekom formiranja

reljefa, a toplinska stabilnost je neophodna zbog povišene temperature cijelog sustava koja je uvjet za prijenos folije na tiskovnu podlogu.

Jedno od mehaničkih svojstava koje je određeno na polimernim mješavinama je tvrdoća materijala koji gradi tiskovnu formu. Naime, tvrdoća može utjecati na deformaciju tiskovnih elemenata tijekom otiskivanja, gubitka dijela motiva na otisku ali utječe i na mogućnost formiranja reljefa na tiskovnoj podlozi. Prevelika tvrdoća, zbog nedovoljne prilagodbe neravnim i hrapavim podlogama, može dovesti do nepotpunog prijenosa motiva i gubitka detalja na otisku. Optimalna vrijednost tvrdoće bi trebala osigurati ravnotežu između otpornosti na deformacije i sposobnosti prilagodbe tijekom prijenosa motiva na tiskovnu podlogu. Od materijala koji gradi tiskovnu formu se zahtjeva da ima i određenu elastičnost koja također utječe na optimalan prijenos motiva i prilagodbu tiskovne forme različitim tiskovnim podlogama. Elastičnost je značajna i za očuvanje oblika tiskovne forme, to jest svojstva da se materijal nakon pritiska vrati u prvobitno stanje. Nadalje, krtost materijala može utjecati na stabilnost tiskovne forme jer kod otiskivanja s materijalima velike krtosti može, uslijed pritiska, doći do pucanja tiskovne forme. Materijal koji gradi tiskovnu formu bi trebao biti i otporan na otapala iz tiskarskih boja i sredstva za pranje i čišćenje. Nadalje, materijal koji gradi tiskovnu formu mora imati i odgovarajuća površinska svojstva jer ona određuju njegovu interakciju s tiskarskom bojom, tiskovnom podlogom i folijom. Prije svega mora biti oleofilan i mora dobro adsorbirati tiskarsku boju. Adsorpcija je uzrokovana slobodnom površinskom energijom. Površine s višom slobodnom površinskom energijom posjeduju veću sposobnost ostvarivanja međumolekulskih interakcija s komponentama tiskarske boje što u konačnici rezultira snažnijim privlačenjem tih molekula na površinu. Također, površinska struktura i morfologija polimera može utjecati na adsorpciju tiskarske boje i prijenos motiva na tiskovnu podlogu. Razlog za to je što hrapava površina ima veću specifičnu površinu koja uključuje mikroskopski male neravnine, udubljenja i pore pa se na takvim površinama može adsorbirati veći broj molekula nego na glatkim površinama. Osim mehaničkih i površinskih svojstava, toplinska svojstva imaju značajnu ulogu u funkcionalnosti tiskovnih formi. Tijekom pripreme i primjene tiskovne forme dolazi do izlaganja materijala povišenoj temperaturi, npr. prilikom laserskog graviranja, obrade tiskovnih formi ili zbog trenja tijekom samog procesa otiskivanja [15]. Iz tog razloga, materijal koji gradi tiskovnu formu mora posjedovati dovoljnu toplinsku stabilnost kako bi zadržao dimenzionalnu postojanost te kako ne bi došlo do deformacije motiva. Povišena temperatura može dovesti i do toplinske ekspanzije što može prouzročiti pomak u registru te dovesti do smanjene kvalitete otiska [104]. U konačnici, materijal mora biti otporan na

termomehanički stres, odnosno na kombinirano djelovanje topline i mehaničkog opterećenja, što je čest slučaj u sustavima velikih naklada ili pri otiskivanju folijom [105].

Imajući u vidu navedeno, razvoj i primjena biorazgradivih materijala u izradi tiskovnih formi predstavlja veliki izazov ali i osigurava značajan tehnološki i ekološki potencijal koji se očituje kroz nekoliko smjerova:

- biorazgradivi polimeri i kompoziti mogu zamijeniti tradicionalne materijale koji se teško recikliraju (npr. neke vrste fotopolimera). Primjena biorazgradivih materijala može utjecati na smanjenje količine otpada što uvelike olakšava zbrinjavanje nakon isteka upotrebe tiskovne forme.
- značajni zahtjevi tržišta i zakonodavstva za održivom ambalažom šire se i na primjenu materijala koji se koriste za procese otiskivanja. Na taj način, razvojem biorazgradive tiskovne forme mogu se pratiti trendovi i postati važan dio održive proizvodnje u kontekstu izrade tiskovnih formi.
- usklađivanjem svojstava materijala moguće je postići kompatibilnost s digitalnim i laserskim procesima izrade što u određenoj mjeri uklanja potrebu za fotokemijskim reakcijama, kemijskim razvijanjem, zbrinjavanjem otpadnog i iskorištenog materijala što dodatno pojačava ekološku komponentu.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Pristup problemu

Razvoj novih materijala za izradu tiskovnih formi za visoki tisak zahtijeva uporabu materijala koji moraju zadovoljiti niz mehaničkih, površinskih, toplinskih i kemijskih svojstava kako bi se osigurala stabilnost tiskovne forme tijekom izrade i tijekom otiskivanja. Polioksimetilen (POM) je materijal koji je postao standard u industriji za izradu tiskovnih formi za reljefni tisak i otiskivanje folijom. Pokazuje zadovoljavajuća svojstva, no dobiva se iz neobnovljivih izvora i nije biorazgradiv što predstavlja izazov u pogledu održivosti i zaštite okoliša. Razvoj biorazgradivih polimera i njihova sve šira primjena u raznim granama djelatnosti, a posebice u grafičkoj tehnologiji, otvara mogućnost i njihove primjene za ovu svrhu. PLA pokazuje dobru toplinsku stabilnost i krutost, dok PCL posjeduje dobru elastičnost i žilavost. Međutim, njihova ograničena međusobna kompatibilnost i nemješljivost često dovode do nezadovoljavajućih svojstava u kompozitnim sustavima što ograničava njihovu funkcionalnu primjenu u izradi tiskovnih formi.

Kako bi se prevladala ta ograničenja, u ovome radu pristupilo se izradi dvokomponentnih (PLA/PCL) i trokomponentnih (PLA/PCL/SiO₂) sustava pri čemu PLA čini matricu, a PCL dispergiranu fazu. Trokomponentni sustavi imaju i dodatak nanočestica silicijeva dioksida (SiO₂) koje imaju ulogu kompatibilizatora kako bi se poboljšala mješljivost između PLA-a i PCL-a te kako bi se optimizirala njihova mehanička, toplinska, površinska i kemijska svojstva. Očekuje se da će takve mješavine dati materijale koji će omogućiti oblikovanje tiskovne forme koja svojim svojstvima može konkurirati konvencionalnim materijalima poput polioksimetilena, uz dodatnu prednost u smislu biorazgradnje, održivosti kao i ekološki prihvatljivih izvora sirovina korištenih u izradi tiskovnih formi.

3.1.1. Pregled dosadašnjih istraživanja

U dosadašnjim istraživanjima u ovom području bila su ispitivana svojstva mješavina u kojima je matrica bio PCL, a dispergiranu fazu je činio PLA, uz dodatak kokosovih vlakana. Takve mješavine svojim svojstvima odgovaraju konvencionalnim materijalima koji se trenutačno koriste za izradu tiskovnih formi za visoki tisak, a njihova se svojstva mogu podešavati promjenom udjela pojedinih sastavnica u mješavini. Najveći potencijal ovi materijali imaju u izradi tiskovnih formi za reljefni tisak, suhi ofset i tisak etiketa [15, 18, 19, 106, 107]. Korištenje biorazgradivih materijala za izradu tiskovnih formi je novo područje u kojem, ako se izuzme

korištenje gume dobivene iz kaučuka u prošlosti, ne postoji veliki broj istraživanja. Kao što je navedeno, dosadašnja istraživanja bila su uglavnom bazirana na mješavinama u kojima je PCL činio matricu, PLA dispergiranu fazu, a dodavana su i kokosova vlakna u manjem udjelu kako bi se poboljšala svojstva mješavine. Jedno od istraživanja bavilo se određivanjem potencijala primjene PLA-a i PCL-a s dodatkom kokosovih vlakana kao kompatibilizatora za izradu tiskovne forme za visoki tisak, a u drugom je vršena usporedba svojstava dobivenih polimernih mješavina s polioksimetilenom. U provedenim istraživanjima zaključeno je da se većina toplinskih promjena svojstvenih za PLA i PCL ne odvijaju u području temperatura primjenjivih u visokom tisku. Iznimka je temperatura taljenja PCL-a pri oko 60 °C na koju ne utječe dodatak vlakana, a koja može imati nepovoljan utjecaj na primjenu dobivenog materijala u procesu otiskivanja folijom, a također je potrebno u obzir uzeti i temperaturu staklastog prijelaza PLA u području od 50 do 60 °C [37]. Također je utvrđeno da kokosova vlakna u kompozitnoj strukturi pridonose povećanju tvrdoće materijala. Raspon tvrdoće ispitanih polimernih materijala nalazi se unutar područja nekih konvencionalnih fotopolimernih tiskovnih formi pa se može zaključiti kako se kombinacijom udjela PCL-a i PLA-a te određenim udjelom kompatibilizatora može prilagoditi tvrdoća materijala potrebama za izradu tiskovne forme. Dodatkom kokosovih vlakana u većoj koncentraciji dolazi do sniženja slobodne površinske energije, što je pozitivna promjena u smislu šire primjene takvog materijala za izradu tiskovne forme za visoki tisak. Povećan udio kokosovih vlakana utječe na period hladnog razvlačenja i granicu elastičnosti materijala, ali ne utječe značajno na modul elastičnosti [19, 106].

U drugom radu uspoređivana su svojstva mješavina PCL-a, PLA i kokosovih vlakana s polioksimetilenom. Ustanovljeno da se pravilnim odabirom udjela pojedinih komponentni u mješavini može dobiti materijal koji će svojim toplinskim, mehaničkim i površinskim svojstvima odgovarati polioksimetilenu koji se trenutačno koristi za izradu tiskovnih formi za reljefni tisak. Također, i u ovom radu je utvrđeno da ove mješavine, zbog svojih toplinskih svojstava, nisu pogodne za korištenje u otiskivanju folijom jer bi moglo doći do taljenja tiskovne forme pri povišenoj temperaturi. Također je zaključeno da bi u budućim radovima trebalo ispitivati mješavine s većim udjelom PLA-a jer on posjeduje veću toplinsku stabilnost od PCL-a [107].

Nadalje, objavljeno je istraživanje gdje su promatrane mješavine PCL-a i PLA-a s dodatkom kokosovih vlakana i testirane za prijenos motiva na površinu materijala laserskim graviranjem s ciljem izrade tiskovne forme za reljefni tisak. I u tom radu su ispitivana toplinska i mehanička

te strukturna svojstva uzoraka. U radu je zaključeno da kokosova vlakna stvaraju slabu interakciju s kontinuiranom fazom. Rezultati hrapavosti uzoraka su pokazali da površinska struktura uzoraka ne ovisi o udjelu PCL-a i PLA-a u mješavini, već da ona ponajviše ovisi o položaju kokosovih vlakana u mješavini, odnosno položaju kokosovih vlakana na površini uzorka. Također, potvrđeno je i da su veći udio PLA-a u mješavini te dodatak vlakana važni za postizanje dobrih mehaničkih svojstava. Povećanje tvrdoće je važno za reljefni tisak kako bi se mogao dobiti što bolji otisak prilikom utiskivanja tiskovne forme u tiskovnu podlogu. Elastičnost uzoraka također je poboljšana dodatkom kokosovih vlakana, a valja napomenuti da njihov udio u rasponu od 0.5, 1 i 3% nije ključan za elastičnost materijala. Također, zapaženo je da dodatak kokosovih vlakana u iznosu od 3% snižava temperaturu staklastog prijelaza uzoraka, dok manji udio kokosovih vlakana utječe na porast istih vrijednosti. Valja napomenuti i da je prilikom laserskog graviranja došlo do blagog oštećenja na dijelovima slobodnih površina, dok su tiskovni elementi ostali neoštećeni [108].

U jednom radu provedeno je i laboratorijsko starenje uzoraka napravljenih od PCL-a, PLA-a i dodatka kokosovih vlakana te je zaključeno da starenjem dolazi do opadanja temperature kristalizacije kod svih uzoraka te je utvrđen utjecaj starenja na promjenu entalpije taljenja čistog PCL-a. U istom je radu zapaženo i da prisustvo vlakana pogoduje kristalizaciji PLA-a jer djeluju kao nukleacijski agensi. Rezultati termogravimetrijske analize su pokazali da veći udio PLA-a i kokosovih vlakana u mješavini stvaraju blagu otpornost na starenje mješavina. Kokosova vlakna uzrokuju raniji početak toplinske razgradnje PCL/PLA mješavina, a u isto vrijeme u mješavinama s 3% kokosovih vlakana te s većim udjelom PLA-a dolazi do stabilizacije toplinske otpornosti uzoraka nakon produljenog starenja. Također, FTIR-ATR analiza je pokazala da su promjene u površinskoj strukturi povezane s promjenama u površinskoj polarnosti i kristalnosti nastalim tijekom starenja uzoraka [109].

Provedeno je i istraživanje na uzorcima u kojima PLA čini kontinuiranu fazu, PCL dispergiranu fazu, a kao kompatibilizator korištene su nanočestice SiO₂. U tom radu ispitivan je utjecaj dodatka nanočestica SiO₂ na mehanička i toplinska svojstva mješavina, a razmatrana je i mogućnost primjene takvih mješavina za izradu tiskovnih formi za reljefni tisak. Zaključcima iz tog istraživanja je utvrđeno da je moguće optimizirati mehanička i toplinska svojstva te da je dodatkom nanočestica moguće mijenjati morfologiju mješavina. Također je određena i tvrdoća izrađenih mješavina čija je vrijednost bila u skladu s vrijednostima komercijalnih materijala koji se koriste u izradi tiskovnih formi za reljefni tisak. Preostala mehanička ispitivanja

pokazala su da dodatak nanočestica poboljšava krutost i žilavost mješavina s 50% i 60% udjela PLA-a. DMA analizom su pokazana dva relaksacijska područja čime je utvrđeno da nije došlo do miješanja dviju polimernih komponenti u mješavini. Rezultati DSC analize pokazali su da dodatak PCL-a povećava toplinsku stabilnost PLA-a te da dodatak nanočestica povećava stupanj kristalnosti PLA-a te da ometa kristalizaciju PLA u PLA/PCL mješavinama. Rezultati termogravimetrijske analize ukazali su na nemješljivost komponenti zbog dva stupnja toplinske degradacije, od kojih jedan pripada PLA-u, a drugi PCL-u. U istom je istraživanju dokazano da dodatak nanočestica SiO₂ poboljšava toplinsku degradaciju mješavina. Konačna analiza rezultata istraživanja je pokazala da svojstva mješavina na bazi PLA s dodatkom PCL-a i nanočestica silike imaju veliki potencijal za izradu tiskovnih formi za reljefni tisak [110].

Također je provedeno istraživanje u kojem je ispitana mogućnost primjene aditivne proizvodnje (3D tiska) u izradi tiskovnih formi za visoki tisak. Za tu svrhu polimeri PLA i PCL te nanočestice SiO₂ miješane su u ekstruderu za filamente pri čemu je cilj bio dobiti filament pogodan za izradu tiskovne forme postupkom 3D tiska. Međutim, zbog tehničkih ograničenja korištenog ekstrudera nije bilo moguće dobiti filament koji bi čitavom dužinom imao ujednačenu debljinu. Dio rezultata istraživanja je ipak objavljen s obzirom na to da su dobiveni zanimljivi rezultati i zaključci prema kojima je ukazano na izazove i mogućnosti primjene aditivne proizvodnje u izradi tiskovnih formi što predstavlja značajan novitet u području grafičke tehnologije [105].

3.1.2. Plan istraživanja

Kako bi se sustavno ispitao utjecaj različitih udjela polimernih komponenti (PLA i PCL) te dodatka nanočestica SiO₂ na svojstva izrađenih uzoraka te kako bi se utvrdila njihova prikladnost za izradu tiskovnih formi, istraživanje je bilo podijeljeno u nekoliko faza.

Prva faza obuhvatila je pripremu uzoraka metodom ekstruzije materijala i prešanjem. Izrađene su dvokomponentne mješavine PLA-a i PCL-a različitih udjela, pri čemu je PLA odabran kao matrica, a PCL kao dispergirana faza. Paralelno su izrađene i trokomponentne mješavine PLA-a, PCL-a i nanočestica SiO₂. Dodatak nanočestica imao je funkciju kompatibilizatora, odnosno poboljšanja mješljivosti polimernih komponenti. Iz dobivenih mješavina prešanjem su izrađene pločice standardiziranih dimenzija (100 × 100 mm, visine 1.4 mm), koje su poslužile kao osnovni uzorci za daljnja ispitivanja.

Druga faza istraživanja uključivala je karakterizaciju polimernih mješavina uporabom različitih metoda kojima su utvrđena kemijska, morfološka, površinska, toplinska i mehanička svojstva izrađenih uzoraka.

FTIR-ATR spektroskopija korištena je za određivanje kemijske strukture i eventualnih promjena uslijed dodavanja PCL-a i nanočestica SiO₂.

SEM analiza korištena je za pregled površinske morfologije uzoraka, kao i poprečnog presjeka mješavina. Analizom poprečnih presjeka dobio se uvid u raspodjelu i homogenost dispergirane faze unutar matrice, kao i u međupovršinsku adheziju između polimernih komponenti. EDS analiza, provedena u sklopu SEM-a, omogućila je elementarnu analizu uzoraka, čime je potvrđena prisutnost i raspodjela nanočestica SiO₂ u matrici.

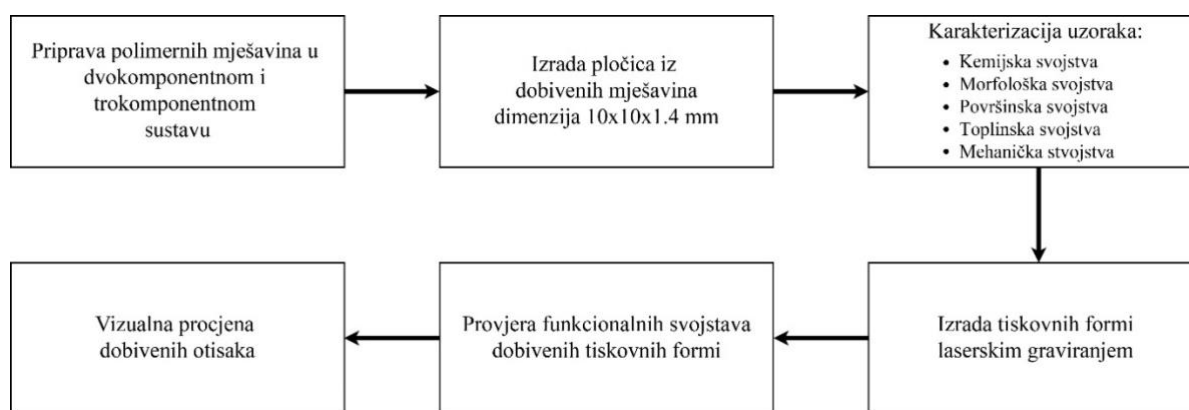
Kako bi se ispitala površinska svojstva, mjereni su kontaktni kutevi za tri različite referentne tekućine iz kojih je određena slobodna površinska energija, a zatim i parametri adhezije. Kao što je već rečeno, ispitivanje površinskih svojstava je iznimno važno kako bi se utvrdila mogućnost nanošenja folije ili tiskarske boje u procesu otiskivanja. Također, određeni su i parametri adhezije kako bi se provjerilo je li došlo do miješanja dvaju, inače nemješljivih, polimera te je li dodatak nanočestica SiO₂ kao kompatibilizatora imao utjecaj na mješljivost.

Toplinska svojstva iznimno su važna uzimajući u obzir da je i jedna od potencijalnih namjena ovih materijala za izradu tiskovnih formi za otiskivanje folijom. Stoga su za ispitivanje toplinskih svojstava korištene diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA) te dinamičko-mehanička analiza (DMA). DSC analiza dala je uvid u praćenje toplinskog prijelaza, kristalnosti, a zahvaljujući temperaturi staklastog prijelaza, koja se može odrediti ovom metodom, dobio se uvid i u mješljivost polimera. TGA analiza omogućila je određivanje toplinske stabilnosti i degradacijskog ponašanja mješavina. Dinamičko-mehaničkom analizom (DMA) određena su viskoelastična svojstva materijala, ali i u temperatura staklastog prijelaza čime se dodatno dobio uvid u mješljivost komponenti PLA-a i PCL-a.

S obzirom na to da su mehanička svojstva poput elastičnosti i tvrdoće vrlo važna za dobivanje funkcionalne tiskovne forme uzorci su bili podvrgnuti rasteznim ispitivanjima te mjerenju tvrdoće prema Shore D skali. Rastezna ispitivanja provedena su s ciljem određivanja osnovnih mehaničkih svojstava izrađenih uzoraka, odnosno modula elastičnosti, prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada loma. Dobiveni parametri omogućili su procjenu krutosti, čvrstoće i

žilavosti mješavina u ovisnosti o udjelu PLA-a, PCL-a i nanočestica SiO₂. Na taj je način bilo moguće utvrditi utjecaj sastava na mehaničko ponašanje materijala. Budući da se prijenos motiva temelji na utiskivanju tiskovne forme u podlogu, tvrdoća je jedan od ključnih parametara kojeg je potrebno pratiti kao bi se dobio otisak optimalnih svojstava.

Treća faza istraživanja obuhvatila je ispitivanje funkcionalnih svojstava izrađenih mješavina. Postupkom laserskog graviranja izrađena je tiskovna forma s jednostavnim motivom radi provjere mogućnosti prijenosa motiva na izrađene polimerne mješavine. Funkcionalnost tiskovnih formi provjerena je u laboratorijskim uvjetima, kroz postupke reljefnog utiskivanja i dekorativnog otiskivanja folijom. Testiranje je provedeno na različitim tiskovnim podlogama čime je utvrđen prijenos motiva te definirana mogućnost primjene biorazgradivih materijala za izradu tiskovnih formi u promatranim sustavima.



Slika 10 - Prikaz plana rada

3.2. Materijali i uređaji

3.2.1. Priprava materijala

Materijali koji su korišteni za izradu ovoga rada su polilaktid (PLA) InegoTM 3251D, Nature Works LLC, polikaprolakton (PCL) Ingevity Capa 6800 i nanočestice silike (SiO₂) AEROSIL 200 Evonik. Tablica 1 prikazuje tipična fizikalna svojstva PLA i PCL polimera i svojstva korištenih nanočestica.

Tablica 1 - Prikaz fizičkih svojstava korištenih polimera PLA i PCL i svojstava nanočestica SiO₂

Polimer	Gustoća (ρ , g cm ⁻³)	Talište (T _m , °C)	Staklište (T _g , °C)	MFR, g/10 min (160 °C, 5 kg)
PLA	1.24	150-160	55-60	80
PCL	1.145	58-60	-60	35
Nanočestice	Naziv	CAS No.	Prosječna veličina čestice (nm)	Udio [%]
SiO ₂	Aerosil 200	112945-52-5	12	>99.8

Slika 11 prikazuje čisti PLA, PCL i nanočestice silike.



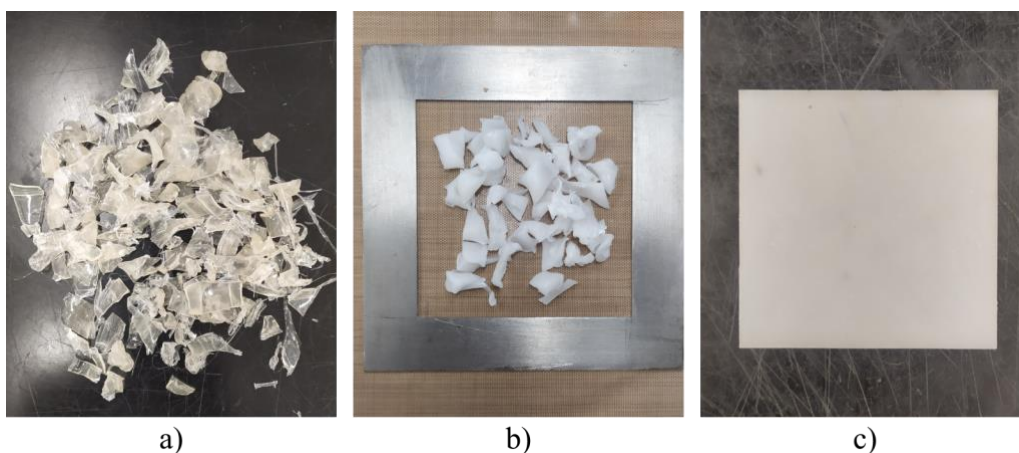
Slika 11 - Materijali: a) PLA (lijevo) i PCL (desno), b) nanočestice SiO₂ (pri povećanju 1600x)

U eksperimentalnom dijelu rada izrađeno je ukupno osamnaest (18) uzoraka, od toga šest (6) u dvokomponentnom sustavu PLA/PCL i dvanaest (12) u trokomponentnom sustavu PLA/PCL/SiO₂. Dvokomponentne mješavine PLA/PCL i trokomponentne mješavine PLA/PCL/SiO₂ pripremljene su u talini na Brabender gnjetilici zamiješavanjem odgovarajućih udjela PLA, PCL i nanočestica SiO₂. Nazivi uzoraka i njihov sastav prikazan je u tablici 2.

Tablica 2: Popis uzoraka i komponenti u uzorku

Oznaka uzorka	Udio PLA (%)	Udio PCL (%)	Udio SiO ₂ (%)
PLA/PCL 50/50	50	50	0
PLA/PCL 60/40	60	40	0
PLA/PCL 70/30	70	30	0
PLA/PCL 80/20	80	20	0
PLA/PCL 90/10	90	10	0
PLA/PCL 100/0	100	0	0
PLA/PCL/SiO ₂ 50/50/1	50	50	1
PLA/PCL/SiO ₂ 60/40/1	60	40	1
PLA/PCL/SiO ₂ 70/30/1	70	30	1
PLA/PCL/SiO ₂ 80/20/1	80	20	1
PLA/PCL/SiO ₂ 90/10/1	90	10	1
PLA/PCL/SiO ₂ 100/0/1	100	0	1
PLA/PCL/SiO ₂ 50/50/3	50	50	3
PLA/PCL/SiO ₂ 60/40/3	60	40	3
PLA/PCL/SiO ₂ 70/30/3	70	30	3
PLA/PCL/SiO ₂ 80/20/3	80	20	3
PLA/PCL/SiO ₂ 90/10/3	90	10	3
PLA/PCL/SiO ₂ 100/0/3	100	0	3

Zamiješavanje je provedeno pri temperaturi od 190 °C, brzina rada pužnih vijaka je bila podešena na 60 okretaja u minuti, a miješanje se provodilo tijekom 5 minuta. Zatim je uslijedilo prešanje usitnjenih uzoraka, u kalupu dimenzija 100×100×1.4 mm, kako bi se dobile pločice za daljnja ispitivanja. Od svakog uzorka napravljene su po 3 pločice. Prikaz pripremljenih mješavina i formiranje pločica je prikazano na slici 12. Prešanje je provedeno pri temperaturi od 190 °C i tlaku od 16 MPa. Proces prešanja trajao je oko 11 minuta, 4 minute predgrijavanja i 7 minuta prešanja. Nakon toga je slijedilo hlađenje uzoraka u hidrauličkoj preši u trajanju od dvije minute. Uređaji korišteni u izradi uzoraka prikazani su na slici 13.



Slika 12 - Izrada pločica: a) rezanje uzoraka nakon završetka miješanja u gnjetelici, b) priprema izrade pločice u kalupu, c) izrađena pločica



a)



b)



c)

Slika 13 - Prikaz uređaja korištenih za izradu uzoraka: a) Brabender gnjetelica, b) hidraulička preša Fontune i c) uređaj za hlađenje Dake

3.2.2. Uređaji

Popis uređaja i njihovih karakteristika prikazan je u tablici 3.

Tablica 3: Popis korištenih uređaja i njihovih karakteristika

Uređaji za ispitivanje kemijskih svojstava mješavina	
Shimadzu IRAffinity-1 FTIR Spectrophotometer	• Michealsonov interferometar (kut 30°) • Valni broj – raspon: 7800 – 350 cm⁻¹ • Razlučivost: 0.5, 1, 2, 4, 8 ili 16 cm⁻¹ • S/N omjere: 30000:1 ili više • DLATGS detektor s kontrolom temperature • Visokoenergetski keramički izvor svjetla • Razdjelnik snopa: KBr s premazom germanija • Dimenzija uređaja: 514 x 606 x 273 mm • Masa uređaja: 35 kg
Uređaji za ispitivanje morfologije i strukture mješavina	
Pretražni elektronski mikroskop JEOL JSM-6060LV	• Rezolucija (visoki vakuum): 2 nm (30 kV), 15nm (1 kV) • Rezolucija (niski vakuum): 3 nm • Povećanje: 8-300 000 x • Slika: sekundarni elektroni (SEI), sastav, topografija, sjenčanje (BEI) • Napon ubrzanja: 0.5-30 kV • Snaga toka: 1 pA–100 nA • Filament: W, tvornički centriran • Kondenzatorske leće: zoom tip • Objektivne leće: superkonični tip • X – Y: 20-10 mm • Z: 5–48 mm • Nagib: od -10° do +90° • Rotacija: 360°
Pretražni elektronski mikroskop s EDS-om JEOL JSM 5610LV	Postavke visokog vakuuma (HV): • Rezolucija (SEI): 5 nm • Napon ubrzanja: 30 kV • Radna udaljenost: 6 mm • Povećanje: 25x do 300000x Način slike: • SEI • BEI Tok sonde: 1 pA do 1 μA Postavke niskog vakuuma (LV): • Rezolucija (SEI): 10 nm • Napon ubrzanja: 30 kV • Radna udaljenost: 8 mm • Tlak komore: 10 do 270 Pa Način slike: BEI (3 načina) • Kompozicijska slika • Topografska slika • Osjenčana slika

OlympusBX51 System Microscope	• Raspon povećanja: 50x – 1000x • Maksimalna razlučivost: 170 Lp/mm • Osvjetljenje: 12V 100W halogen LED indikator za intenzitet svjetla • Ugrađeni filtri: LBD-IF, ND6
Uređaj za ispitivanje površinskih svojstava mješavina	
Goniometar Dataphysics OCA30	• Kontaktni kut: 0 – 180 °; $\pm 0.1^\circ$ • Napetost površine: 10-2 – $2 \cdot 10^3$ mN/m • Rezolucija: ± 0.01 mN/m • USB-CCIR kamera: 768 x 576 piksela • FOV: 1,32 x 0,99 – 8,50 x 6,38 mm • Integriran termometar: -60 – 700 °C • Dimenzije: 660 x 230 x 365 mm • Težina: 18 kg
Uređaji za ispitivanje toplinskih svojstava mješavina	
Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823a	• Raspon mjernih temperatura s unutrašnjim hladnjakom od -90 do 450°C • Temperaturna točnost od ± 0.2 K • Brzina zagrijavanja od 0.01 do 300 K/min • Brzina hlađenja od 0.01 do 50K/min • Tip senzora: keramički • Broj termoparova: 56 • Rezolucija: 0.04μW • Brzina mjerenja: maksimalno 50 vrijednosti u sekundi
Termovaga TA Instruments Q500	• mjerno područje temperature do 1000°C • brzina zagrijavanja od 0.01 do 100°C/min • maksimalna masa uzorka 1g • osjetljivost 0.1 μg • preciznost vage +/- 0.01% • modulirano zagrijavanje
Dinamičko-mehaničko analizator DMA Q800	• Temperaturno područje: od -150 °C do +600 °C • Brzina zagrijavanja: od 0.1 do 20 °C/min • Brzina hlađenja: od 0.1 do 10 °C/min • Izotermna stabilnost: ± 0.1 °C/min • Raspon sile: 0.0001 N do 18 N, razlučivost: 0.0001 N • Razlučivost deformacije: 1 nm • Raspon modula: 10^3 do 3×10^{12} Pa • Pomična dužina: 25 mm, dinamični raspon pomaka: ± 0.5 do 10 mm • Senzor pomaka: linearni optički pretvornik • Raspon frekvencija: od 0.01 do 200 Hz • Tan delta osjetljivosti: 0.0001, razlučivost: 0.00001 • Raspon krutosti: 10^3 do 10^7 N/m
Uređaji za ispitivanje mehaničkih svojstava mješavina	

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. FTIR-ATR spektroskopija

FTIR-ATR spektroskopija je infracrvena spektroskopija koja koristi Fourierovu transformaciju za pretvaranje sirovih podataka (interferograma) u stvarni spektar. Kada se molekule uzorka izlože infracrvenom (IR) zračenju dolazi do apsorpcije tog zračenja koje pobuđuju molekulske vibracije pa molekule počinju jače vibrirati. S obzirom na to da svaka molekula ima specifične vibracije, koje ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju, svaka molekula posjeduje specifičan infracrveni spektar koji zatim može poslužiti za identifikaciju određenih funkcionalnih skupina u molekuli pri analizi organskih spojeva, polimera, višeatomskih anorganskih molekula i organometalnih spojeva. Valja napomenuti da slobodni atomi ne emitiraju infracrveno zračenje. Infracrveni spektar najčešće se dobiva mjerenjem apsorpcije infracrvenog zračenja, a također se koriste i emisija i refleksija infracrvenog zračenja. Dobiveni spektar daje informacije o kemijskoj prirodi i molekularnoj strukturi uzorka te se može podijeliti u dva područja, a to su područje funkcionalnih skupina u intervalu od 4000 do 1000 cm^{-1} i područje otiska prsta (engl. *finger print*) koji se nalazi u intervalu ispod 1000 cm^{-1} [111, 112].

U ovom radu infracrveni spektar dobiven je primjenom ATR (engl. *Attenuated Total Reflectance*) metode, odnosno posebnog načina mjerenja FTIR spektra. Infracrveno zračenje višestruko se totalno reflektira unutar kristala visokog indeksa loma, pri čemu evanescentni val prodire nekoliko mikrometara u površinski sloj uzorka i selektivno se apsorbira na frekvencijama karakterističnim za vibracije kemijskih veza. Na taj način dobiva se isti vibracijski spektar, ali površinskim mjerenjem uzorka i bez potrebe za posebnom pripremom što metodu čini pogodnom za analizu čvrstih polimernih materijala [113–115].

Za FTIR-ATR analizu korišten je uređaj Shimadzu IRAffinity-1 FTIR Spectrophotometer. Spektri uzoraka dobiveni su mjerenjem apsorpcije infracrvenog zračenja. Iz dobivenih rezultata mjerenja utvrđene su karakteristične funkcionalne skupine komponenata u mješavinama te je promatrano da li, uslijed dodatka nanočestica SiO_2 , dolazi do određenih kemijskih promjena unutar mješavina. Također, rezultati FTIR-ATR spektroskopije korišteni su za bolje razumijevanje ostalih rezultata mjerenja.

3.3.2. SEM mikroskopija i EDS analiza

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) predstavlja mikroskop čija je primarna funkcija povećanje sitnih objekata inače nevidljivih ljudskom oku. Snimka uzorka se dobiva skeniranjem površine uzorka s pomoću zrake elektrona pa se stoga i takva metoda naziva pretražna elektronska mikroskopija. Zahvaljujući manjoj valnoj duljini, elektroni imaju sposobnost prikazati veći opseg sitnih detalja u odnosu na svjetlosni mikroskop. Suvremeni SEM uređaji mogu povećati objekt i do milijun puta te razlučiti detalje manje od 1 nm. Osim topografskih, morfoloških i kompozicijskih informacija, SEM može detektirati i analizirati površinska oštećenja, pružati informacije o mikrostrukturama, ispitati kontaminaciju površine, otkriti prostorne varijacije u raznim kemijskim spojevima te pružati kvalitativnu kemijsku analizu te identificirati kristalnu strukturu.

Polimeri pripadaju skupini nevodljivih materijala, odnosno ne dopuštaju rasipanje snopa elektrona tijekom snimanja što može rezultirati električnim nabijanjem. Kako bi se mogao snimiti takav uzorak, na površinu polimernog materijala potrebno je nanijeti tanki sloj metala koji bi smanjio površinski naboj, efekt zagrijavanja te kako bi se povećala emisija elektrona od strane električno vodljivog sloja na površini uzorka. Najčešće se u tu svrhu koriste elektrovodljivi metali poput zlata, kombinacije zlata i paladija, platine, srebra, kroma ili iridija, a nanose se postupkom naparavanja. Metalni sloj sprječava nabijanje uzorka do kojeg bi inače došlo zbog akumulacije statičkog električnog polja. Također, nanošenjem metalnog sloja na uzorak povećava se količina sekundarnih elektrona koji izlaze s površine uzorka i registriraju se detektorom, a time se povećava omjer signala prema šumu. Debljina nanosa iznosi najčešće od 2 do 20 nm [116].



Slika 14 – Priprema uzoraka za SEM analizu

Mjerenja pretražne elektronske mikroskopije su provedena primjenom Jeol JSM-6060LV mikroskopa. Električna provodljivost površine polimernih materijala postignuta je prekrivanjem uzoraka slojem zlata. Pripremljeni uzorci su snimani pod različitim povećanjima

kako bi se dobio uvid u strukturu i morfologiju površine i presjeka promatranim mješavinama. Uzorci su snimani pri povećanju od $300\times$, a za analizu presjeka pri povećanjima od $50\times$ i $1000\times$. EDS analizu površina je moguće provesti u SEM mikroskopu koji sadrži energijski disperzivni spektroskop koji mjeri energiju i distribuciju intenziteta signala rendgenskih zraka stvorenih prilikom gađanja površine uzorka elektronskim snopom. S pomoću EDS analize moguće je precizno odrediti koji su kemijski elementi prisutni u uzorku, ne samo u jednoj točki, već i duž zadane linije ili unutar određene površine. Takav pristup omogućuje dobivanje informacija o lokalnom kemijskom sastavu materijala, raspodjeli elemenata te daje uvid u moguće promjene u sastavu na mikroskopskoj razini. Mape elemenata se često koriste za određivanje područja bogatih elementima čija je masena koncentracija veća od 1% [117].

U ovome radu uzorci za EDS analizu su pripremljeni na način da su rezani pod kutem između 30° i 45° . Površina je zatim bila brušena brusnim papirom od 60, 80, 120, 600, 800 i 1200 grita, a zatim je ta ista površina bila podvrgnuta poliranju poliesterskim lakom 3M. Uzorci su potom montirani na okrugli cilindar promjera 30 mm te učvršćeni grafitnom trakom kako bi se stvorio nagib pri kojem se može postići najmanja devijacija površine uzorka u odnosu na okomiti položaj snopa elektrona. Uzorak je bio okrenut u smjeru EDS detektora u vakuumskoj komori kako bi se mogao dobiti maksimalni signal. Analiza je provedena na pretražnom elektronskom mikroskopu s EDS mikroanalitičkim sustavom Jeol JSM 5610.

3.3.3. Određivanje slobodne površinske energije

Slobodna površinska energija krutih tvari proizlazi iz molekularnih interakcija na površini neke krutine. Njome se može odrediti kako će se neka kruta tvar ponašati u kontaktu s drugim materijalom. Atomi na površini krutine nisu okruženi jednakim brojem istovrsnih atoma, kao što je to slučaj u unutrašnjosti krutine, što dovodi do viška djelovanja sile na površini. Jakost te sile ovisi o jakosti sile između atoma u krutini. Kod metalnih krutina, atomi su međusobno povezani jakim metalnom vezom zbog čega imaju veliku slobodnu površinsku energiju. S druge strane, veze kod polimernih materijala su slabije što dovodi do niske slobodne površinske energije kod takvih materijala.

Kako bi se odredila slobodna površinska energija uzoraka, u prvom je koraku potrebno odrediti kontaktne kutove za referentne kapljevine određenih površinskih napetosti. U radu su korištene sljedeće referentne kapljevine: voda, dijodometan i glicerol. Kontaktni kut predstavlja

kvantitativnu mjeru vlaženja neke krutine kapljevinom, a ona je posljedica djelovanja međumolekulskih sila i određuje afinitet između dviju faza u kontaktu. Niska vrijednost kontaktnog kuta predstavlja međusobnu privlačnost zbog koje dolazi do snižavanja slobodne energije međupovršina, a s druge strane, visoka vrijednost kontaktnog kuta upućuje na slabu privlačnost između različitih faza što za posljedicu ima višu slobodnu energiju međupovršina.

Mjerenje kontaktnog kuta je provedeno s pomoću goniometra Data Physics OCA 30. Kontaktni kut je mjeren metodom ležeće kapi (engl. *Sessile drop*) na način da je na uzorke nanoseno po 10 kapljica od svake tekućine na različitim mjestima na uzorcima. Volumen kapljice je iznosio 1 μm a za izračun slobodne površinske energije uzoraka su korištene srednje vrijednosti provedenih mjerenja. U izračunu slobodne površinske energije korištena je Owens-Wendt-Rabel i Kaelble metoda (OWRK) prema kojoj se slobodna energija površine sastoji od disperzijske i polarne komponente, a slobodna energija međupovršine jednaka je geometrijskoj sredini slobodnih energija površine pojedinih faza. Slobodna površinska energija je izračunata evaluacijom s pomoću sljedeće jednakosti, koja je integrirana u programskoj podršci SCA20:

$$\frac{(1 - \cos \theta) \gamma_s}{\sqrt{\gamma_l^D}} = \sqrt{\gamma_s^P} * \sqrt{\frac{\gamma_l^P}{\gamma_l^D}} + \sqrt{\gamma_s^D} \quad (4)$$

gdje je γ_s slobodna površinska energija krutine, γ_l je napetost površine tekućine, γ^D je disperzivni dio napetosti površine, γ^P je polarni dio napetosti površine, a θ predstavlja kontaktni kut. Izračuni slobodnih površinskih energija uzoraka omogućili su analizu površinskih svojstava izrađenih mješavina te su ti rezultati korišteni i za određivanje parametara adhezije [118, 119].

Tablica 4 - Površinske napetosti referentnih kapljevin

Kapljčina	Površinska napetost (mJ/m ²)		
	γ^D	γ^P	γ_l
Redestilirana voda (Störm et al.) g = 2.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$	21.80	51.00	72.80
Glicerol (Van Oss et al.) čistoća - 99.5%	34.00	30.00	64.00
Dijodometan (Störm et al.) čistoća - 99.0%	50.80	0.00	50.80

3.3.4. Parametri adhezije

Parametri adhezije mogu se podijeliti na parametre dvokomponentnih i trokomponentnih sustava. Parametri adhezije dvokomponentnih sustava su termodinamički rad adhezije (W_{12}), slobodna međupovršinska energija (γ_{12}) i koeficijent razlijevanja (S_{12}). Oni omogućavaju procjenu adhezije između dvije faze u kontaktu [120].

Rad adhezije se definira kao rad koji je potreban kako bi se prevladale sile privlačenja između dvije različite molekule u kapljevinu ili krutini. Koristi se za termodinamičko predviđanje interakcija na međupovršini dviju faza u kontaktu. Veći iznos rada adhezije predstavlja bolju adheziju. Rad adhezije (jednadžba 2) jednak je novonastaloj napetosti površine ($\gamma_1 + \gamma_2$) umanjenoj za međupovršinsku napetost (γ_{12}).

$$W_A = W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (5)$$

Slobodna međupovršinska energija (jednadžba 3) γ_{AB} između dvije faze A i B u vezi je s energijom površine pojedine faze γ_A i γ_B i parametru Δ koji ovisi o tipu veza na međupovršini koje doprinose snižavaju energije međupovršine, a to mogu biti London - van der Waalove sile, polarne sile, disperzijske sile ili kiselo-bazne sile. Slobodna međupovršinska energija određuje se eksperimentalno s pomoću nekoliko modela, a u ovome radu koristit će se OWRK model čija je osnovna pretpostavka aditivnost komponenti slobodne površinske energije, a ona se sastoji od polarne i disperzne komponente.

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \Delta \quad (6)$$

Slobodna energija međupovršine (jednadžba 4) γ_{SL} predstavlja geometrijsku sredinu slobodnih površinskih energija pojedinih faza γ_S i γ_L :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (7)$$

Koeficijent razlijevanja S je parametar koji predstavlja mjeru vlaženja i jednak je razlici slobodne energije između prazne krutine u kontaktu sa zrakom i krutine prekrivne ravnim i tankim slojem kapljevine. Jednadžba prema kojoj se određuje glasi:

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (8)$$

Kod trokomponentnih mješavina postoje tri različita smještanja dispergiranih faza u matrici. Ako je X matrica, a Y i Z su dispergirane faze, tada one mogu ostati razdvojene u matrici X ili može doći do toga da Y faza enkapsulira Z fazu ili da Z faza enkapsulira Y fazu. Za razliku od dvokomponentnih sustava, u trokomponentnom sustavu postoji samo jedan parametar koji govori o jakosti adhezije u tom sustavu, a to je koeficijent razlijevanja [121, 122]. Koeficijent S_{23} predstavlja tendenciju dispergirane faze Y(2) da enkapsulira dispergiranu fazu Z(3) unutar matrice X(1).

$$S_{23} = \gamma_{31} - \gamma_{21} - \gamma_{23} \quad (9)$$

Koeficijent S_{32} predstavlja tendenciju dispergirane faze Z(3) da enkapsulira dispergiranu fazu Y(2) unutar matrice X(1).

$$S_{32} = \gamma_{21} - \gamma_{31} - \gamma_{23} \quad (10)$$

Do enkapsulacije će doći ako parametar S ima pozitivnu vrijednost, a što je veća njegova vrijednost, veća je i enkapsulacija. Parametri S_{23} i S_{32} nazivaju se još i Harkinovi koeficijenti i oni daju bolji uvid u morfologiju mješavine. U jednadžbama 6 i 7 parametar γ označava međupovršinsku napetost između različitih parova matrice i dispergiranih faza [123].

S obzirom na to da svojstva novo izrađenih mješavina ne ovise samo o svojstvima pojedine faze već i o adheziji između faza promatranje parametara adhezije u više komponentnim sustavima je od izuzetnog značaja. Velika adhezija između faza može povećati mehaničku čvrstoću mješavine i suprotno, niža adhezija ju može smanjiti. Ako se modificiranjem udjela materijala u mješavini može utjecati na adheziju i različita svojstva pripravljenog materijala moguće je formirati materijal točno odgovarajućih svojstava. U ovome radu promatrani su parametri adhezije kako bi se odredila jakost interakcija na granici faza u dvokomponentnom PLA/PCL i trokomponentnim PLA/PCL/SiO₂ sustavima. U dvokomponentnim sustavima PLA je predstavljao matricu, a PCL dispergiranu fazu. Optimalni uvjeti za adheziju u dvokomponentnom sustavu smatraju se maksimalni termodinamički rad adhezije, pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja i minimalna vrijednost slobodne međupovršinske energije. U pripravljenim trokomponentnim sustavima PLA je također predstavljao matricu, a PCL i nanočestice SiO₂ dispergirane faze. Ako koeficijent S_{23} poprimi pozitivnu vrijednost, to znači da se kompatibilizator SiO₂ smjestio u dispergiranom polimeru (PCL), odnosno da dolazi do enkapsulacije kompatibilizatora od strane dispergiranog polimera. Ako koeficijent S_{23} poprimi

negativnu vrijednost, to znači da su se nanočestice SiO₂ smjestile u matricu (PLA), odnosno da su kompatibilizator i dispergirani polimer ostali razdvojeni faze unutar matrice. Treći slučaj je kad je vrijednost koeficijenta S_{23} blizu nule, u tom slučaju se kompatibilizator smješta na međupovršini, a to doprinosi smanjenju energije međupovršine između dva polimera što za rezultat ima finiju morfologiju mješavine [118, 119].

3.3.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je metoda toplinske analize materijala kojom se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja uzorka kontroliranoj temperaturi i atmosferi. Materijal koji se koristi kao referentni uzorak je aluminijev oksid (Al₂O₃). DSC analizom je moguće pratiti transformacije u čvrstom stanju, fazne promjene te odrediti termodinamičke parametre tijekom kontroliranog zagrijavanja i hlađenja uzorka. Parametri koji se mogu odrediti DSC analizom su temperatura staklastog prijelaza uzorka, temperatura kristalizacije, temperatura taljenja, postotak kristalnosti polimera, specifični toplinski kapacitet, entalpija transformacije i brojni drugi [19].

Uzorci za DSC analizu pripremljeni su na način da je od svake mješavine izdvojeno oko 10 mg koji su potom stavljani u aluminijske posudice i hermetički zatvoreni s pomoću preše. Za DSC analizu korišten je uređaj Mettler Toledo DSC 823a, a mjereni su: temperatura staklastog prijelaza, temperatura taljenja i kristalizacije. Ispitivanje je provedeno u inertoj struji dušika pri protoku od 50 cm³/min uz hlađenje hladnjakom pri brzini zagrijavanja i jednom ciklusu hlađenja u temperaturnom području od -90 do 200 °C. Prvi ciklus zagrijavanja proveden je kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreme uzoraka.

DSC analiza korištena je kako bi se ispitala toplinska svojstva uzoraka koja su važna za korištenje ovih mješavina u izradi tiskovne forme za otiskivanje folijom gdje se otiskivanje provodi pri povišenoj temperaturi. Također, određivanjem temperature staklastog prijelaza moguće je odrediti je li došlo do miješanja PLA-a i PCL-a.

3.3.6. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je još jedna od toplinskih analiza materijala. Njome se mjeri promjena mase uzorka uslijed promjene temperature. Termogravimetrijska analiza provodi se s pomoću termovage, vrlo preciznog uređaja čija je osjetljivost 0.1 mg ili manje. Kako bi se ta

osjetljivost mogla održavati u svim uvjetima mjerenja, vaga je zaštićena toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište. Stalna temperatura se održava s pomoću termostata. Moguće je regulirati atmosferu u peći pa se reakcije mogu provoditi u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi te vakuumu. Princip rada termovage je sljedeći: u zdjelicu se stavlja uzorak koji se potom uvlači u peć gdje se kontrolirano zagrijava te se s pomoću formiranih toplinskih krivulja mogu očitati promjene mase uslijed isparavanja i degradacije komponenti iz uzorka [19].

Kao i za DSC analizu, za TGA analizu također su pripremljeni manji uzorci mase oko 10 mg koji su postavljeni u termovagu TA Instruments Q500. Temperaturni raspon zagrijavanja iznosio je od 25 do 600 °C. Uzorci su zagrijavani u otvorenom platinskom lončiću u inertnoj atmosferi dušika protoka 60 cm³/min. Gubitak mase uzoraka prikazan je na dijagramu s pomoću termogravimetrijskih krivulja. TGA analizom provjerena je toplinska stabilnost uzoraka pri povišenoj temperaturi što je bitno za korištenje ovih mješavina u izradi tiskovnih formi za otiskivanje folijom jer se u toj tehnici visokog tiska otiskivanje provodi pri povišenoj temperaturi.

3.3.7. Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Dinamičko-mehanička analiza (DMA) je metoda koja omogućava praćenje odziva materijala na cikličko opterećenje pri kontroliranom zagrijavanju materijala. Često se koristi za ispitivanje viskoelastičnih svojstava različitih materijala.

Polimerni materijali posjeduju viskoelastična svojstva pri čemu elastična komponenta određuje krutost i povrat deformacije, dok viskozna komponenta uzrokuje vremenski ovisnu deformaciju i disipaciju energije. Struktura viskoelastičnih materijala značajno utječe na njihova dinamičko-mehanička svojstva te se na temelju poznavanja ovisnosti tih svojstava materijala o njihovoj strukturi mogu podešavati željena svojstva materijala. S pomoću DMA analize moguće je odrediti prijelaze nastale pokretanjem molekule, odrediti viskoelastična svojstva materijala u ovisnosti o vremenu ili temperaturi, istražiti odnos između strukture i svojstava nekog materijala ili morfologije. Također, s pomoću DMA analize moguće je odrediti i temperaturu staklastog prijelaza nekog materijala (T_g) [124].

Za provedbu DMA analize korišten je Q800 DMA analyzer s pomoću dvostrukog savijanja u atmosferi tekućeg dušika. Frekvencija oscilacije je bila 10 Hz, amplituda oscilacije 10 μm. Zagrijavanje je provedeno u intervalu od -80 do +40 °C, a brzina zagrijavanja je bila 3 °C/min.

Određena je temperatura staklastog prijelaza iz pregiba krivulje E' , iz krivulje modula gubitka E'' te iz vrha krivulje tangens delta ($\text{tg}\delta$).

3.3.8. Rastezno ispitivanje

Rastezno ispitivanje je jedna od metoda kojom se određuju mehanička svojstva uzoraka, a bazira se na promatranju utjecaja sile naprezanja na deformaciju i sklonost materijala prema lomu. Ispitivanje prekidne čvrstoće predstavlja relativnu promjenu duljine uzorka u trenutku prekida i daje uvid u ponašanje materijala prilikom elastičnog istezanja do pucanja materijala. Naprezanje σ definira se kao omjer sile (F) kojom se djeluje na površinu poprečnog presjeka uzorka (A_0), a jedinica u kojoj se izražava je N/mm^2 , odnosno MPa.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (11)$$

Utjecaj sile naprezanja σ određuje se na ukupno produljenje ε :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (12)$$

gdje l_0 predstavlja početnu, a l konačnu duljinu uzorka. Istezanje nema jedinicu te se izražava u postocima. Osim prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja, iz krivulje naprezanja i istezanja moguće je odrediti i Youngov (elastični) modul odnosno područje proporcionalnosti koje je proporcionalno s deformacijom i podliježe Hookeovom zakonu

$$\sigma = E * \varepsilon \quad (13)$$

gdje E predstavlja konstantu proporcionalnosti odnosno modul elastičnosti. Rad loma definiran je površinom ispod krivulje te predstavlja rad koji treba izvršiti kako bi došlo do loma materijala. Iz tog razloga rad loma zapravo predstavlja žilavost materijala [118].

Ispitivanja na pripremljenim uzorcima su provedena na univerzalnoj mehaničkoj kidalici koja je računalno upravljana. Pripremljeni su uzorci dimenzija 1×10 cm te su stavljeni u čeljusti kidalice koje su razmaknute 50 mm. Brzina istezanja uzoraka bila je 100 mm/min. Rezultati ispitivanja dali su uvid u mehanička svojstva mješavina te provjeru da li uzorci mogu izdržati

naprezanja koja su specifična za slijepi tisak i otiskivanje folijom. Određeni su Youngov modul, prekidna čvrstoća, prekidno istezanje i rad loma.

3.3.9. Mjerenje tvrdoće

Tvrdoća materijala je mehaničko svojstvo materijala, a definirana je veličinom kojom materijal može biti zarezan, probušen ili podložen abraziji. Takvo svojstvo materijala ovisi o sastavu i strukturi materijala, temperaturi tijela, brzini prodiranja i drugom. Tvrdoća po metodi Shore bazira se na mjerenju elastičnog odskoka probojca (durometra) s čeličnim ili dijamantnim vrhom, određene mase prilikom pada na ispitivani materijal. Visina odskoka je proporcionalna tvrdoći materijala. Metoda po Shore-u je pogodna za mjerenje tvrdoće kod plastike (polimera i elastomera) i guma. Pri mjerenju tvrdoće po Shore-u postoji više metoda mjerenja, a najčešće su Shore A i Shore D metoda. Shore A se koristi za mjerenje tvrdoće kod mekih plastika i guma, a Shore D se koristi kod tvrdih plastika i guma. Skala tvrdoće je od 0 za materijale male tvrdoće, kada se igla u cijelosti utisne u uzorak, do 100, kada je dubina utiskivanja 0 ili nema nikakvog utiskivanja. Mjerenje se provodi po ASTM D2240 metodi „Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness“ [125].

S obzirom na svojstva promatranih materijala tvrdoća izrađenih uzoraka je mjerena po Shore D metodi. Postupak se provodi tako da se složi uzorak od nekoliko slojeva uzorka (minimalno 4 mm visine) koji se ispituje te se uzorci stave u uređaj ispod igle, nakon toga se igla spusti i dođe do uzorka, a na digitalnom ekranu se očita vrijednost tvrdoće u jedinici Shore D [19].

Mjerenje tvrdoće je provedeno po 10 puta na svakom uzorku, a zatim je izračunata srednja vrijednost za svaki uzorak. Mjerenje tvrdoće je provedeno kako bi se provjerilo da li uzorci zadovoljavaju tvrdoću potrebnu za primjenu u izradi tiskovnih formi za reljefni tisak i otiskivanje folijom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Karakterizacija polimernih mješavina

4.1.1. FTIR-ATR analiza

FTIR-ATR spektroskopija je infracrvena spektroskopija koja koristi Fourierovu transformaciju za pretvaranje sirovih podataka (interferograma) u stvarni spektar. Kada se molekule uzorka izlože infracrvenom (IR) zračenju dolazi do apsorpcije tog zračenja koje će pobuditi molekulske vibracije pa molekule počinju jače vibrirati. S obzirom na to da svaka molekula ima specifične vibracije, koje ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju, svaka molekula posjeduje specifičan infracrveni spektar koji zatim može poslužiti za identifikaciju određenih funkcionalnih skupina u molekuli pri analizi organskih spojeva, polimera, višeatomskih anorganskih molekula i organometalnih spojeva [111, 112]. U ovome radu je korištena FTIR-ATR analiza kako bi se utvrdile karakteristične funkcionalne skupine komponenata u mješavinama te da li dodatkom nanočestica SiO_2 dolazi do određenih kemijskih promjena unutar mješavina. Također, rezultati FTIR-ATR spektroskopije korišteni su za bolje razumijevanje ostalih rezultata mjerenja.

Na uzorcima je napravljena FTIR-ATR analiza te su dobiveni spektri iz kojih se mogu iščitati specifične funkcionalne skupine za PLA, PCL. Rezultati su prikazani na slici 15. Na intervalu do 1500 cm^{-1} nalazi se područje funkcionalnih skupina, dok se na intervalu ispod 1500 cm^{-1} nalazi tzv. „fingerprint područje“, odnosno područje otiska prsta.

Na 2993 cm^{-1} se kod PLA pojavljuje vrpca koja pripada C-H asimetričnom istezanju u CH_3 [126–128]. S povećanjem udjela PLA u mješavini ta se vrpca pomiče ka višim vrijednostima (od 2995 do 2997 cm^{-1}).

Iduća vrpca je simetrično istezanje C-H u CH_3 koja se nalazi na nižem valnom broju od one za asimetrično istezanje (od 2926 do 2943 cm^{-1}) te je specifična za PLA [126–128]. Također, za taj interval specifično je i asimetrično istezanje C-H u CH_2 koje se javlja kod PCL-a [129, 130].

Simetrično istezanje C-H u CH_2 se kod PCL-a javlja pri 2862 cm^{-1} [129, 130]. S povećanjem udjela PLA u smjesi pomiče se prema nižim vrijednostima pa u uzorcima s čistim PLA ta se vrpca javlja na 2854 cm^{-1} .

Iduća vidljiva vrpca predstavlja istezanje C=O veze koja je svojstvena za poliesterske materijale kao što su PLA i PCL [128]. Kod uzoraka PLA/PCL 50/50, PLA/PCL/ SiO_2 50/50/1, PLA/PCL/ SiO_2 50/50/3 te PLA/PCL 70/30 i PLA/PCL/ SiO_2 70/30/1 javljaju sve dva vrha,

jedan u intervalu od 1720 do 1730 cm^{-1} koji pripada PCL-u te drugi vrh oko 1745 cm^{-1} koji je specifičan za PLA [126, 127, 129]. Kod preostalih uzoraka, vidljiv je samo jedan vrh u intervalu od 1734 do 1747 cm^{-1} .

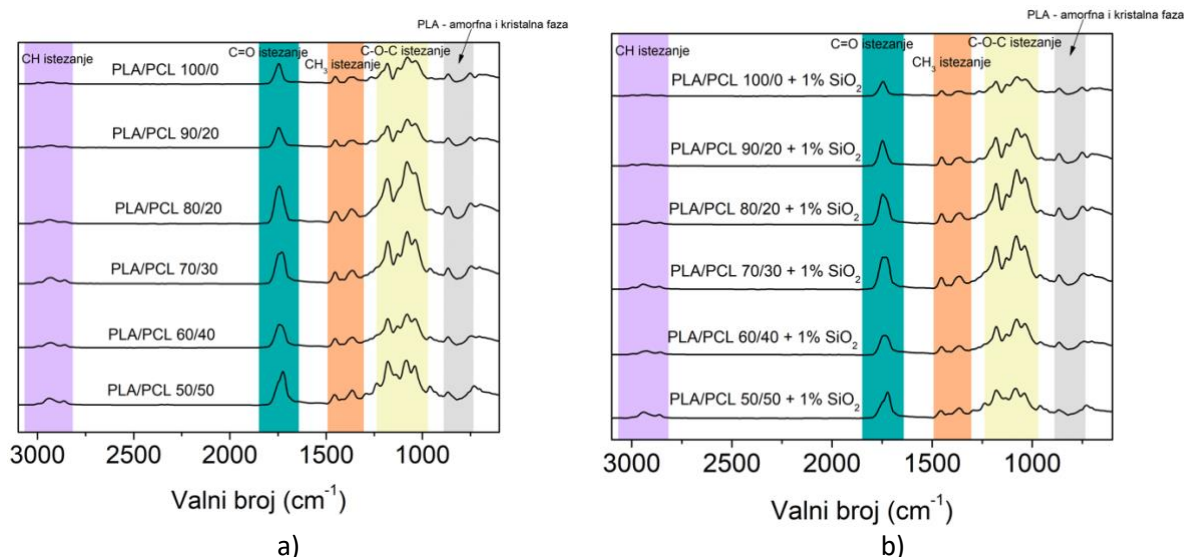
Asimetrična i simetrična istezanja CH_3 skupine, specifična za PLA, javljaju se pri 1452, odnosno 1357 cm^{-1} za čisti PLA, a s dodatkom PCL-a u mješavini dolazi do pomicanja tih vrijednosti do 1456, odnosno 1363 cm^{-1} za uzorke s 50% udjela PCL-a u mješavini [126–128].

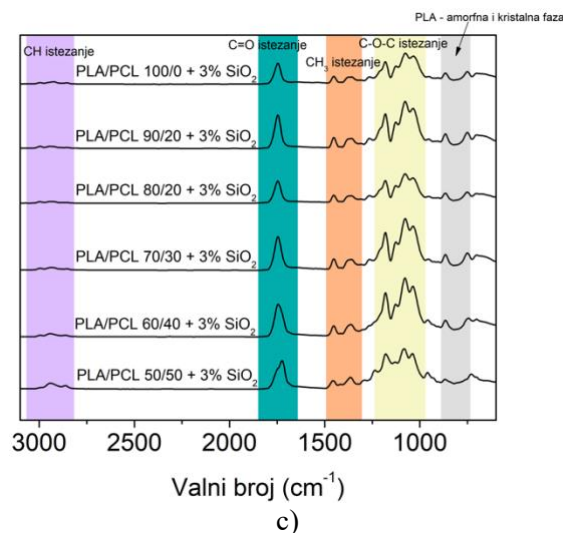
C-O-C asimetrična i simetrična istezanja kod PLA vidljiva su pri vrijednostima oko 1180 odnosno 1080 cm^{-1} [126–128]. Također, kod uzoraka PLA/PCL 50/50, PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1, PLA/PCL/SiO₂ 50/50/3 vidljiva je vrpca pri 1236 cm^{-1} koja odgovara C-O-C asimetričnom istezanju PCL-a [131].

CH zibanje (engl. *rocking*) se javlja na 1126 cm^{-1} za čisti PLA, a s dodatkom PCL-a ta se vrpca pomiče prema višim vrijednostima se u uzorcima s 50% udjela PCL-a u mješavini nalazi na 1136 cm^{-1} [127, 128].

U intervalu od 1035 do 1039 cm^{-1} nalazi se vrpca koja odgovara C-CH₃ istezanju. Amorfna faza PLA vidljiva je pri 866 cm^{-1} , a dok se kristalna faza pojavljuje između 729 i 750 cm^{-1} [127].

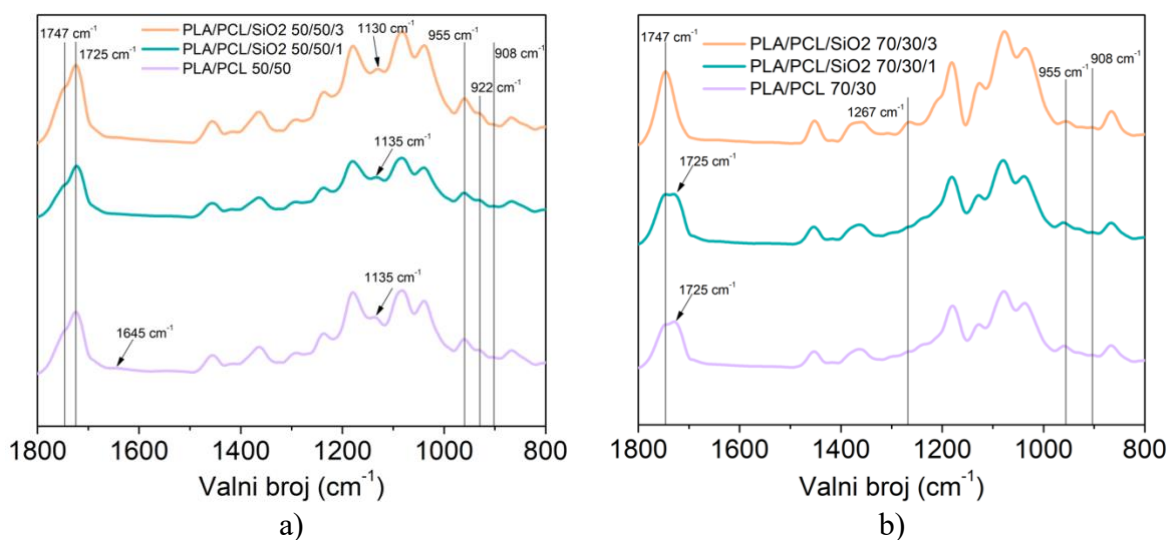
Iz dobivenih rezultata FTIR-ATR analize može se vidjeti da ni u jednoj od mješavina nije došlo do formiranja novih vrpci što ukazuje na to da između sastavnica u mješavini nije došlo do kemijskog povezivanja, već da su one povezane samo mehanički [132].

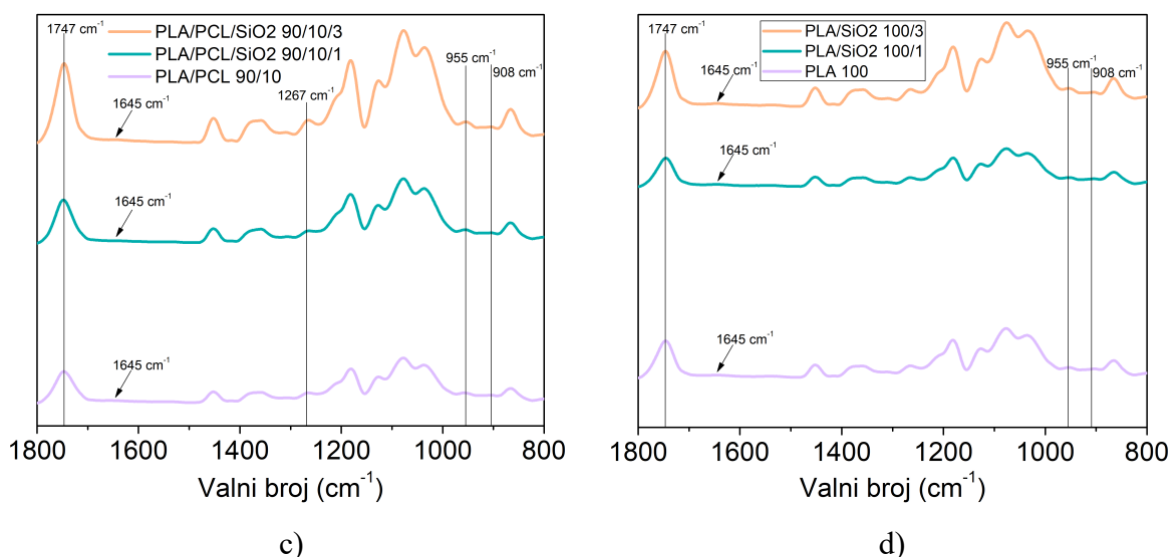




Slika 15 - FTIR-ATR spektar PLA/PCL uzoraka: a) bez dodatka SiO₂, b) 1% SiO₂ i c) 3% SiO₂

Iz dijagrama se može uočiti da gotovo kod svih vrpce, neovisno o udjelu PLA-a i PCL-a u mješavinama, dolazi do povećanja intenziteta s dodatkom 3% nanočestica SiO₂. Razlog tome može biti taj što nanočestice imaju veću površinu nego molekule pa stoga mogu apsorbirati više energije. Također, nanočestice mogu rasipati vibracijsku energiju što dovodi do povećanja intenziteta signala. Nanočestice mogu povećati indeks loma materijala, što pak dovodi do povećanja optičke gustoće, a to za posljedicu ima pojačani intenzitet FTIR-ATR signala.





Slika 16 - FTIR-ATR spektar PLA/PCL/SiO₂ uzoraka: a) 50/50, b) 70/30, c) 90/10 i d) 100

Na slici 16.a prikazani su FTIR spektri PLA/PCL 50/50 mješavina. Karakteristične vrpce povezane s kristalnom fazom PLA mogu se uočiti oko 955 i 922 cm⁻¹. Amorfna faza vidljiva je pri 908 cm⁻¹ [133–135]. Nadalje, vrpca pri 1135 cm⁻¹, koja je također pokazatelj kristalne faze [136], pomaknuta je na 1130 cm⁻¹ [137] za mješavinu 50/50/3. To ukazuje da nanočestice u PLA/PCL 50/50 mješavini utječu na uređenost strukture PLA u mješavini, što je u skladu s rezultatima dobivenim u prethodnim istraživanjima [110]. Vrpca niskog intenziteta oko 1645 cm⁻¹ zanimljiva je jer predstavlja vodu apsorbiranu higroskopsnim PLA [138, 139]. Rad drugih autora [140] sugerira da se i hidrofilna i hidrofobna nano-silika mogu koristiti za smanjenje higroskopsnosti PLA. Prema FTIR-ATR spektrima na slici 16, nanočestice silike Aerosil 200 pokazale su samo blag učinak na smanjenje vezane vode u mješavini 50/50/3.

Na slici 16.b prikazani su FTIR-ATR spektri PLA/PCL 70/30 mješavina. Područja od interesa slična su onima za mješavinu 50/50 (slika 5.c). Međutim, vrpca pri 1267 cm⁻¹ izražena je samo za mješavinu 70/30/3. Ta vrpca povezana je s vibracijom savijanja C=O [141]. Ta se vrpca općenito javlja u spektrima s 3% nanočestica te na spektrima čistog PLA i mješavina s 50% udjela PLA-a i PCL-a. (slika 15). To upućuje na promjene u interakcijama PLA i PCL u polimernim mješavinama, povezane s omjerom PLA/PCL.

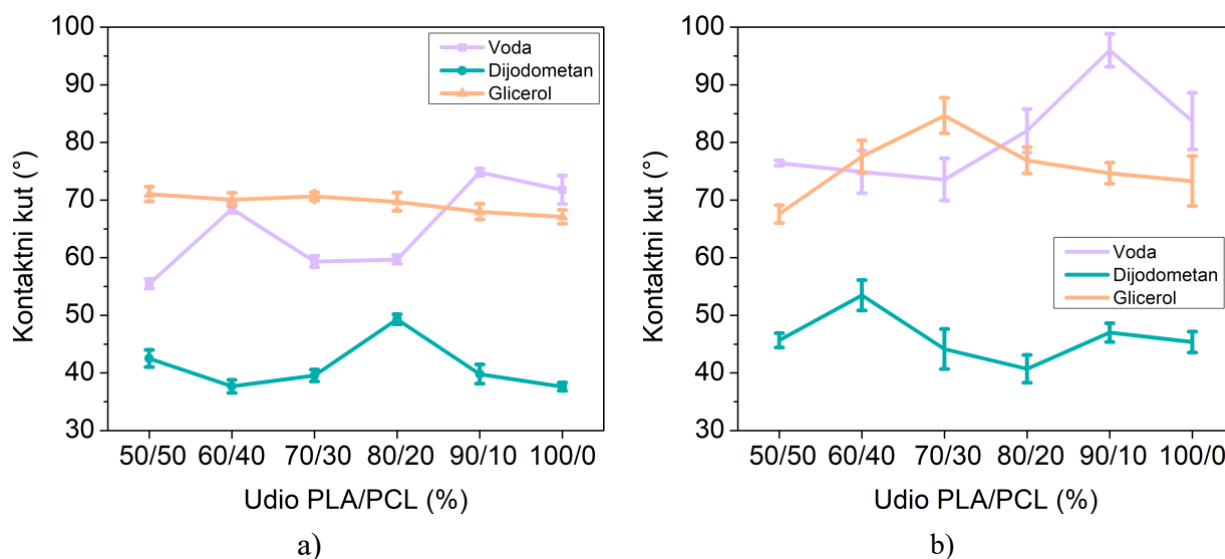
Slika 16c prikazuje FTIR-ATR spektre PLA/PCL 90/10 mješavina. Karakteristične vrpce pri 955 i 908 cm⁻¹ povezane s kristalnom i amorfnom fazom PLA vidljive su u svim uzorcima. Vrpca pri 1267 cm⁻¹, povezana s vibracijom savijanja C=O, izražena je kod mješavine 90/10/3, što je u skladu s opažanjima za mješavinu 70/30/3 (slika 16.b). Također, niskointenzitetna vrpca

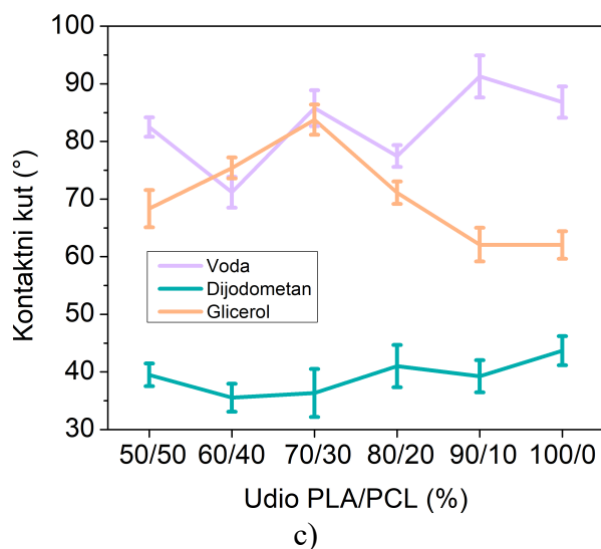
pri 1645 cm^{-1} , koja upućuje na prisutnost vezane vode, zabilježena je u svim spektrima, neovisno o udjelu nanočestica. Nadalje, vrpca pri 1725 cm^{-1} , koja se pripisuje karbonilnoj skupini PCL-a i vidljiva je kod uzoraka 50/50 i 70/30, nije jasno vidljiva kod mješavine 90/10 vjerojatno zbog većeg udjela PLA-a u mješavini i njegovog karbonilnog signala pri 1747 cm^{-1} .

Slika 16.d prikazuje FTIR-ATR spektre mješavina čistog PLA i PLA uz dodatak nanočestica u iznosu od 1 i 3%. Važno je istaknuti da je vrpca pri 1645 cm^{-1} niskog intenziteta, koja pripada vezanoj vodi, uočljiva bez obzira na koncentraciju SiO_2 . To se može povezati i s higroskopnošću čistog PLA i s aglomeracijom nanočestica koja se pojavljuje pri njihovim višim koncentracijama. Ova je pojava izraženija u čistom PLA nego u PLA/PCL mješavini, što se može vidjeti i u rezultatima EDS analize (Poglavlje 4.1.4.)

4.1.2. Izračun slobodne površinske energije

Za izračun slobodne površinske energije prema formuli (1) potrebno je odrediti kontaktne kutove koje tvore referentne kapljevine na površini uzoraka. U radu su korištene tri referentne kapljevine, voda, dijodometan i glicerol, a vrijednosti njihovih površinskih napetosti su prikazane su u tablici 4. Na slici 17 i u tablici 5 prikazani su rezultati izmjerenih kontaktnih kuteva.





Slika 17 - Kontakti kutovi referentnih kapljevina na PLA/PCL uzorcima: a) bez dodatka SiO_2 , b) 1% SiO_2 i c) 3% SiO_2

Na slici 17.a prikazani su rezultati mjerenja kontaktnog kuta za PLA/PCL mješavine bez dodatka nanočestica SiO_2 . Vidljivo je da povećanjem udjela PLA dolazi do porasta kontaktnog kuta vode, što ukazuje na manju hidrofilnost površine u odnosu na uzorke s većim udjelom PCL-a. To je u skladu s činjenicom da PCL ima veću polarnu komponentu ukupne površinske energije (tablica 7), zbog čega kod uzoraka s većim udjelom PCL-a dolazi do veće hidrofilnosti.

Na slici 17.b prikazani su rezultati za PLA/PCL mješavine s dodatkom 1 % SiO_2 . U odnosu na uzorke bez nanočestica, dodatak SiO_2 dovodi do porasta vrijednosti kontaktnog kuta vode za sve omjere PLA/PCL u odnosu na iste bez dodatka nanočestica, što znači da površina postaje hidrofobnija.

Na slici 17.c prikazani su rezultati kontaktnih kuteva za PLA/PCL mješavine s dodatkom 3 % SiO_2 . Trend povećanja kontaktnog kuta u odnosu na uzorke bez nanočestica je i ovdje prisutan, ali razlike u odnosu na 1 % SiO_2 ovise o sastavu. Kod uzoraka PLA/PCL 50/50, PLA/PCL 70/30 i čistog PLA veći porast kontaktnog kuta postiže se s 3 % SiO_2 , dok kod ostalih uzoraka izraženiji učinak pokazuje dodatak 1 % SiO_2 .

Ovakvi rezultati suprotni su očekivanima jer bi se, s obzirom na to da su nanočestice SiO_2 (Aerosil 200) hidrofilne prirode, uzorcima trebao smanjiti kontaktni kut za vodu.

Razlog za ovakve rezultate može biti u samoj površini nanočestica SiO_2 koje sadrže hidrofilna područja silanola (Si-OH) i hidrofobna područja siloksanskih mostova (Si-O-Si) koji se mogu aktivirati pri povišenoj temperaturi. Do nastanka hidrofobnih područja može doći pri

temperaturi od 177 °C i više kada počinje gubitak hidroksilnih parova te površina silike polako postaje hidrofobna. Također, hidrofobnost može nastati i kao posljedica kondenzacije silanola u siloksanskim mostovima. U konačnici, zbog pada broja površinskih silanola te porasta broja siloksanskih mostova na površini, dolazi do porasta vrijednosti kontaktnog kuta vode na uzorcima koji sadrže nanočestice SiO₂. [142–145].

Kontaktni kut za dijodometan kod uzoraka PLA/PCL 50/50, PLA/PCL 60/40 i PLA/PCL 70/30 dodatkom nanočestica u iznosu od 1% počinje rasti, a dodatkom nanočestica u iznosu od 3% pada prema vrijednostima nižim nego što su zabilježene kod tih istih mješavina bez dodatka nanočestica. Kod uzorka PLA/PCL 80/20 dodatak nanočestica uzrokuje smanjenje vrijednosti kontaktnog kuta za dijodometan. U uzorku PLA/PCL 90/10 dodatkom 1% nanočestica dolazi do povećanja kontaktnog kuta za dijodometan, a dodatak nanočestica u iznosu od 3% smanjuje vrijednost tog kontaktnog kuta na gotovo identičnu vrijednost kakvu ima uzorak bez nanočestica. Kod PLA-a bez dodatka PCL-a zabilježen je porast kontaktnog kuta dijodometana s dodatkom nanočestica, s time da je veći porast vidljiv kod uzorka s 1% nanočestica u mješavini. Od sve tri tekućine, najmanji kontaktni kut kod svih uzoraka postignut je upravo kod dijodometana, što je i očekivano s obzirom na činjenicu da je to nepolarna tekućina, a površina uzoraka hidrofobna.

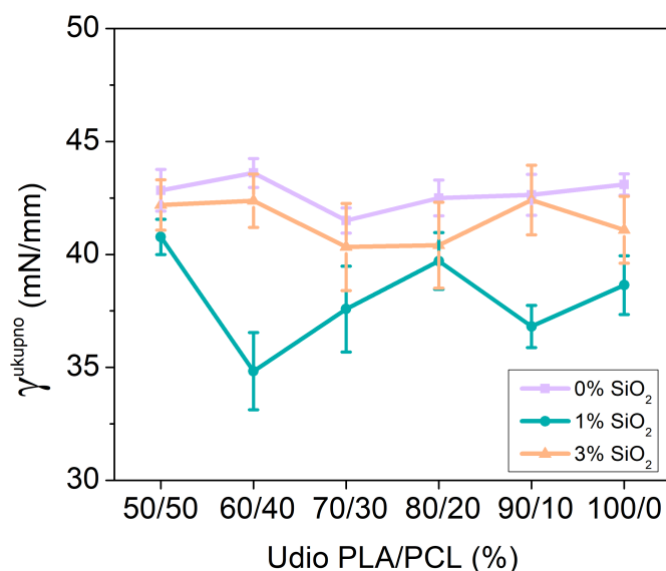
Kontaktni kut glicerola kod uzoraka PLA/PCL 50/50 se smanjuje dodatkom nanočestica, a kod uzoraka PLA/PCL 60/40, PLA/PCL 70/30 i PLA/PCL 80/20 se, s dodatkom nanočestica povećava (veći porast je zabilježen pri dodatku 1% nanočestica). Kod uzoraka PLA/PCL 90/10 i PLA/PCL 100/0 dodatak nanočestica u iznosu od 1% povećava kontaktni kut glicerola, a dodatak 3% nanočestica smanjuje vrijednost kontaktnog kuta ispod vrijednosti koje su zabilježene kod uzoraka bez nanočestica.

Tablica 5 - Kontaktni kutovi referentnih kapljevina na mješavinama PLA/PCL/ SiO₂

Udio PLA/PCL (%)	Udio SiO ₂ (%)	Voda (°)	SD	Dijodometan (°)	SD	Glicerol (°)	SD
50/50	0	55.47	0.82	42.50	1.49	71.03	1.27
	1	76.41	0.46	45.65	1.24	67.56	1.56
	3	82.50	1.67	39.49	1.98	68.33	3.24
60/40	0	68.47	0.70	37.67	1.13	70.07	1.17
	1	74.88	3.71	53.46	2.63	77.55	2.81
	3	71.19	2.68	35.52	2.42	75.40	1.83
70/30	0	59.32	0.98	39.55	1.03	70.63	0.71
	1	73.56	3.66	44.14	3.47	84.65	3.09

	3	85.77	3.11	36.33	4.17	83.77	2.61
80/20	0	59.68	0.73	49.31	0.89	69.69	1.59
	1	82.03	3.77	40.69	2.40	76.89	2.28
	3	77.46	1.89	41.02	3.67	71.09	1.95
90/10	0	74.81	0.63	39.79	1.67	67.97	1.35
	1	96.01	2.87	46.99	1.62	74.66	1.83
	3	91.28	3.65	39.23	2.79	62.09	2.92
100/0	0	71.76	2.46	37.62	0.71	67.09	1.18
	1	83.67	4.93	45.35	1.81	73.29	4.35
	3	86.83	2.72	43.67	2.52	62.02	2.39

Na slici 18 i u tablici 6 prikazani su rezultati određivanja slobodne površinske energije uzoraka. Slobodna površinska energija određena je OWRK metodom, a u tablici su, osim ukupne, prikazane i vrijednosti disperzijske (γ^D) i polarne (γ^P) komponente slobodne površinske energije.



Slika 18 – Ukupna slobodna površinska energija na PLA/PCL/ SiO₂ uzorcima

Dobiveni rezultati ukazuju da dodatak nanočestica utječe na smanjenje slobodne površinske energije, a takvi su se rezultati mogli i očekivati već prema rezultatima mjerenja kontaktnog kuta s obzirom na to da je kod tih rezultata došlo do porasta kontaktnog kuta vode i glicerola kod uzoraka s dodatkom nanočestica. Razlog tome su površinska svojstva samih nanočestica. Najveća površinska energija zabilježena je kod uzoraka bez dodatka nanočestica, a najmanja kod uzoraka s dodatkom nanočestica SiO₂ u iznosu od 1%. Slobodna površinska energija uzoraka s 3% nanočestica po svojim vrijednostima smjestila se između preostale dvije skupine.

Najveću slobodnu površinsku energiju ima uzorak PLA/PCL 60/40, a najmanju taj isti uzorak s 1% nanočestica SiO₂.

Promjena udjela PCL-a u mješavini ne utječe značajno na promjenu ukupne slobodne površinske energije uzorka, međutim vidljiva je promjena u opadanju vrijednosti disperzivnog dijela slobodne površinske energije s povećanjem udjela PCL-a u uzorku te porast vrijednosti polarnog dijela slobodne površinske energije kod uzoraka bez dodatka nanočestica. Razlog tome je veći udio polarnog dijela slobodne površinske energije kod čistog PCL-a u odnosu na čisti PLA (tablica 7).

Tablica 6 - Ukupna slobodna površinska energija (γ^{uk}), disperzijska (γ^D) i polarna (γ^P) komponenta slobodne površinske energije

Udio PLA/PCL (%)	Udio SiO ₂ (%)	γ^{uk} (mN/m)	SD	γ^D (mN/m)	SD	γ^P (mN/m)	SD
50/50	0	42,84	0,92	36,80	0,75	6,03	0,53
	1	40,78	0,78	36,34	0,66	4,44	0,41
	3	42,19	1,11	39,78	0,98	2,41	0,50
60/40	0	43,61	0,64	40,18	0,54	3,43	0,34
	1	34,83	1,71	31,64	1,47	3,19	0,87
	3	42,38	1,18	40,92	1,11	1,46	0,40
70/30	0	41,50	0,56	39,01	0,51	2,49	0,23
	1	37,58	1,90	36,04	1,79	1,54	0,65
	3	40,33	1,93	40,12	1,92	0,21	0,22
80/20	0	42,50	0,79	34,22	0,49	8,29	0,62
	1	39,71	1,26	38,92	1,21	0,79	0,37
	3	40,41	1,90	37,54	1,79	2,88	0,62
90/10	0	42,64	0,91	38,98	0,82	3,66	0,39
	1	36,81	0,93	36,03	0,88	0,78	0,29
	3	42,41	1,54	40,34	1,39	2,07	0,66
100/0	0	43,10	0,47	40,72	0,34	2,38	0,32
	1	38,64	1,30	36,77	0,97	1,87	0,86
	3	41,09	1,48	38,07	1,32	3,02	0,66

4.1.3. Određivanje parametara adhezije

U ovom poglavlju prikazani su rezultati određivanja parametara adhezije u dvokomponentnim (PLA/PCL) i trokomponentnim (PLA/PCL/SiO₂) sustavima. Cilj analize bio je utvrditi je li došlo do međusobnog miješanja dvaju, inače nemješljivih, polimera te može li dodatak nanočestica SiO₂ kao kompatibilizatora doprinijeti poboljšanju njihove kompatibilnosti.

Optimalni uvjeti za postizanje adhezije u dvokomponentnom sustavu smatraju se maksimalni termodinamički rad adhezije (W_{12}), pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja (S_{12}) i minimalna vrijednost slobodne međupovršinske energije (γ_{12}). Kod trokomponentnog sustava, ako koeficijent S_{23} poprimi pozitivnu vrijednost, to znači da se kompatibilizator SiO_2 smjestio u dispergiranom polimeru (PCL), odnosno da dolazi do enkapsulacije kompatibilizatora od strane dispergiranog polimera. Ako koeficijent S_{23} poprimi negativnu vrijednost, to znači da su se nanočestice SiO_2 smjestile u matricu (PLA), odnosno da su kompatibilizator i dispergirani polimer ostali razdvojene faze unutar matrice. Treći slučaj je kad je vrijednost koeficijenta S_{23} blizu nule, u tom slučaju se kompatibilizator smješta na međupovršini, a to doprinosi smanjenju energije međupovršine između dva polimera što za rezultat ima finiju morfologiju mješavine. Tablica 6 prikazuje vrijednosti ukupne slobodne površinske energije za promatrane komponente a tablica 7 izračunate vrijednosti parametara adhezije.

Tablica 7 - Ukupna slobodna površinska energija (γ^{uk}), disperzijska (γ^{D}) i polarna (γ^{P}) komponenta slobodne površinske energije za čisti PLA, čisti PCL i nanočestice SiO_2 (Aerosil 200).

Komponenta	γ^{D}	γ^{P}	γ^{uk}
PLA	40.72	2.38	43.10
PCL [109]	30.30	6.40	36.80
SiO_2 – Aerosil 200 [146]	29.40	50.60	80.00

S obzirom na to da su za određivanje parametara adhezije, osim već izmjerene slobodne površinske energije čistog PLA-a, potrebne i slobodne površinske energije PCL-a i nanočestica SiO_2 , rezultati potonjih su preuzeti iz literature [109, 146].

Tablica 8 - Parametari adhezije u dvokomponentnim i trokomponentnim sustavima

Sustavi	Dvokomponentni sustav		Trokomponentni sustav	
	γ_{12}	W_{12}	S_{12}	S_{23}
PLA/PCL	1.84	78.06	4.46	/
PLA/ SiO_2	31.95	91.15	-68.85	/
PCL/ SiO_2	21.12	84.85	-75.15	/
PLA/PCL/ SiO_2	/	/	/	8.99
PLA/ SiO_2 /PCL	/	/	/	-51.22
PCL/PLA/ SiO_2	/	/	/	-12.68
PCL/ SiO_2 /PLA	/	/	/	-51.22

Od tri ispitivana dvokomponentna sustava (PLA/PCL, PLA/SiO₂ i PCL/SiO₂) optimalni uvjeti postignuti su za sustav PLA/PCL. Iako druga dva sustava imaju nešto veći termodinamički rad adhezije, sustav PLA/PCL ima najmanju vrijednost slobodne međupovršinske energije (1.84) te pozitivnu vrijednost koeficijenta razlijevanja (4.46).

U trokomponentnom sustavu PLA/PCL/SiO₂ koeficijent razlijevanja iznosi 8.99 što znači da bi se u takvom sustavu nanočestice trebale smjestiti unutar dispergirane (PCL) faze. Takva pretpostavka u skladu je i s ostalim mjerenjima (SEM-EDS analiza i stupanj kristalnosti) koja ukazuju na to da su nanočestice smještene unutar PCL-a. U radovima drugih autora također je došlo do slučaja kada nanočestice smještaju unutar dispergirane faze [147–149].

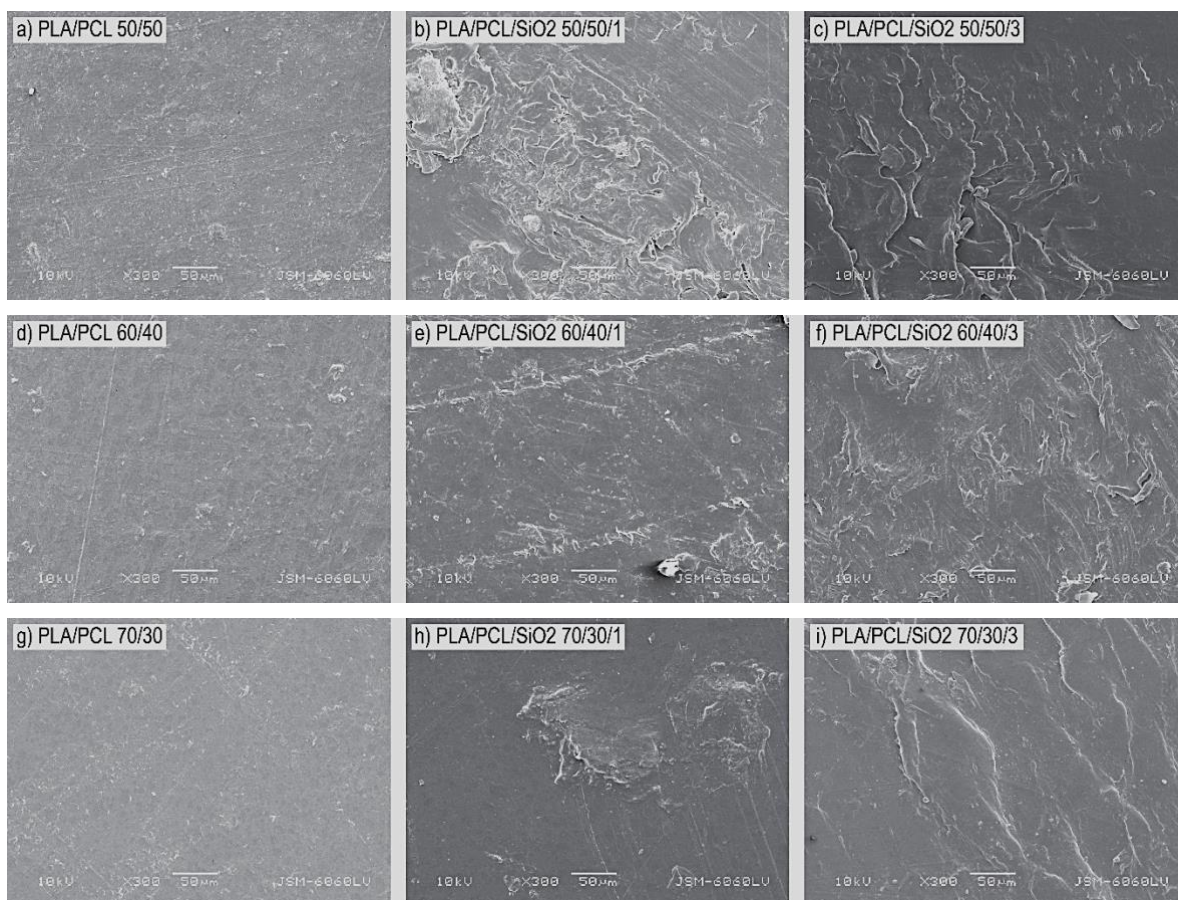
Smještanje SiO₂ unutar dispergirane faze specifično je za hidrofilne nanočestice poput Aerosila 200. Istraživanja drugih autora pokazala su da bi se za smještanje na međufazu između dva polimera trebale koristiti hidrofobne nanočestice SiO₂ [146, 148–150].

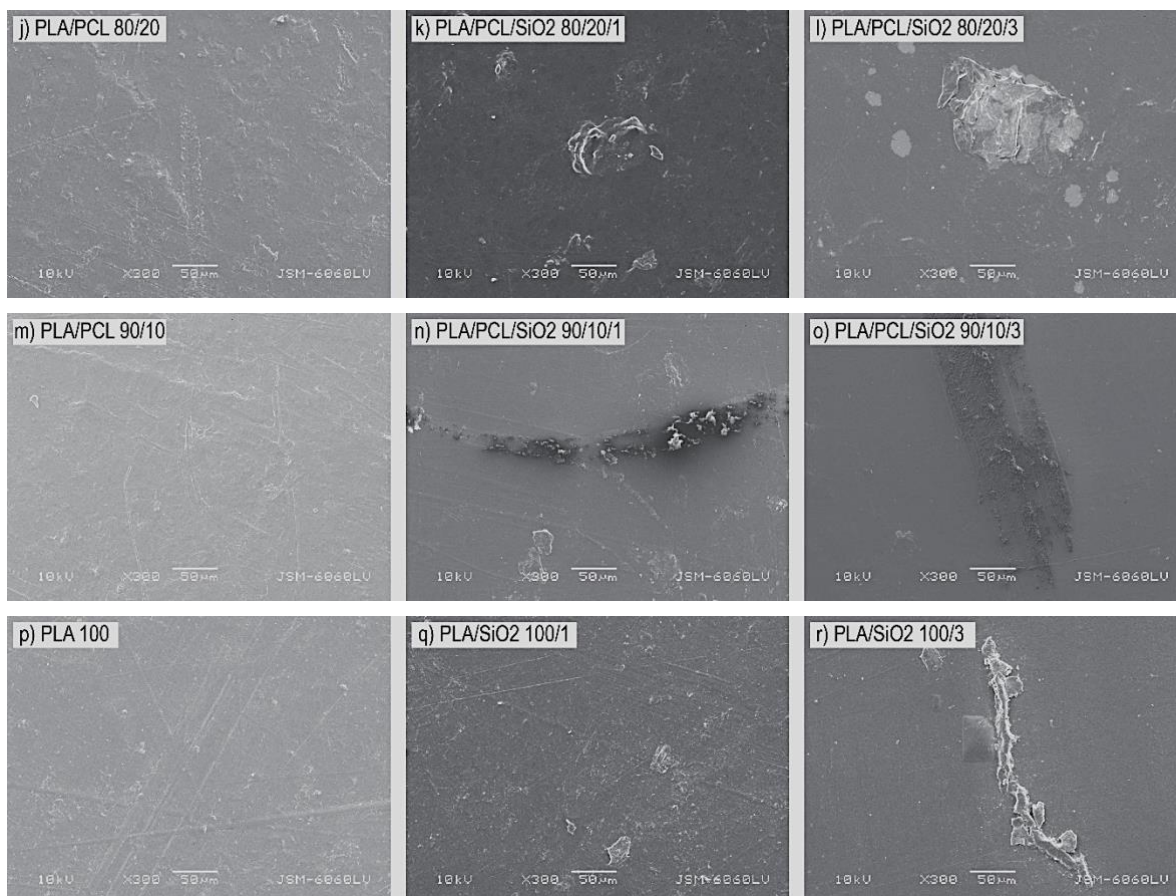
Osim termodinamičkih uvjeta parametara adhezije na mjesto smještanja nanočestica unutar nekog sustava utjecaj imaju i viskoznost i polarnost polimera. Manja viskoznost te veća polarnost nekog polimera omogućuju lakše enkapsuliranje nanočestica od strane tog polimera. PCL ima manju viskoznost i veću vrijednost polarne komponente slobodne površinske energije u odnosu na PLA što je zasigurno isto utjecalo na smještanje nanočestica unutar PCL-a. Također, važnu ulogu igra i temperatura taljenja jer polimer koji se tali pri nižoj temperaturi lakše enkapsulira nanočestice od onoga koji se tali pri višoj temperaturi [151]. Ova tvrdnja također ide u korist PCL-a jer je njegova temperatura taljenja oko 60 °C a temperatura taljenja PLA-a oko 170 °C (poglavlje 4.1.5.) [151].

4.1.4. Rezultati SEM i EDS analize

Kako bi se utvrdila površinska struktura mješavina provedena je SEM analiza površine svih izrađenih uzoraka, a osim toga, za analizu unutarnje raspodjele komponenata i procjene njihovog umješavanja provedena je i SEM analiza na poprečnom presjeku uzoraka. Uz SEM analizu provedena je i energijsko-disperzivna spektroskopija (EDS) koja omogućuje lokalnu kemijsku analizu površine te potvrdu prisutnosti i raspodjele elemenata u uzorcima, što je u ovom istraživanju bilo posebno važno za potvrdu prisutnosti silicija iz dodanih nanočestica SiO₂. Slika 19 prikazuje SEM snimke površina za sve uzorke pri povećanju od 300×. Snimke presjeka (slike 20 - 25) snimljene su pri povećanjima od 50× i 1000×.

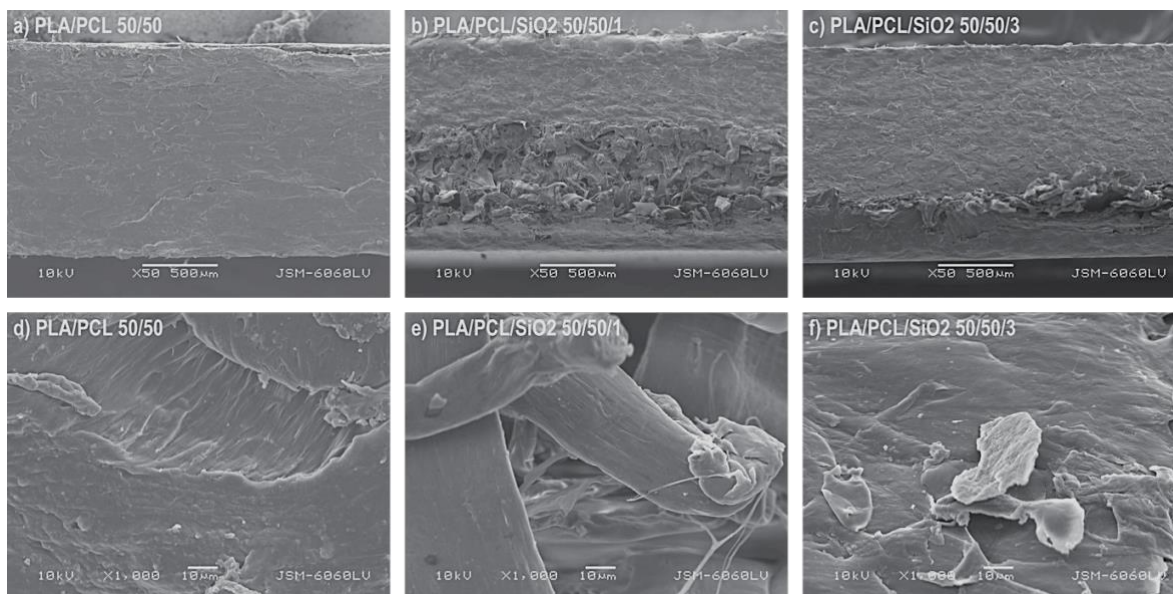
Površinska struktura mješavina bez dodatka nanočestica SiO_2 kod svih uzoraka je ujednačena, bez vidljivih nepravilnosti i neujednačenosti u površini. Dodavanjem nanočestica u mješavinu na uzorcima su vidljive određene nepravilnosti koje su više izražene kod uzoraka s većim udjelom PCL-a u mješavini (50, 40 i 30%). Razlog tome može biti prisustvo nakupina dijelova PCL-a ili aglomeracija nanočestica [108]. Aglomeracija nanočestica često predstavlja jedan od najznačajnijih problema kod pripreve mješavina jer je za uspostavu optimalnih interakcija na površini i u unutrašnjosti mješavina od ključne važnosti jednolika raspodjela nanočestica. Iz tog se razloga, u pravilu, aglomeracija nanočestica nastoji izbjeći jer se u tom slučaju nanočestice mogu ponašati kao makročestice što može drugačije utjecati na svojstva i formiranje novog materijala. Na površini uzorka PLA/PCL/ SiO_2 80/20/3 vidljiva je nakupina čestica bijele boje koje ukazuju na određenu promijenjenu strukturu u površini, a mogle bi predstavljati veće nakupljanje nanočestica SiO_2 pri površini uzorka.





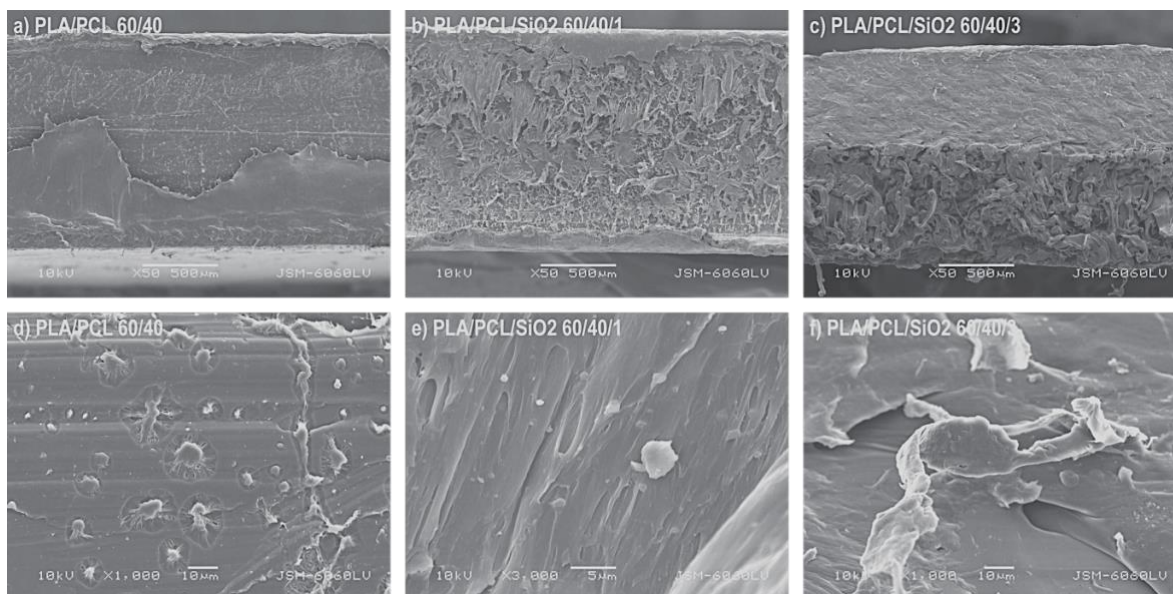
Slika 19 - SEM snimke PLA/PCL/SiO₂ površina uzoraka: a) 50/50/0, b) 50/50/1, c) 50/50/3, d) 60/40/0, e) 60/40/1, f) 60/40/3, g) 70/30/0, h) 70/30/1, i) 70/30/3, j) 80/20/0, k) 80/20/1, l) 80/20/3, m) 90/10/0, n) 90/10/1, o) 90/10/3, p) 100/0/0, q) 100/0/1, r) 100/0/3 (povećanje 300×)

Slika 20 prikazuje presjek polimerne mješavine PLA/PCL 50/50 bez dodatka i s dodatkom nanočestica SiO₂ pri povećanju od 50× i 1000×. Mješavine u tom omjeru formiraju takozvanu ko-kontinuiranu fazu koja je specifična pri ovakvom omjeru dva polimera u mješavini [152]. Razdvojene strukture ukazuju na pojavu aglomerata specifičnih za nanočestice SiO₂. U istraživanju drugih autora potvrđeno je da nanočestice SiO₂ velike površine imaju visok stupanj disperzije u mješavinama s većim udjelom PLA-a [153]. Kod uzorka PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1 PLA i PCL tvore morfologiju vlakana koja se isprepliću.



Slika 20 - SEM snimke PLA/PCL/SiO₂ presjeka uzoraka: a) 50/50/0, b) 50/50/1, c) 50/50/3 (povećanje 50×), d) 50/50/0, e) 50/50/1, f) 50/50/3 (povećanje 1000×)

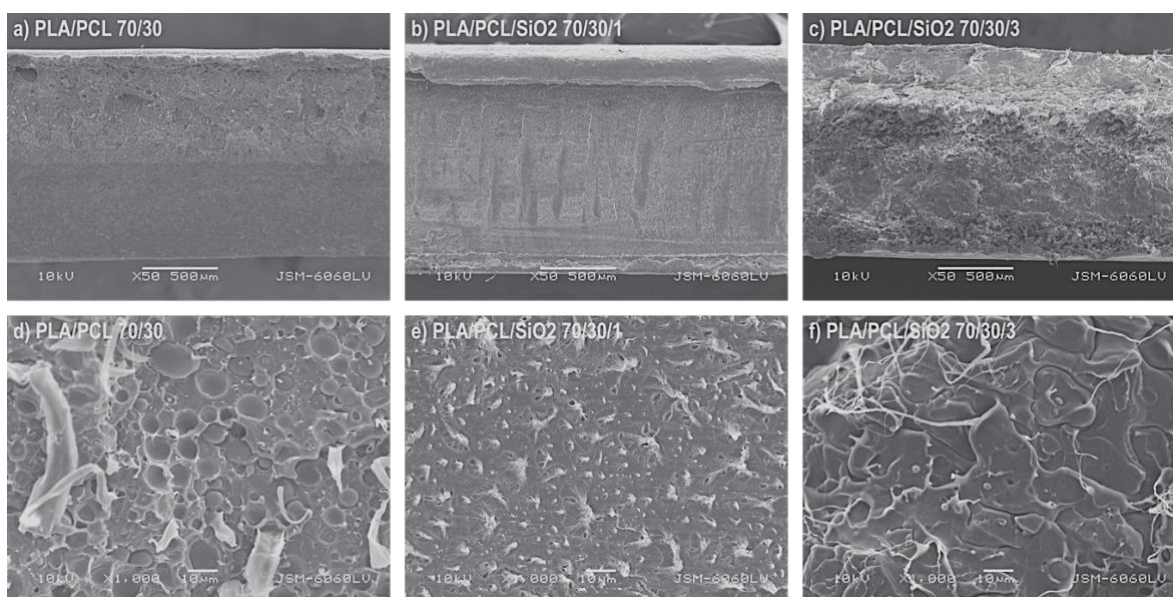
Slika 21 prikazuje SEM snimke presjeka za uzorke mješavine PLA/PCL 60/40 bez i s dodatkom nanočestica u iznosu od 1 i 3%. Uzorci s dodatkom nanočestica formiraju ko-kontinuiranu fazu karakterističnu za prikazani udio polimera u mješavini [152]. Za razliku od toga, na uzorcima bez dodatka nanočestica (slika 21.d) vidljiva je pojava kristalića odnosno sferulita, veličine između 5 i 10 μm koji su najvjerojatnije nastali hlađenjem taljenih komponenata u mješavini [154]. Sferuliti su također vidljivi kod uzorka PLA/PCL/SiO₂ 70/30/1 (slika 22.e) gdje se može uočiti da su oni nešto manji, veličine 2 i 3 μm . Uzrok smanjenju jest dodatak nanočestica koje najvjerojatnije stvaraju heterogeni nukleacijski efekt [155, 156], što znači da nanočestice djeluju kao jezgre na kojima započinje kristalizacija, čime se povećava broj nukleacijskih mjesta te nastaju manji sferuliti [157].



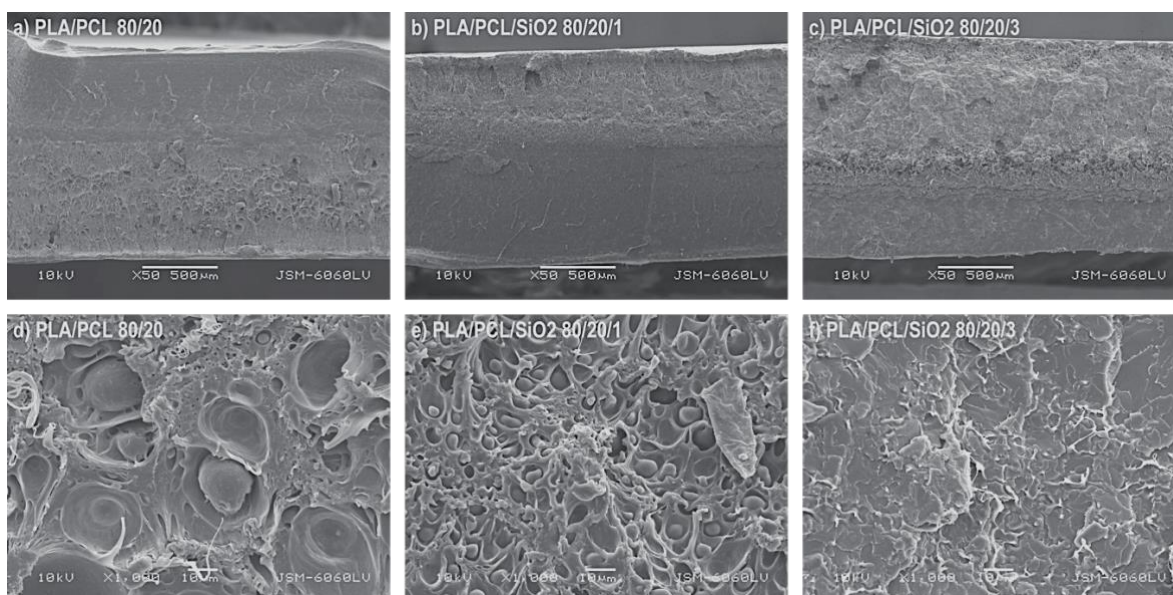
Slika 21 - SEM snimke PLA/PCL/SiO₂ presjeka uzoraka: a) 60/40/0, b) 60/40/1, c) 60/40/3 (povećanje 50×), d) 60/40/0, e) 60/40/1, f) 60/40/3 (povećanje 1000×)

Kod uzoraka PLA/PCL 70/30 (slika 22.d) i PLA/PCL/SiO₂ 70/30/3 (slika 22.f) te kod uzoraka PLA/PCL 80/20 (slika 23.d, e, f) i PLA/PCL 90/10 (slika 24.d, e, f) bez i s dodatkom nanočestica započinje formiranje sfernih čestica PCL-a unutar kontinuirane PLA faze, odnosno javlja se tzv. „*sea-island*“ faza. Pojava sfernih čestica specifična je za nemješljive polimere u kojima dispergirani polimer zauzima udio u iznosu od 10-30% [152, 158, 159]. Sa smanjenjem udjela PCL-a u mješavini dolazi do smanjenja veličine sfernih čestica PCL-a, a isti se rezultat postiže i dodatkom nanočestica u mješavinu [146, 160, 161]. Uzorak PLA/PCL/SiO₂ 70/30/3 (slika 22.f) sadrži vrlo sitne sferne čestice PCL-a u odnosu na istu mješavinu bez dodatka nanočestica SiO₂, a na uzorcima PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 (slika 23.f) i PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3 (slika 24.f) sferne čestice nije moguće uočiti. Takva promjena morfologije može uvelike utjecati na poboljšanje mehaničkih svojstava mješavina poput elastičnog modula, prekidne čvrstoće i rada loma [132]. Takvi rezultati ukazuju na djelovanje nanočestica kao kompatibilizatora koji poboljšava međufaznu adheziju između dva polimera.

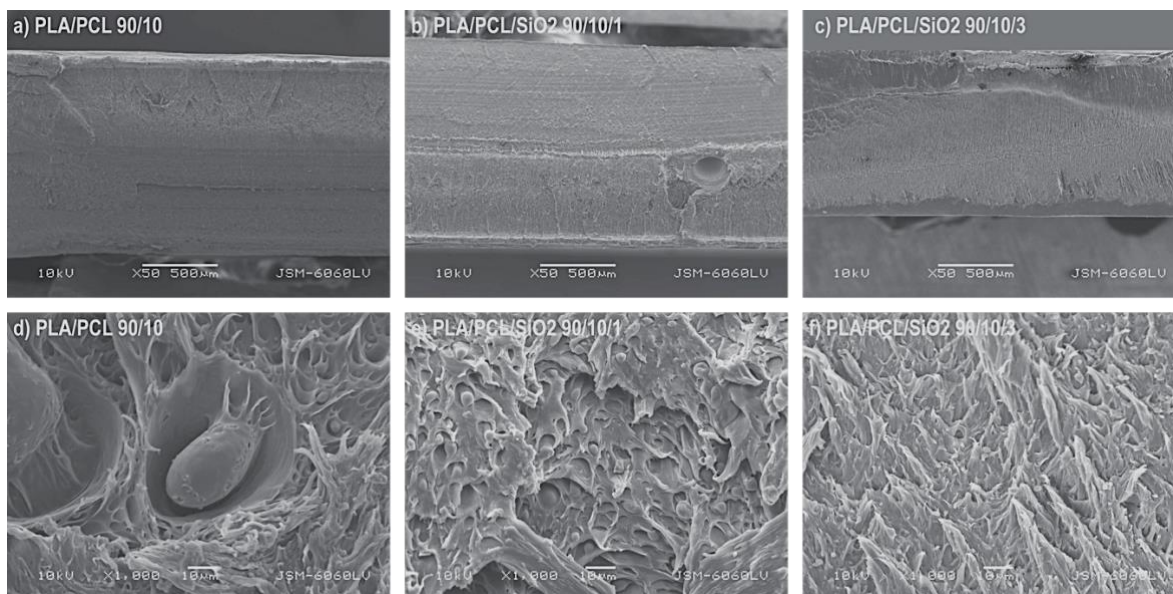
S druge strane, kod uzoraka PLA/PCL 70/30 (slika 22.d) i PLA/PCL 80/20 (slika 23.d) bez dodatka nanočestica, može se primijetiti da su pojedine sferne čestice ispale iz svojih udubljenja unutar PLA-a što ukazuje na lošu međufaznu kompatibilnost između dva polimera te u konačnici rezultira lošim mehaničkim svojstvima. Ovakva morfologija uzoraka ukazuje na važnost dodatka nanočestica kako bi došlo do bolje povezanosti između dva nemješljiva polimera.



Slika 22 - SEM snimke PLA/PCL/SiO₂ presjeka uzoraka: a) 70/30/0, b) 70/30/1, c) 70/30/3 (povećanje 50×), d) 70/30/0, e) 70/30/1, f) 70/30/3 (povećanje 1000×)

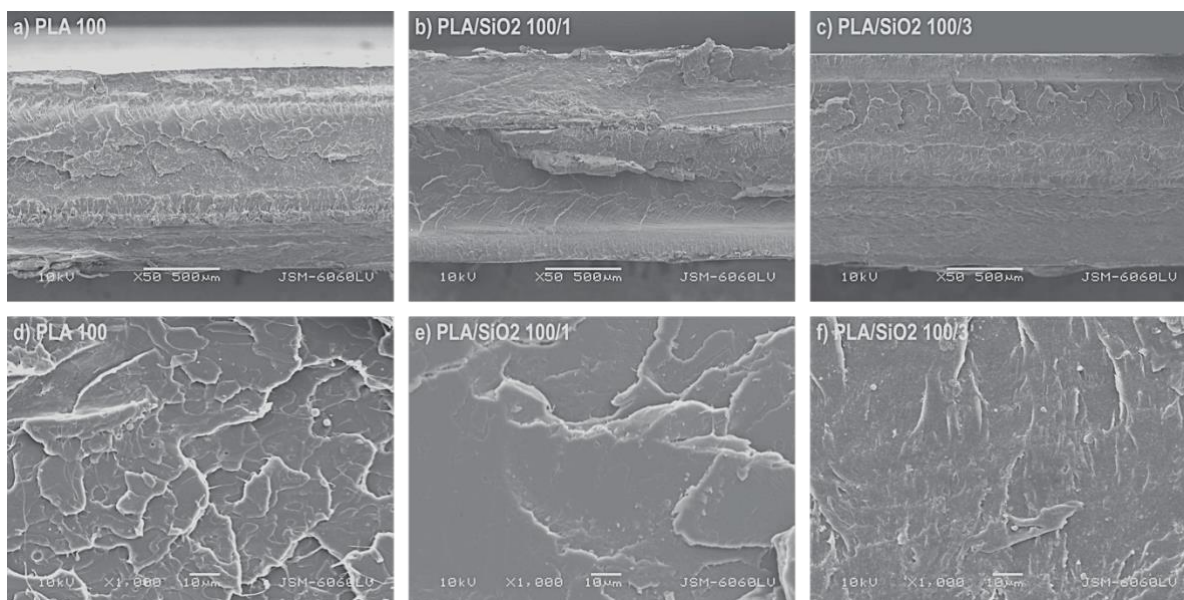


Slika 23 - SEM snimke PLA/PCL/SiO₂ presjeka uzoraka: a) 80/20/0, b) 80/20/1, c) 80/20/3 (povećanje 50×), d) 80/20/0, e) 80/20/1, f) 80/20/3 (povećanje 1000×)



Slika 24 - SEM snimke PLA/PCL/SiO₂ presjeka uzoraka: a) 90/10/0, b) 90/10/1, c) 90/10/3 (povećanje 50×), d) 90/10/0, e) 90/10/1, f) 90/10/3 (povećanje 1000×)

Slika 25 prikazuje snimku presjeka uzorka koji se sastoji od čistog PLA-a bez i s dodatkom nanočestica. Na slici 25.d, pri povećanju od 1000×, vidljive su razlomljene strukture u presjeku koje su karakteristične za čisti PLA-a. Na uzorcima s dodanim nanočesticama te su nepravilnosti smanjene što ukazuje da SiO₂ ima utjecaj na morfologiju PLA formirajući pritom određene glatke zone u kontinuiranoj fazi.



Slika 25 - SEM snimke PLA/SiO₂ presjeka uzoraka: a) 100/0, b) 100/1, c) 100/3 (povećanje 50×), d) 100/0, e) 100/1, f) 100/3 (povećanje 1000×)

U tablici 9 prikazane su veličine promjera sfernih čestica PCL-a na uzorcima PLA/PCL 70/30, PLA/PCL/SiO₂ 70/30/3, PLA/PCL 80/20, PLA/PCL/SiO₂ 80/20/1, PLA/PCL 90/10, PLA/PCL/SiO₂ 90/10/1. Kod uzorka 70/30 prosječni dijametar iznosi 6.92 μm , kod istog uzorka s dodatkom 1% nanočestica nisu uočeni sferoliti, a površina presjeka tog uzorka izgleda kao da su na njoj formirani krateri od dijelova PCL-a (slika 22.d). Kod uzorka PLA/PCL/SiO₂ 70/30/3 došlo je do smanjenja dijametra sfernih čestica što se može pripisati djelovanju nanočestica SiO₂ pa prosječna vrijednost dijametra iznosi 2.64 μm . Prosječna vrijednost dijametra sfernih čestica PCL-a kod uzorka 80/20 iznosi 10.47 μm , a dodatkom nanočestica u iznosu od 1% došlo je do smanjenja prosječne vrijednosti dijametra na 4.55 μm . Kod uzorka PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 sferne čestice nisu uočene što može ukazivati na dobro djelovanje kompatibilizatora. PCL sferne čestice u uzorku PLA/PCL 90/10 imaju prosječni dijametar 10.59 μm . Kod tog uzorka dolazi do velike standardne devijacije, a razlog tome jest jedna velika sferna čestica (slika 24.d) dijametra 30.74 μm , dok su preostale u njoj blizini veličine oko 4 μm . Dodatkom nanočestica SiO₂ u iznosu od 1% dolazi do smanjenja dijametra sfernih čestica PCL-a za uzorak PLA/PCL/SiO₂ 90/10/1 na prosječnu vrijednost 3.58 μm . Kao kod uzorka PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 tako ni kod uzorka PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3 nisu pronađene sferne čestice što ukazuje na moguće djelovanje kompatibilizatora.

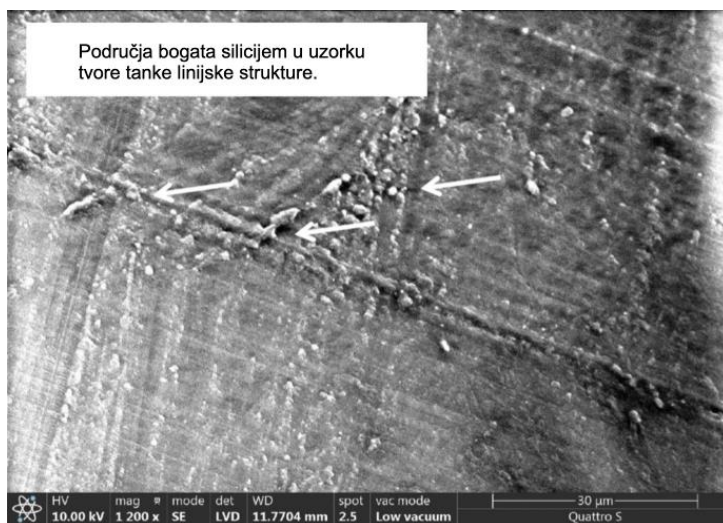
Tablica 9 – Prosječni dijametar ($\bar{d}$) sfernih čestica PCL-a u PLA/PCL/SiO₂ uzorcima: 70/30/0, 70/30/3, 80/20/0, 80/20/1, 90/10/0, 90/10/1

Udio PLA/PCL (%)	Udio SiO ₂ (%)	$\bar{d}$ (μm)	SD (μm)	Minimalna vrijednost (μm)	Maksimalna vrijednost (μm)
70/30	0	6.92	3.29	4.08	18.50
	3	2.64	0.63	1.44	3.24
80/20	0	10.47	7.22	3.33	18.86
	1	4.55	1.34	2.43	7.75
90/10	0	10.59	13.19	4.01	30.74
	1	3.58	1.06	2.07	5.86

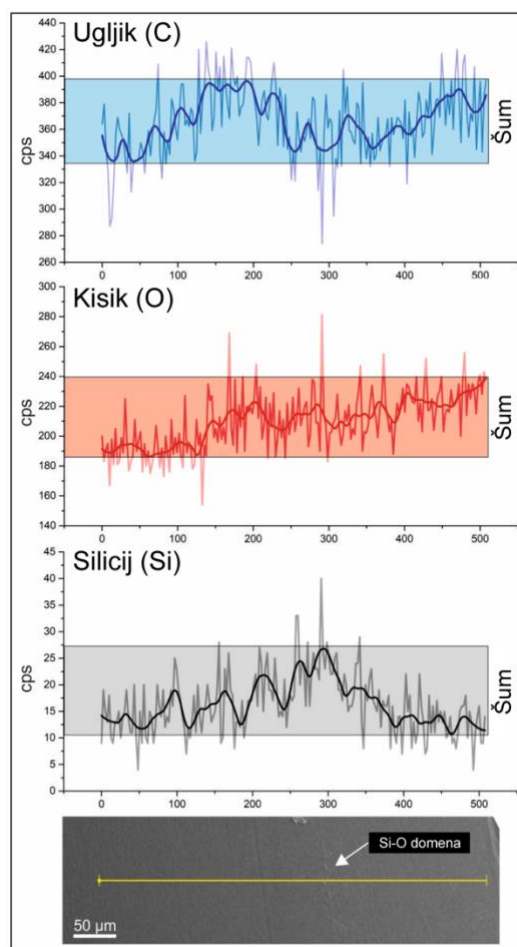
Smanjenje dijametra dispergirane faze, u ovom slučaju PCL-a (2 do 3 puta u odnosu na uzorke bez dodatka nanočestica), u prisustvu nanočestica zabilježeno je i kod drugih autora, a također navode kako su nanočestice SiO₂ vrlo efikasne u stvaranju ujednačene distribucije veličine sfernih čestica [148, 149].

S obzirom na to da nanočestice SiO_2 nisu bile uočene u FTIR-ATR analizi niti na SEM snimkama napravljena je i linearna elementarna analiza (SEM-EDS) kako bi se dokazalo njihovo prisustvo u mješavinama. Na slici 26 prikazana je SEM-EDS snimka uzorka PLA/ SiO_2 100/1 gdje nisu vidljive razlike na površini između različitih materijala, to jest između PLA i SiO_2 . Međutim, kratkotrajnim jetkanjem s pomoću elektronskog snopa pojavila se linijska struktura koja sadrži Si i O atome koji su virili iz površine nakon jetkanja, dajući mu izraženu topografsku dimenziju. SEM-EDS analiza provedena je i na području PLA matrice, ali i na linearnoj domeni gdje prevladava silicij (slika 27). Na profilu, svjetlo obojeni graf predstavlja sirovi intenzitet signala linije, dok tamno obojeni graf označava prosječnu liniju intenziteta, što daje jasniju interpretaciju elementarne distribucije. Elementarna distribucija duž linijskog profila otkriva značajni porast u koncentraciji silicija i kisika na mjestu izbočenih linija. U isto vrijeme dolazi i do pada koncentracije ugljika što ukazuje na prisustvo Si-O faze.

Rezultati EDS točkaste analize prikazani su u tablici 10. Izmjereni udio silicija u analiziranom uzorku je u rasponu od 0.50 do 1.44% masenog udjela, s prosjekom od 1.05% što vrlo dobro odgovara udjelu SiO_2 u tom uzorku.



Slika 26 - SEM-EDS snimka uzorka PLA/ SiO_2 100/1

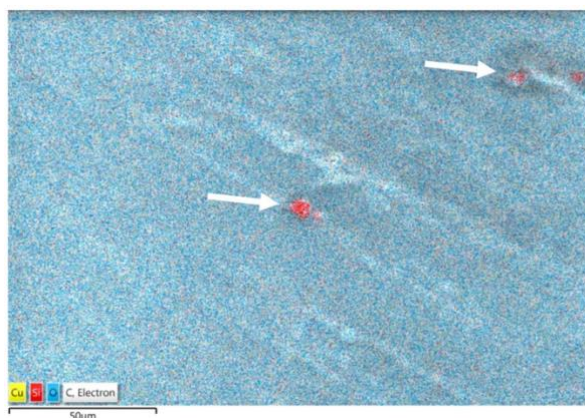


Slika 27 - SEM-EDS linijski profil uzorka PLA/SiO₂ 100/1 (svjetlo obojeni graf prikazuje sirovu liniju intenziteta signala, dok tamno obojeni graf označava prosječnu liniju intenziteta)

Tablica 10 - Udio C, O i Si atoma u uzorku PLA/SiO₂ 100/1

Element	C (%)	O (%)	Si (%)
Min.	58.93	32.01	0.50
Max.	66.95	39.92	1.44
Prosjek	66.14	37.55	1.05
SD	3.04	2.99	0.26

Tablica 11 pokazuje rezultate točkaste elementarne analize, a slika 28 pokazuje rezultate EDS mapiranja za uzorak PLA/SiO₂ 100/3. Mapa EDS elementarne distribucije pokazuje homogenu distribuciju silicijevih čestica (označeni crvenom bojom) koje se pojavljuju zgusnuto u pojedinim dijelovima uzorka. Posljedično su provedene analize za PLA matricu i bogata područja silicija. Crvena područja uočena na površini uzorka upućuju na potencijalnu prisutnost SiO₂ nakupina.



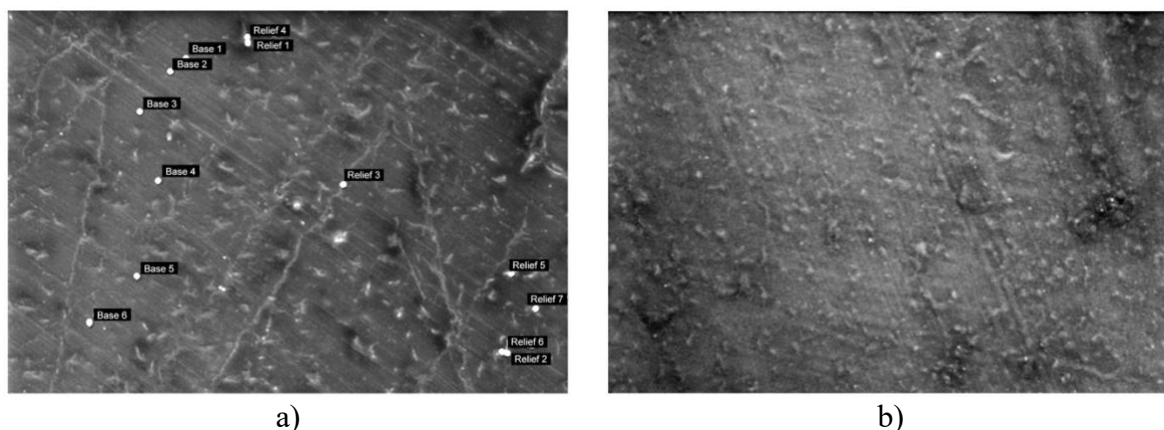
Slika 28 - EDS mapa raspodjele elemenata uzorka PLA/SiO₂ 100/3 sa gustim nakupinama silicija (strelice označavaju područja bogata silicijem)

Rezultati u tablici 11 pokazuju da je udio silicija u PLA matrici 2.84% što odgovara udjelu od 3% dodanog SiO₂ u uzorku. S druge strane, rezultati analize denzifikacije crvenih točkica pokazuju da je udio silike veći i više od 10 puta (31.54%) što upućuje na to da se veće koncentracije SiO₂ u PLA matrici nalaze u tim zgušnjeljima, vjerojatno u obliku nakupina ili segregacija uslijed povećane koncentracije SiO₂ unutar PLA matrice.

Tablica 11 - Udio C, O i Si u uzorku PLA/SiO₂ 100/3

	PLA matrica			Denzifikacija (SiO ₂ nakupine)		
	C (%)	O (%)	Si (%)	C (%)	O (%)	Si (%)
Min.	58.14	30.86	2.46	53.37	14.06	30.51
Max.	66.25	38.52	3.49	54.45	15.04	32.54
Prosjeak	63.75	33.41	2.84	53.91	14.55	31.54
SD	2.91	1.61	0.31	0.76	0.69	1.45

Na SEM slikama uzorka PLA/PCL/SiO₂ 90/10/1 (slika 29) vidljivo je da tanke linearne strukture koje proizlaze iz površine uzorka, slično onima uočenim u uzorku PLA/SiO₂ 100/1, ostaju uočljive i pri velikim povećanjima. Međutim, kod uzorka s 3% SiO₂ u mješavini PLA/PCL 90/10 uočeno je da struktura poprima granulirani izgled.



Slika 29 – Površinska morfologija uzoraka PLA/PCL 90/10 s: a) 1% SiO₂ i b) 3% SiO₂

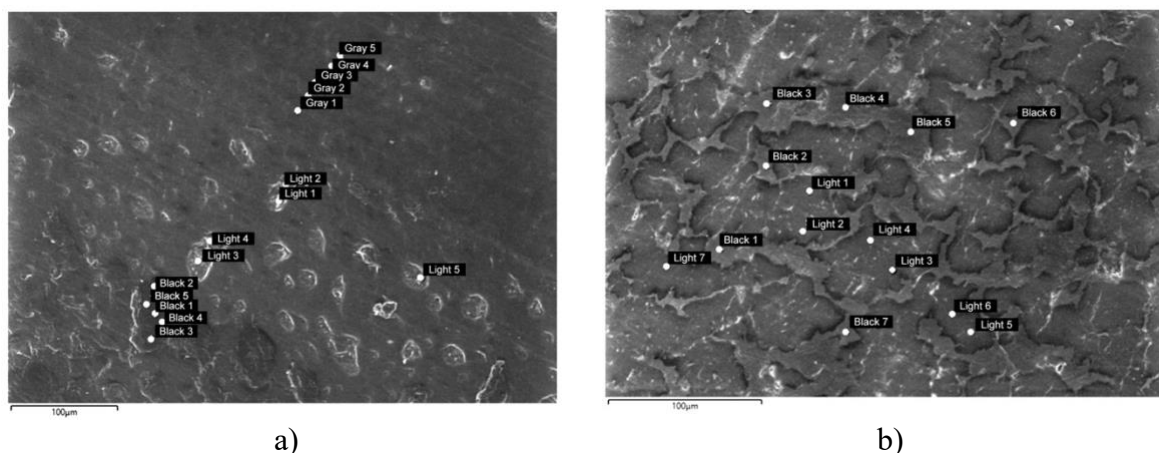
Rezultati EDS točkaste analize uzorka PLA/PCL/SiO₂ 90/10/1, prikazani u tablici 12, ukazuju na značajnu razliku u koncentraciji silicija između područja bez površinskih neravnina (0.58 mas.%) i onih s površinskim neravninama (2.76 mas.%). Slično tome, u uzorku PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3 opaža se usporediv trend, no s manje izraženom razlikom u koncentraciji silicija u odnosu na uzorak s dodatkom 1% SiO₂. Nadalje, u uzorku PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3 raspodjela silicija u područjima bez površinskih neravnina može biti neujednačena, što potvrđuje značajna razlika između minimalnih i maksimalnih vrijednosti udjela silicija.

Tablica 12 - Sadržaj C, O i Si u uzorcima PLA/PCL/SiO₂ 90/10/1 i 90/10/3

Uzorak	PLA/PCL/SiO ₂ 90/10/1			PLA/PCL/SiO ₂ 90/10/3		
Element	C (%)	O (%)	Si (%)	C (%)	O (%)	Si (%)
Područje PLA/PCL 90/10 bez površinskih neravnina						
Min.	60.73	33.49	0.36	61.93	25.5	0.79
Max.	66.02	38.56	0.87	72.06	36.52	4.45
Prosjeak	63.09	36.33	0.58	67.65	30.02	2.13
SD	1.92	1.83	0.21	2.87	3.31	1.23
Površinske neravnine – SiO ₂ nakupine						
Min.	58.19	31.35	1.31	62.49	25.61	1.65
Max.	67.29	40.50	4.52	71.84	34.58	6.38
Prosjeak	63.35	33.88	2.76	67.09	29.25	3.66
SD	2.78	3.18	1.16	3.03	2.65	1.21

EDS analiza napravljena je i za PLA i za PCL komponentu u uzorku PLA/PCL/SiO₂ 70/30/1 kao što je i prikazano na slici 30. Izbočine na površini, moguće nakupine SiO₂, označene su oznakom „Light“, PLA matrica označena je s oznakom „Gray“, dok PCL komponenta ima oznaku „Black“. Na uzorku PLA/PCL/SiO₂ 70/30/3 analiza je bila ograničena samo na PLA

matricu (označeno s „Light“) te PCL komponentu (označeno s „Black“). Rezultati analize za oba uzorka prikazani su u tablici 13.



Slika 30 – Morfologija površine uzoraka PLA/PCL 70/30 s: a) 1% SiO₂ i b) 3% SiO₂

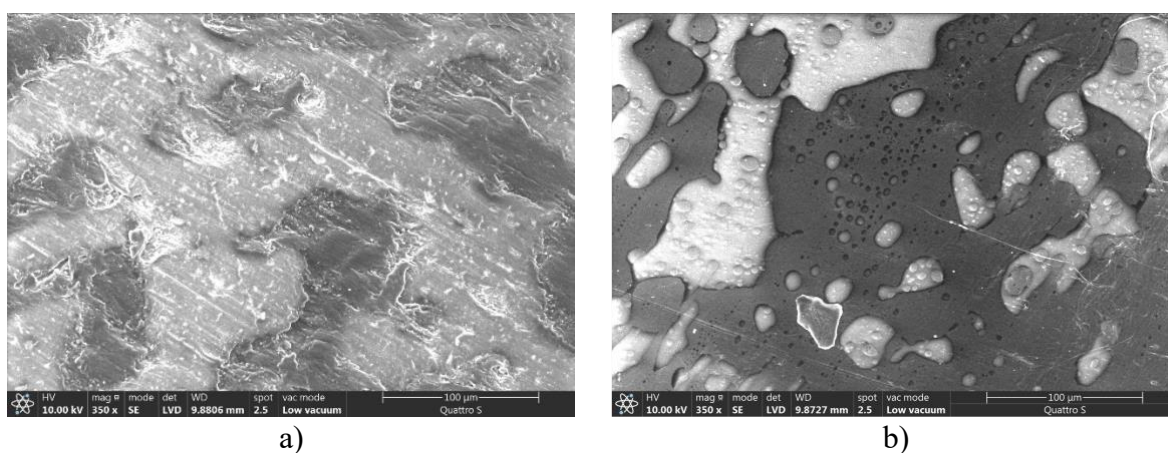
U tablici se može vidjeti da je koncentracija silicija (Si) kod oba uzorka veća unutar PCL komponente u odnosu na PLA matricu. Ovakvi rezultati su i očekivani jer su temperatura staklastog prijelaza i temperatura taljenja PCL-a pri nižim vrijednostima u odnosu na PLA te je zbog toga viskoznost tijekom miješanja veća što rezultira lakšim miješanjem sa SiO₂ i posljedičnim preuzimanjem većeg udjela. Također, međupovršinska svojstva (opisana u tablici 8) podupiru disperziju SiO₂ unutar PCL-a. Međupovršinska svojstva komponenti u polimernoj mješavini također su u skladu s afinitetom SiO₂ da bude dispergirana unutar PCL-a. Bez obzira na to, područja s velikom koncentracijom silicija (površinske neravnine) i dalje su prisutne unutar mješavine.

Tablica 13 - Sadržaj C, O i Si u uzorcima PLA/PCL/SiO₂ 70/30/1 i 70/30/3

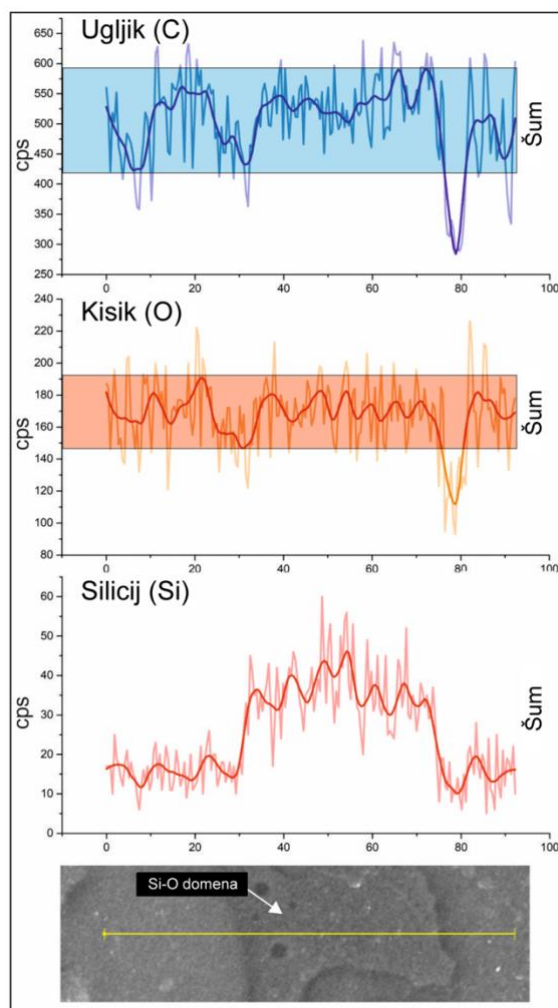
Uzorak	PLA/PCL/SiO ₂ 70/30/1			PLA/PCL/SiO ₂ 70/30/3		
Element	C (%)	O (%)	Si (%)	C (%)	O (%)	Si (%)
PLA matrica						
Min.	60.05	31.69	1.09	58.85	34.68	1.40
Max.	65.55	38.86	3.14	63.78	39.75	2.73
Prosjeak	62.35	35.96	1.69	61.24	36.81	1.96
SD	2.02	2.42	0.67	1.97	2.25	0.57
PCL komponenta						
Min.	64.42	24.43	1.38	57.96	31.18	1.50
Max.	71.62	32.31	4.04	64.12	40.54	5.23
Average	69.30	27.90	2.80	61.12	36.43	2.45
S.D.	2.35	2.77	0.88	2.45	3.47	1.29
Površinske neravnine - SiO ₂ nakupine						
Min.	42.43	26.02	2.23	/	/	/
Max.	67.30	50.68	17.18	/	/	/

Prosjek	55.26	34.13	10.61	/	/	/
SD	6.90	7.36	4.13	/	/	/

Slika 31 prikazuje morfologiju površine uzoraka PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1 i PLA/PCL/SiO₂ 50/50/3. U oba uzorka svjetlija područja prikazuju PLA, a tamnija područja PCL. Na uzorku PLA/PCL/SiO₂ 50/50/3 provedena je linearna elementarna analiza. Kao što je vidljivo na slici 32 PLA matrica sadrži niži udio silicija u odnosu na područje PCL-a gdje je udio silike blizu ili ispod limita kvantifikacije. Ovakav rezultat je u korelaciji s rezultatom dobivenim prilikom računanja koeficijenta razlijevanja za trokomponentne sustave (tablica 8).



Slika 31 - Matrica PLA (svijetla područja) i komponenta PCL (tamna područja) u uzorku PLA/PCL 50/50 s dodatkom (a) 1% SiO₂ i (b) 3% SiO₂ (povećanje 350×)



Slika 32 – Linijski profil uzorka PLA/PCL/SiO₂ 50/50/3 (svjetlo obojeni graf prikazuje sirovu liniju intenziteta signala, dok tamno obojeni graf označava prosječnu liniju intenziteta)

Kao što je vidljivo u tablici 14 koncentracija ugljika (C) i kisika (O) su usporedive u oba područja, dok razlika leži u udjeli silicija (Si). Očekivano je da će PLA komponenta sadržavati niži postotak silicija u usporedbi s PCL-om. Važno je napomenuti da obje komponente pokazuju značajnu varijaciju u udjelu silicija (što je vidljivo iz raspona minimalnih i maksimalnih postotaka), što upućuje na mogućnost neujednačene raspodjele SiO₂ unutar obje komponente.

Tablica 14 - Sadržaj C, O i Si u uzorcima PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1 i 50/50/3

Uzorak	PLA/PCL/SiO ₂ 50/50/1			PLA/PCL/SiO ₂ 50/50/3		
Element	C (%)	O (%)	Si (%)	C (%)	O (%)	Si (%)
PLA matrica						
Min.	61.83	33.50	1.81	61.93	25.50	0.79
Max.	64.66	36.36	2.01	72.06	36.52	4.45
Prosjek	62.84	35.26	1.90	67.65	30.02	2.13
SD	1.14	1.12	0.08	2.87	3.31	1.23
PCL komponenta						

Min.	66.32	28.75	1.96	62.49	25.61	1.65
Max.	69.20	30.08	3.60	71.84	34.58	6.38
Prosjek	67.84	29.47	2.69	67.09	29.25	3.66
SD	1.32	0.63	0.80	3.03	2.65	1.21

4.1.5. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) korištena je za analizu toplinskih svojstava izrađenih uzoraka. Ova metoda omogućuje praćenje prijelaza u uzorcima mjerenjem razlike u toplinskom toku između uzorka i referentnog materijala tijekom ciklusa kontroliranog zagrijavanja ili hlađenja. Na DSC termogramima mogu se uočiti karakteristični prijelazi poput temperature staklastog prijelaza, taljenja i kristalizacije, čime se dobiva uvid u toplinska svojstva i strukturalne promjene polimernih mješavina. DSC također daje uvid u mobilnost lanaca, kristalnost i međudjelovanju između različitih komponenti u mješavini. Također, s pomoću DSC-a praćen je utjecaj dodatka nanočestica SiO₂ na toplinska svojstva i kristalnost PLA/PCL mješavina. Rezultati DSC analize prikazani su na slikama 33 i 34 te u tablicama 15 i 16. Prikazani su rezultati drugog ciklusa zagrijavanja (prvi ciklus zagrijavanja napravljen radi uklanjanja toplinske prošlosti uzoraka), ciklusa hlađenja, a na temelju dobivenih rezultata izračunat je i stupanj kristalnosti za PLA i PCL.

U rezultatima drugog ciklusa zagrijavanja (slika 33 i tablica 15) vidljiv je staklasti prijelaz PCL-a u intervalu od -70 do -40 °C. Kod uzoraka PLA/PCL 50/50 i PLA/PCL 60/40 temperatura staklastog prijelaza opada s dodatkom 1% nanočestica SiO₂, a zatim se dodatkom nanočestica u iznosu od 3% pomiče prema višim vrijednostima. Kod uzorka PLA/PCL 70/30 dolazi do porasta temperature staklastog prijelaza dodavanjem nanočestica u iznosu od 1%, a dodavanjem 3% nanočestica taj je porast još više izražen. Za uzorak PLA/PCL 80/20 nije bilo moguće odrediti temperaturu staklastog prijelaza PCL-a, ali kod uzoraka s dodatkom nanočestica SiO₂ višu temperaturu staklastog prijelaza ima uzorak s 3% nanočestica. Uzorci PLA/PCL 90/10 imaju suprotnu tendenciju, to jest, dodatkom nanočestica silike dolazi do snižavanja temperature staklastog prijelaza pa tako s početnih -43.80 °C (za uzorak bez dodatka nanočestica), temperatura staklastog prijelaza opada na -54.80 °C za uzorak s 1% SiO₂, a zatim na -71.16 °C za uzorak s 3%. Najniža vrijednost temperature staklastog prijelaza PCL-a uočena je kod uzorka PLA/PCL/SiO₂ 80/20/1 (-72.20 °C), a najviša kod uzorka PLA/PCL 90/10 (-43.80°C).

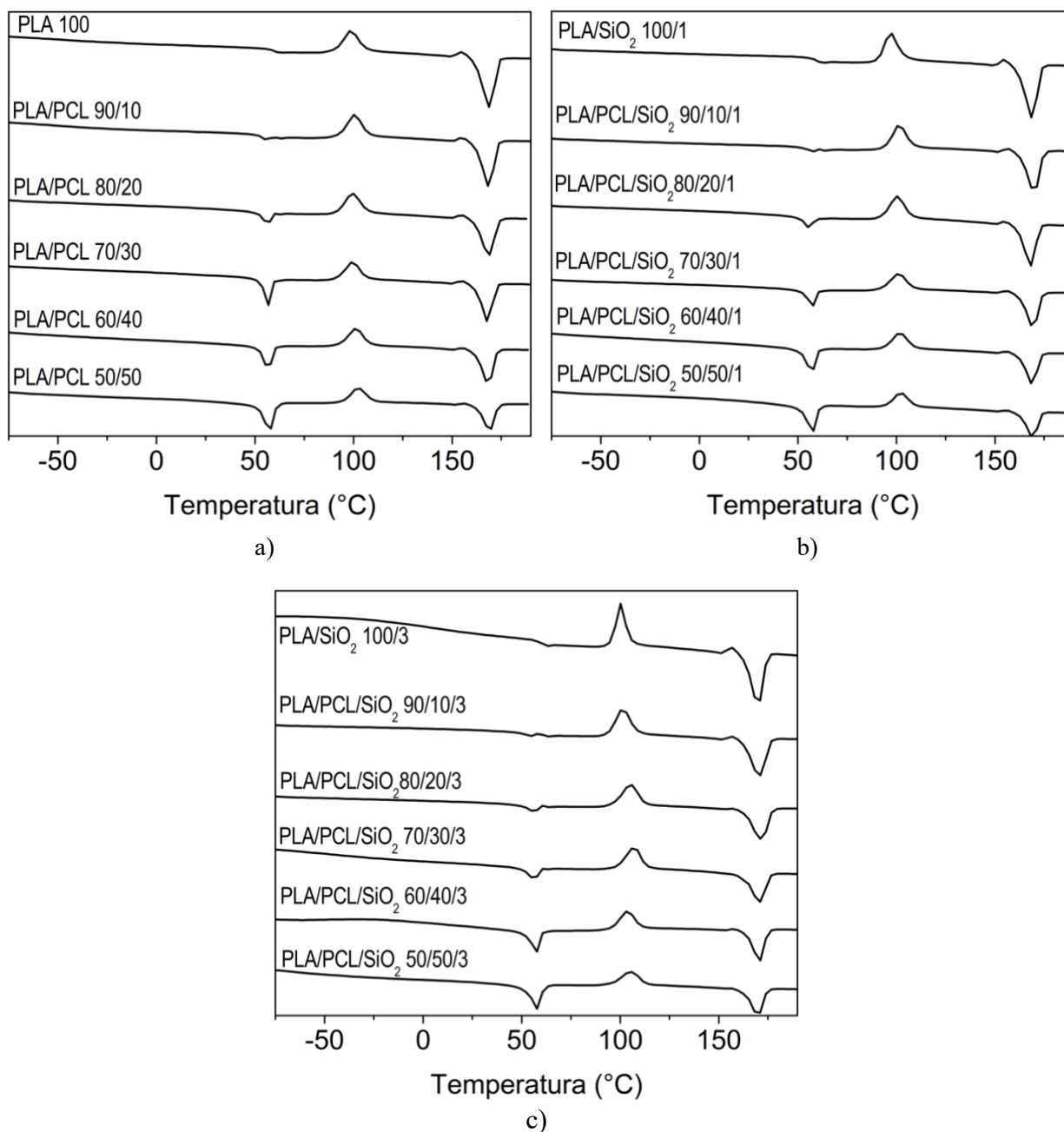
Idući prijelaz vidljiv na termogramima 2. ciklusa zagrijavanja odgovara taljenju PCL-a. Endotermni maksimum za gotovo sve uzorke nalazi se na temperaturi oko 56 °C, a jedina iznimka, s nešto većom temperaturom taljenja (63.66 °C), je uzorak PLA/PCL/SiO₂ 50/50/3. Na tom bi se području morala nalaziti i temperatura staklastog prijelaza PLA-a, no zbog preklapanja s temperaturom taljenja PCL-a nije ju bilo moguće odrediti. Izuzetak su, naravno, uzorci PLA/PCL 100/0, PLA/SiO₂ 100/1 i PLA/SiO₂ 100/3 koji ne sadrže PCL pa je za njih bilo moguće odrediti temperaturu staklastog prijelaza PLA-a, a ona za svaki tri uzorka iznosi oko 59 °C.

Nakon prelaska temperature staklastog prijelaza u PLA-u dolazi do hladne kristalizacije koja se javlja zbog toga što nakon staklastog prijelaza molekulski lanci imaju dovoljno fleksibilnosti da kristaliziraju [162]. Hladna kristalizacija PLA-a svoj egzotermni maksimum postiže u temperaturnom intervalu od 97 do 107 °C. Gotovo kod svih uzoraka, dodatkom nanočestica SiO₂ dolazi do porasta temperature hladne kristalizacije. Iznimka su jedino uzorci s 50% udjela komponenti u mješavini gdje dodatkom nanočestica dolazi do opadanja te temperature.

Idući prijelaz također pripada PLA-u i predstavlja rekristalizaciju PLA-a u području oko 155 °C. Smanjenjem udjela PCL-a u mješavini dolazi do blagog pomicanja vrha prema 154 °C. Dodatkom nanočestica dolazi do blagog porasta te temperature.

Endotermni maksimum taljenja PLA-a nalazi se u području oko 170 °C. Najmanju vrijednost temperature taljenja PLA-a poprima uzorak PLA/PCL/SiO₂ 80/20/1 kod kojeg ona iznosi 168.04 °C. Najveća temperatura taljenja PLA-a zabilježena je kod uzorka PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1 te iznosi 173.27 °C. Kod svih uzoraka dolazi do blagog porasta temperature taljenja PLA-a dodatkom nanočestica SiO₂.

Temperature toplinskih prijelaza u ovim mješavinama specifične su za čisti PLA i čisti PCL što ukazuje na njihovu slabu mješljivost.



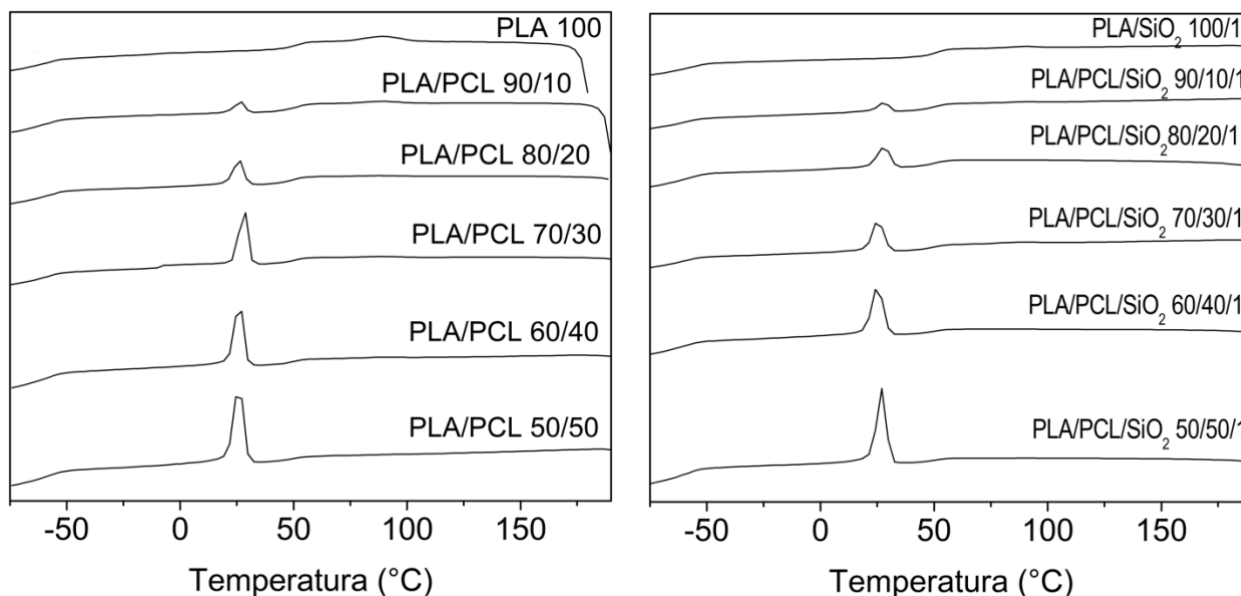
Slika 33 - DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PLA/PCL uzoraka: a) bez SiO₂, b) 1% SiO₂ i c) 3% SiO₂

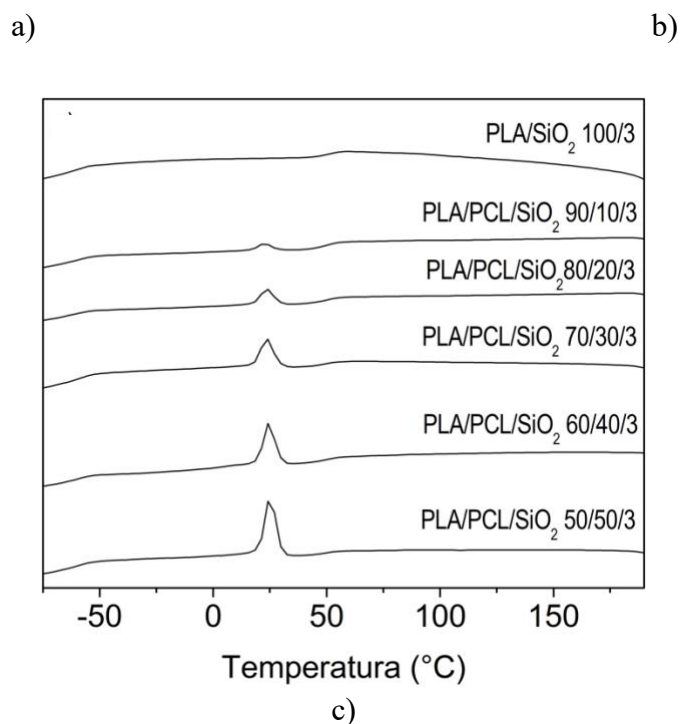
Tablica 15 - DSC analiza, 2. ciklus zagrijavanja

Udio PLA/PCL (%)	Udio SiO ₂ (%)	PLA							PCL		
		T _g (°C)	T _{cc1} (°C)	ΔH _{cc1} (J/g)	T _{cc2} (°C)	ΔH _{cc2} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
50/50	0	-	102.31	14.33	155.77	0.47	168.93	-18.41	-61.82	57.01	-20.35
	1	-	102.26	12.82	156.38	1.17	173.27	-16.25	-66.51	56.80	-18.75
	3	-	101.63	14.58	157.75	1.27	171.74	-19.37	-55.64	63.66	-19.29
60/40	0	-	101.12	25.26	155.08	0.47	168.40	-23.89	-62.64	56.82	-16.64
	1	-	101.76	16.18	156.21	0.77	168.86	-20.11	-66.38	56.96	-15.25
	3	-	103.63	18.39	157.60	0.42	170.59	-21.11	-57.93	57.34	-14.08

70/30	0	-	99.58	19.03	154.54	1.21	168.19	-26.35	-72.20	56.46	-17.82
	1	-	100.99	17.82	155.79	0.89	169.45	-25.72	-67.85	57.36	-9.43
	3	-	107.06	22.21	-	-	170.66	-25.38	-63.60	56.11	-5.09
80/20	0	-	99.65	22.43	154.78	1.07	168.40	-29.52	-	56.49	-7.02
	1	-	100.43	23.54	155.05	1.94	168.04	-27.73	-71.78	56.47	-5.29
	3	-	105.32	24.92	-	-	171.28	-29.43	-68.60	56.35	-3.24
90/10	0	-	100.60	32.50	154.89	1.50	168.71	-33.97	-43.80	56.47	-2.71
	1	-	101.50	23.12	156.47	1.96	169.79	-28.95	-54.80	57.53	-2.22
	3	-	101.32	25.35	156.62	1.79	170.94	-31.41	-71.16	55.02	-1.23
100/0	0	59.47	98.72	32.10	154.00	2.40	168.82	-38.74	-	-	-
	1	58.46	96.98	27.87	154.27	3.84	168.93	-37.04	-	-	-
	3	59.20	100.27	28.17	156.19	2.94	169.84	-38.33	-	-	-

Rezultati ciklusa hlađenja prikazani su na slici 34 te u tablici 16. U rezultatima ciklusa hlađenja vidljiva je temperatura kristalizacije PLA-a u intervalu između 86 i 93 °C. Iznimka su uzorci PLA/PCL 50/50 kod kojeg je temperatura kristalizacije 116.30 °C te uzorak PLA/PCL 80/20 gdje ona iznosi 83.21 °C. Dodatkom nanočestica u uzorcima PLA/PCL 100/0, PLA/PCL 90/10, PLA/PCL 80/20 i PLA/PCL 70/30 dolazi do porasta temperature kristalizacije PLA, a dok kod PLA/PCL 50/50 dodatkom nanočestica dolazi do pomicanja prema nižim vrijednostima. Kod uzorka PLA/PCL 60/40 dodatak nanočestica u iznosu od 1% smanjuje, a dodatak nanočestica u iznosu od 3% dovodi do povećanja temperaturu kristalizacije u odnosu na mješavinu istog omjera bez dodatka nanočestica. Temperatura kristalizacije PCL se nalazi u intervalu između 22 i 28 °C. Dodatkom nanočestica u iznosu od 3% dolazi do opadanja temperature kristalizacije PCL-a u odnosu na istu temperaturu kod uzoraka bez nanočestica i uzoraka s 1% nanočestica.





Slika 34 - DSC termogrami hlađenja PLA/PCL uzoraka: a) bez SiO₂, b) 1% SiO₂ i c) 3% SiO₂

Tablica 16 - DSC analiza, ciklus hlađenja

Udio PLA/PCL (%)	Udio SiO ₂ (%)	PLA		PCL	
		T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
50/50	0	116.30	0.77	25.86	25.12
	1	91.10	0.28	26.99	25.13
	3	89.90	1.11	25.19	22.33
60/40	0	89.63	0.96	26.01	17.86
	1	86.60	0.59	25.16	19.61
	3	89.98	0.64	24.53	16.32
70/30	0	/	/	27.82	15.41
	1	88.00	1.72	25.21	12.03
	3	92.57	0.43	23.48	11.76
80/20	0	83.21	9.40	25.94	7.94
	1	89.27	0.87	28.00	8.78
	3	93.33	0.18	23.54	6.48
90/10	0	87.28	28.23	26.67	3.49
	1	88.67	0.99	28.21	3.24
	3	89.99	0.35	22.71	3.11
100/0	0	88.57	26.37	-	-
	1	89.98	1.55	-	-
	3	91.45	2.31	-	-

Rezultati stupnja kristalnosti prikazani su u tablici 17. Zbog spore kristalizacije stupanj kristalnosti PLA-a je nizak te ovisno o uzorku kreće se između 1 i 10%, a takvi rezultati potvrđeni su i u radovima drugih autora [163, 164]. Vidljivo je da se stupanj kristalnosti PLA-a povećava dodavanjem PCL-a i nanočestica SiO_2 . Veći udio PCL-a u mješavini potiče kristalizaciju PLA-a zbog nukleacijskog učinka sekundarne faze. Takvi rezultati odgovaraju rezultatima prethodnih istraživanja gdje je također došlo do nukleacijskog efekta kod PLA-a u prisustvu PCL-a [109]. Iznimka je uzorak PLA/PCL 60/40 gdje je došlo do opadanja stupnja kristalnosti PLA-a. Također, iz dobivenih rezultata, može se vidjeti da dodatak nanočestica SiO_2 na većini uzoraka dovodi do povećanja stupnja kristalnosti PLA-a. Iznimka je uzorak PLA/PCL 80/20 gdje je dodatak nanočestica SiO_2 u oba slučaja doveo do opadanja stupnja kristalnosti PLA-a. Najveća kristalnost PLA-a zabilježena je kod uzorka PLA/PCL/ SiO_2 70/30/1, najmanja kod uzorka PLA/PCL 90/10.

U radovima drugih autora također je potvrđeno da dodatak nanočestica može povećati kristalnost PLA-a te očvrsnuti amorfnu fazu, a također može dovesti do ometanja pokretljivosti lanaca PLA-a. U konačnici to dovodi do stvaranja rezistencije prema promjenama potaknutim toplinom, a što dovodi do poboljšanja toplinske stabilnosti [165–167].

Toplinska stabilnost PLA-a ovisi o razini stupnja kristalnosti i samom postupku kristalizacije. Kristalizacijski model ukazuje na to da kod PLA-a postoje tri različita dijela lančanih faza, a to su: kristalasta faza, kruta amorfna faza te pokretljiva amorfna faza. U kristalastom dijelu lančani segmenti su pravilno poredani te tvore kristalastu strukturu. Istovremeno, unutar kristalastih lanaca nalaze se i dugi molekularni lanci amornog dijela PLA-a. Kada se PLA približi svojoj temperaturi staklastog prijelaza, kristalasti lanci su nepokretljivi zbog jakih međumolekularnih interakcija, a s druge strane lanci amorfne faze se slobodno kreću. Unutar amorfne faze postoje dijelovi lanaca koji su kruti te na taj način ometaju pokretljivost čitavog dugog lanca. Taj dio lančanog segmenta pripada krutom amornom dijelu. Preostali dio dugih molekularnih lanaca u amornom dijelu pripadaju pokretljivom dijelu amorfne faze. Kod PLA-a niske kristalnosti postoji veliki udio amorfne faze koji sadrži pokretljive lance koji imaju veliku pokretljivost pri temperaturi staklastog prijelaza, a što u konačnici rezultira niskom toplinskom stabilnošću. Kad se kristalizacija PLA-a provodi u prisustvu nukleacijskih sredstava, u ovom slučaju u prisustvu nanočestica SiO_2 , dolazi do porasta udjela kristalaste i krute amorfne faze što ometa pokretljivost lanaca i stvara veću otpornost polimera na djelovanje topline. Nukleacijska

sredstva mogu učinkovito potaknuti kristalizaciju stvarajući područja nukleacije oko kojih dolazi do kristalizacije polimernih lanaca [167–170].

Tablica 17 – Stupanj kristalnost uzoraka

Udio PLA/PCL (%)	Udio SiO ₂ (%)	X _c (PLA) (%)	X _c (PCL) (%)
50/50	0	7.70	29.22
	1	6.47	26.92
	3	9.04	27.70
60/40	0	2.15	29.86
	1	6.18	27.37
	3	4.28	25.27
70/30	0	9.87	42.64
	1	10.65	22.57
	3	4.27	12.18
80/20	0	8.36	25.20
	1	4.94	18.99
	3	5.32	11.63
90/10	0	1.54	19.45
	1	6.11	7.97
	3	6.35	2.94
100/0	0	6.26	-
	1	8.65	-
	3	9.58	-

S druge strane, kod PCL-a je dodatkom nanočestica SiO₂ došlo do opadanja njegovog stupnja kristalnosti što može ukazivati na dobru interakciju između nanočestica i PCL-a [171–174], a takvi rezultati ujedno potvrđuju i rezultate SEM-EDS analize gdje je prikazano da se nanočestice većinom smještaju unutar PCL faze te na pravilno određene parametre adhezije trokomponentnog sustava PLA/PCL/SiO₂ gdje je izračunato da bi se nanočestice trebale smjestiti unutar dispergirane faze, odnosno unutar PCL-a. Najveći stupanja kristalnosti PCL-a zabilježen je kod uzorka PLA/PCL 70/30, a najmanji kod uzorka PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3.

4.1.6. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) korištena je za ispitivanje toplinske stabilnosti uzoraka. Ova metoda se temelji na praćenju promjene mase uzorka tijekom kontroliranog zagrijavanja, pri čemu se s TG krivulje može odrediti temperatura početka razgradnje, temperature pri kojoj

dolazi do gubitka 50% mase uzorka, te temperatura pri kraju razgradnje kada ostane samo 5% početne mase uzorka. Analiza derivirane krivulje (DTG) omogućuje preciznije određivanje stupnjeva razgradnje jer se na DTG krivulji može provjeriti pri kojim temperaturama je brzina razgradnje najveća. Na taj se način može razlikovati razgradnja pojedinih komponenti u mješavini te pratiti njihov utjecaj na toplinsku stabilnost materijala. U ovom je istraživanju metodom TGA posebna pažnja bila usmjerena na utvrđivanje utjecaja nanočestica SiO_2 na toplinsku stabilnost PLA/PCL mješavina.

Rezultati termogravimetrijske analize prikazani su na slikama 35-40 te u tablicama 18 i 19. Iz dijagrama DTG krivulja je vidljivo da se razgradnja odvija u dva stupnja, od kojih prvi pripada razgradnji PLA, a drugi razgradnji PCL-a što ukazuje na veću toplinsku stabilnost PCL-a u odnosu na PLA [175]. Razgradnja PCL-a, osim u uzorcima s čistim PLA-om i PLA-om koji sadrži nanočestice SiO_2 , nije uočena ni kod uzorka PLA/PCL 90/10 (bez i s dodatkom SiO_2), vjerojatno zbog malog udjela PCL-a u mješavini. Dva stupnja razgradnje također ukazuju na nemješljivost između PLA i PCL-a [176–178]. Također, iz DTG krivulja i tablice DTG krivulja jasno je vidljivo da smanjenjem udjela PCL-a u mješavini dolazi do povećanja brzine pri kojoj dolazi do maksimalne razgradnje PLA-a što ukazuje na utjecaj PCL-a na toplinsku stabilnost PLA-a [177].

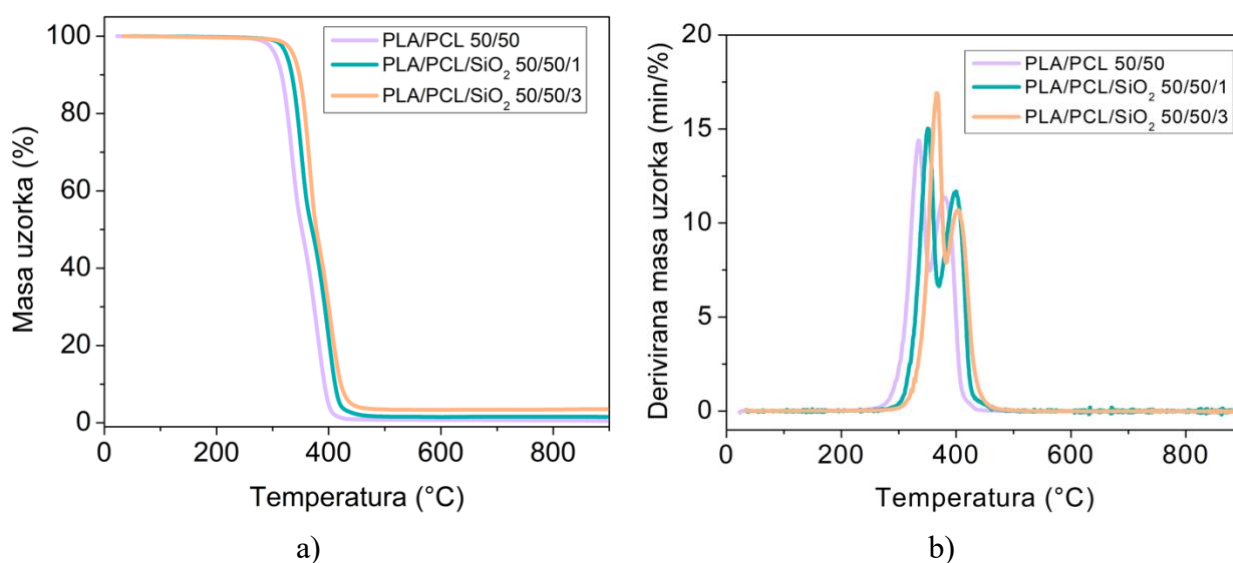
Temperatura početka razgradnje (T_0) kod uzorka PLA/PCL 50/50 je $302.63\text{ }^\circ\text{C}$, s opadanjem udjela PCL-a u mješavini ta se temperatura pomiče prema višim vrijednostima (slika 35). Razlog tome je veći udio PCL-a u mješavini. Iznimka su uzorci PLA/PCL 60/40 i PLA/PCL 70/30 (slike 36 i 37). Dodatkom nanočestica SiO_2 dolazi do pomicanja te temperature prema višim vrijednostima u odnosu na uzorak istog udjela komponenti bez dodatka nanočestica. Jedina iznimka je uzorak PLA/ SiO_2 100/1 (slika 40) koji ima nižu temperaturu T_0 u odnosu na uzorak PLA/PCL 100/0. Gotovo identične promjene učene su i kod temperature razgradnje 5% ukupne mase uzorka ($T_{5\%}$).

Temperatura razgradnje 50% ukupne mase uzorka ($T_{50\%}$) sa smanjenjem udjela PCL-a u smjesi počinje opadati u odnosu na uzorak PLA/PCL 50/50 kod svih uzoraka izuzev PLA/PCL 60/40 (tablica 18). Dodatak nanočestica SiO_2 pomiče temperaturu razgradnje 50% ukupne mase uzorka ($T_{50\%}$) prema višim vrijednostima u odnosu na iste mješavine bez dodatka nanočestica, a iznimke su PLA/PCL/ SiO_2 60/40/1 i PLA/PCL/ SiO_2 60/40/3 te PLA/ SiO_2 100/1 i PLA/ SiO_2 100/3. Slične promjene mogu se uočiti i kod temperature razgradnje 95% ukupne mase uzorka ($T_{95\%}$).

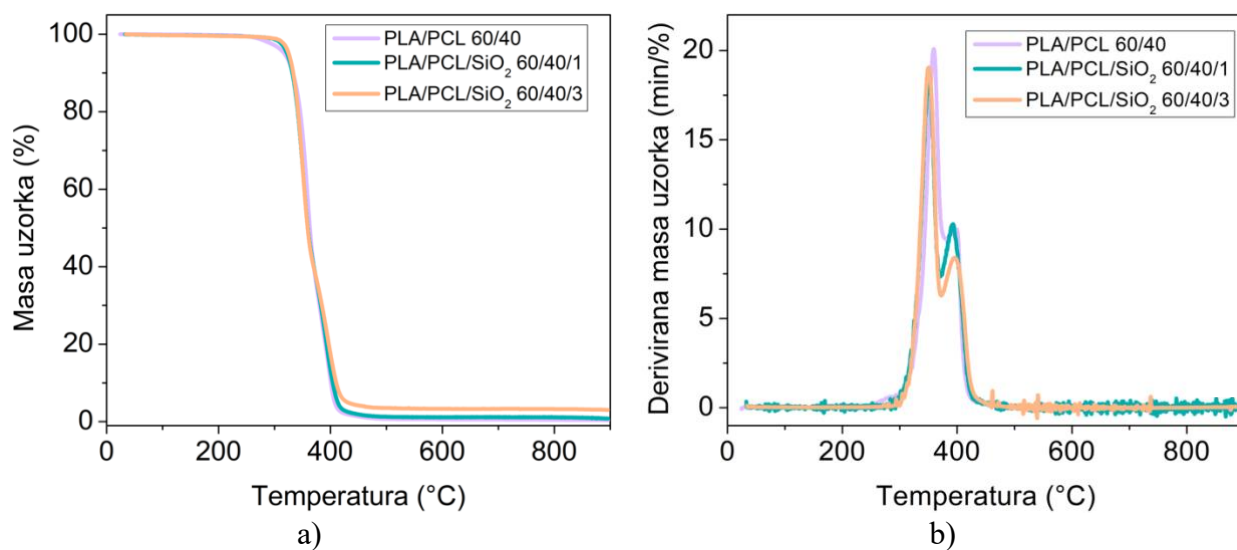
Temperatura pri kojoj dolazi do kraja razgradnje uzorka (T_K) za uzorak PLA/PCL 50/50 iznosi 400.53 °C te raste na 409.29 °C za uzorak PLA/PCL 60/40. S daljnjim smanjivanjem PCL-a u mješavini dolazi i do opadanje temperature kraja razgradnje uzorka pa se tako ta vrijednost pomiče prema nižim vrijednostima za uzorke PLA/PCL 70/30, PLA/PCL 80/20, PLA/PCL 90/10 te PLA/PCL 100/0. Dodatkom nanočestica temperatura pri kojoj dolazi do kraja razgradnje uzorka (T_K) se pomiče ka višim vrijednostima kod svih uzoraka izuzev kod uzoraka PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3, PLA/SiO₂ 100/1 i PLA/SiO₂ 100/3.

Iz TG krivulja i tablice moguće je uočiti da kod uzoraka s većim udjelom PCL-a u mješavini dolazi kasnije do kraja razgradnje, nego što je to slučaj u uzorcima bez PCL-a. Također, dodatak nanočestica SiO₂ pomiče temperature početka i kraja razgradnje prema višim vrijednostima. Razlog tome može biti energija aktivacije, odnosno, minimalna energija potrebna za početak toplinske razgradnje. U radovima drugih autora uočeno je da se ta energija u prisustvu nanočestica pomiče prema višim vrijednostima, a također je moguća i interakcija nanočestica s hlapljivim tvarima što odgađa njihovu difuziju iz otopljene mješavine polimera [179]. Promatrajući ostatak nakon razgradnje (tablica 18) jasno je vidljivo da do njegovog povećanja dolazi dodatkom SiO₂ koji čini većinski udio tog ostatka.

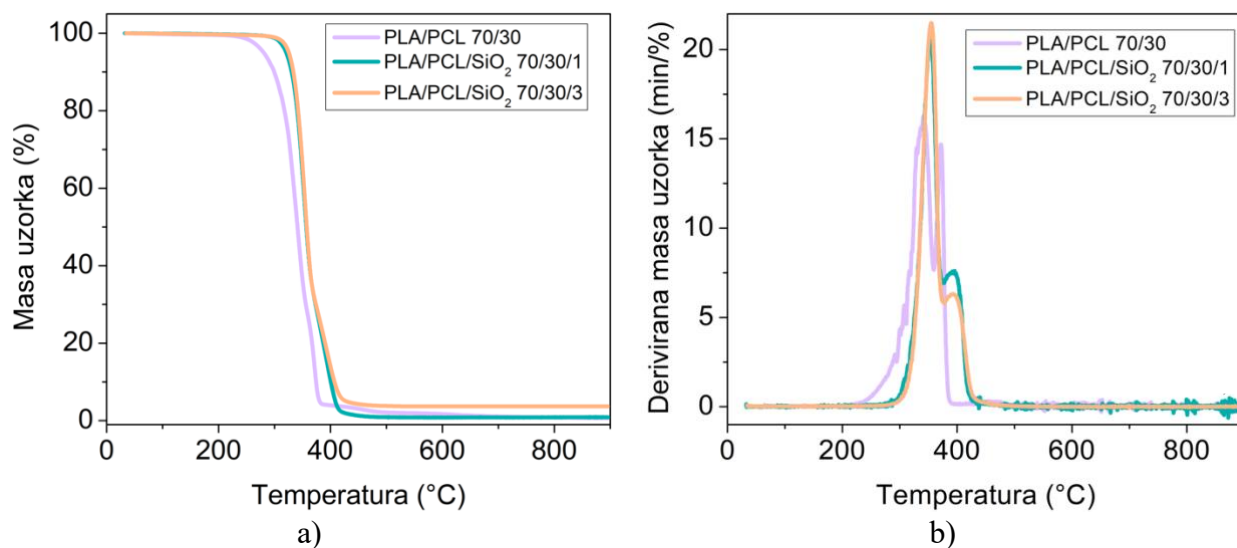
Zaključno, rezultati termogravimetrijske analize ukazuju na pozitivne promjene u slučaju toplinske stabilnosti PLA-a u prisustvu PCL-a te na povećanje temperature razgradnje dodatkom nanočestica SiO₂ što je poželjna karakteristika za primjenu ovakvih materijala u tehnici dekorativnog otiskivanja folijom gdje se koriste povišene temperature za prijenos folije na tiskovnu podlogu.



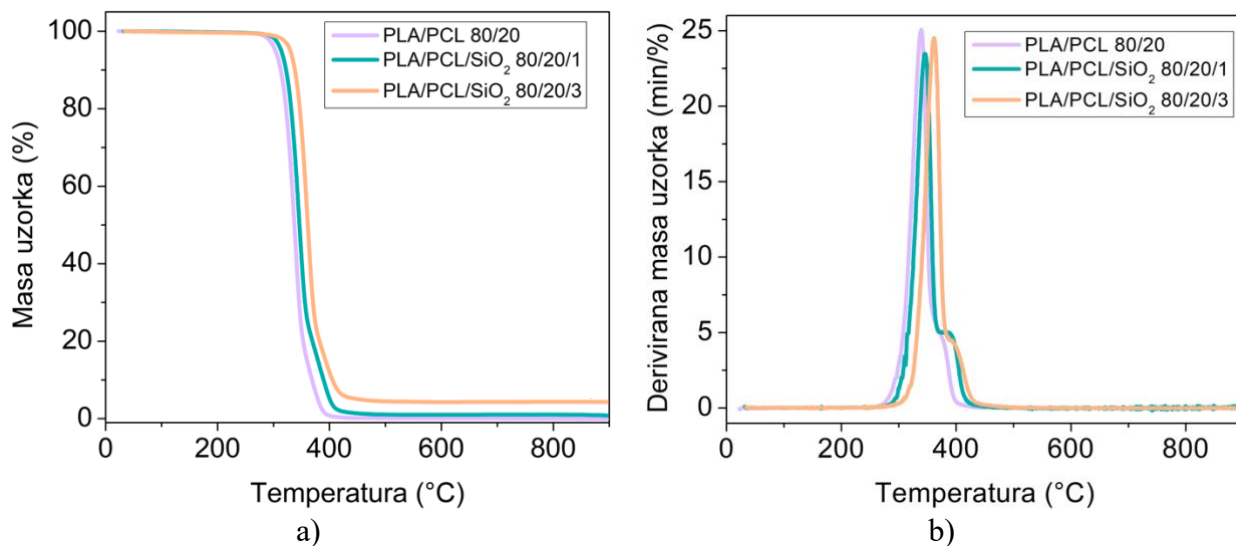
Slika 35 – Krivulje PLA/PCL/SiO₂ uzorka 50/50/0, 50/50/1 i 50/50/3 a) TG i b) DTG



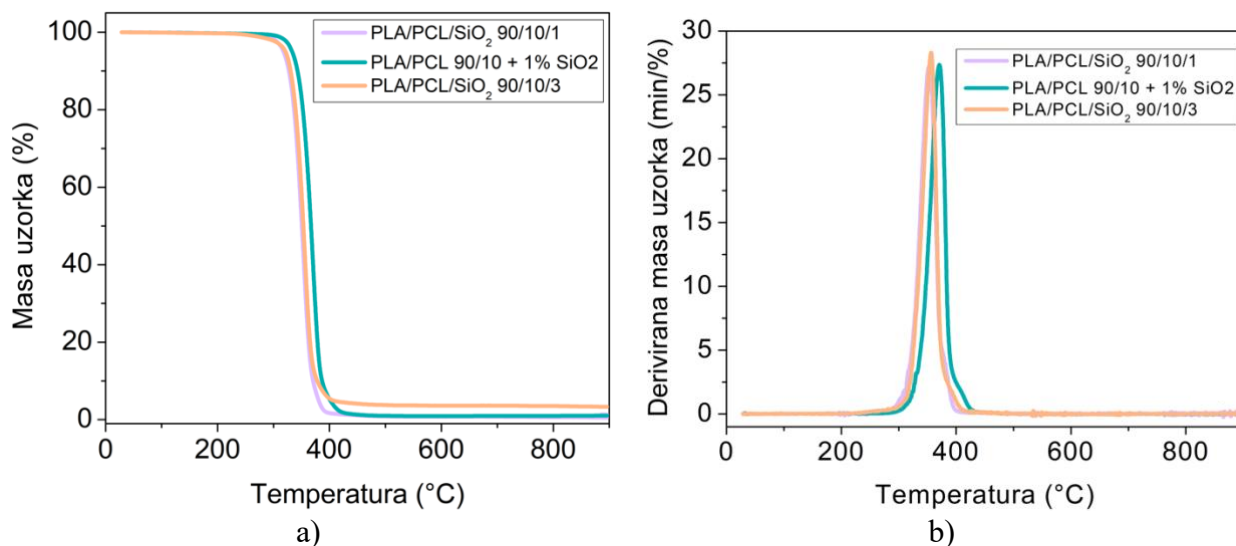
Slika 36 - Krivulje PLA/PCL/SiO₂ uzorka 60/40/0, 60/40/1 i 60/40/3 a) TG i b) DTG



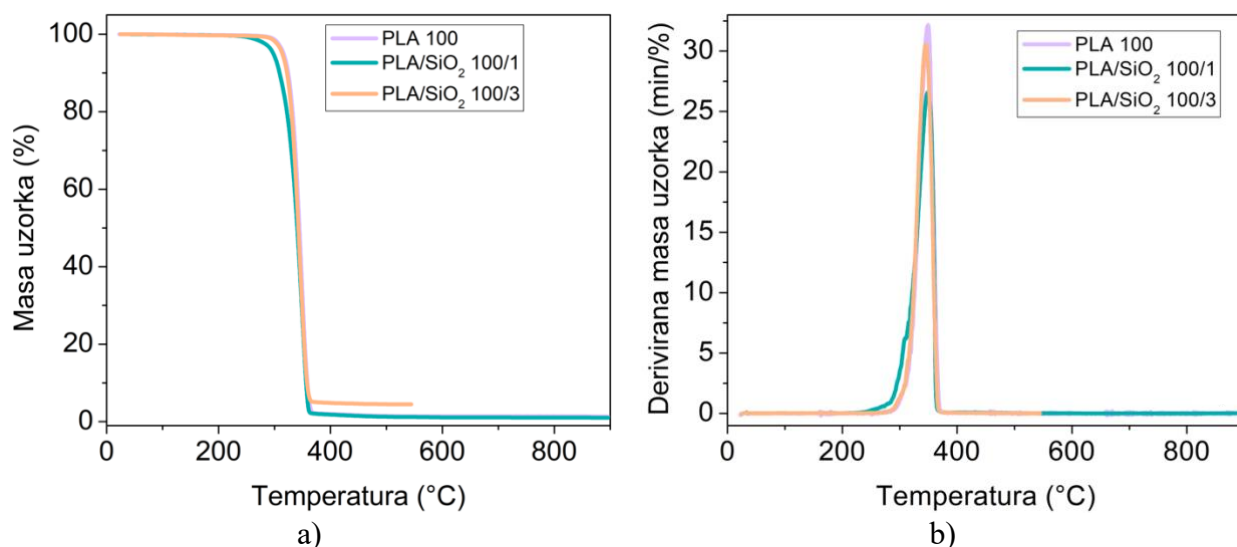
Slika 37 - Krivulje PLA/PCL/SiO₂ uzorka 70/30/0, 70/30/1 i 70/30/3 a) TG i b) DTG



Slika 38 - Krivulje PLA/PCL/SiO₂ uzorka 80/20/0, 80/20/1 i 80/20/3 a) TG i b) DTG



Slika 39 - Krivulje PLA/PCL/SiO₂ uzorka 90/10/0, 90/10/1 i 90/10/3 a) TG i b) DTG



Slika 40 - Krivulje PLA/SiO₂ uzoraka 100/0, 100/1 i 100/3 a) TG i b) DTG

Tablica 18 - Rezultati TGA analize (TG krivulja)

Udio PLA/PCL (%)	Udio SiO ₂ (%)	T ₀ (°C)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{95%} (°C)	T _K (°C)	R (%)
50/50	0	302.63	305.50	352.01	399.35	400.53	0.532
	1	326.49	325.08	370.29	419.68	417.53	1.538
	3	339.65	337.47	377.93	440.06	426.29	3.562
60/40	0	323.78	317.65	363.15	407.61	409.29	0.394
	1	324.49	322.52	359.47	412.94	410.96	0.810
	3	328.08	325.31	359.13	430.42	416.32	3.047
70/30	0	291.17	280.57	341.04	380.56	377.93	0.668
	1	322.85	320.86	356.79	408.70	411.88	0.878
	3	325.73	325.49	357.53	428.22	415.30	3.682
80/20	0	300.83	303.13	337.27	379.21	388.71	0.661
	1	316.50	313.78	346.31	400.61	405.09	0.832
	3	329.97	329.94	361.29	452.45	406.30	4.340
90/10	0	316.62	317.74	350.54	380.57	386.25	0.553
	1	338.36	333.19	366.96	401.20	386.88	1.065
	3	324.89	321.28	353.37	405.87	372.35	3.307
100/0	0	311.79	316.23	344.51	362.25	362.27	1.265
	1	299.20	297.75	340.56	359.24	359.17	0.997
	3	318.89	313.87	342.55	377.77	358.69	4.470

Tablica 19 - Rezultati TGA analize (DTG krivulja)

Udio PLA/PCL (%)	Udio SiO ₂ (%)	T _{Max} PLA(°C)	DTG PLA (%/min)	T _{Max} PCL(°C)	DTG PCL (%/min)
50/50	0	334.87	14.40	379.90	11.37
	1	350.56	15.03	399.72	11.68
	3	367.18	16.91	403.35	10.69
60/40	0	358.95	20.09	399.45	9.98

	1	351.02	18.31	393.02	10.28
	3	350.49	19.04	393.66	8.38
70/30	0	341.18	16.26	372.21	16.65
	1	354.02	20.65	395.35	7.60
	3	355.19	21.49	395.36	6.28
80/20	0	339.16	25.05	381.23	4.51
	1	346.18	23.44	389.87	4.94
	3	361.91	24.47	397.76	4.20
90/10	0	353.58	27.28	-	-
	1	370.66	27.36	-	-
	3	355.78	28.25	-	-
100/0	0	349.42	32.16	-	-
	1	348.69	26.57	-	-
	3	345.06	30.53	-	-

4.1.7. Rezultati dinamičko-mehaničke analize (DMA)

Dinamičko-mehanička analiza (DMA) je tehnika koja na uzorak primjenjuje oscilirajuću silu kako bi se mjerila njegova viskoelastična svojstva, poput krutosti i gubitaka energije, u ovisnosti o temperaturi, vremenu i frekvenciji. Ova metoda omogućuje praćenje promjena modula pohrane (E'), modula gubitka (E'') i faktora gubitka ($\tan \delta$) te time pruža uvid u ravnotežu između elastičnih i viskoznih komponenti materijala. Na dobivenim krivuljama moguće je jasno uočiti temperature staklastih prijelaza pojedinih komponenti mješavine, kao i učinke dodataka poput nanočestica na mobilnost lanaca i međumolekularne interakcije. DMA je posebno korisna kod proučavanja polimernih sustava jer daje informacije o kompatibilnosti komponenata s pomoću temperature staklastog prijelaza. U ovom istraživanju metodom DMA ispitivan je i utjecaj nanočestica SiO_2 na viskoelastična svojstva PLA/PCL mješavina.

Rezultati dinamičko-mehaničke analize prikazani su na slikama 41-46 i u tablici 20. Na grafovima su vidljiva dva relaksacijska područja s dvije temperature staklastog prijelaza (T_g). Temperatura staklastog prijelaza pri nižim temperaturama pripada PCL-u, a dok ona pri višim temperaturama pripada PLA-u. Dvije zasebne temperature staklastog prijelaza pokazuju da PLA i PCL tvore nemješljivu mješavinu polimera. Ipak, kod nekih uzoraka dolazi do približavanja te dvije temperature (slika 47), a što može biti znak da nanočestice SiO_2 djeluju kao slabi kompatibilizator između dva polimera.

Kod temperature staklastog prijelaza dobivene iz krivulje elastičnog modula (E') najmanju razliku između $T_{g(\text{PLA})}$ i $T_{g(\text{PCL})}$ posjeduje uzorak PLA/PCL/ SiO_2 90/10/3 (slika 45.c). Najmanja razlika između te dvije temperature dobivenih iz vrha krivulje modula gubitka (E'') postiže se

za uzorak PLA/PCL 60/40 (slika 42.a), a najmanju razliku temperature staklastog prijelaza iz krivulje tangens delta ($\text{tg}\delta$) ima uzorak PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 (slika 44.c). Rezultate nije moguće usporediti s rezultatima temperature staklastog prijelaza dobivene u diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji (DSC) jer nije bilo moguće očitati vrijednosti $T_{\text{g(PLA)}}$ u mješavinama iz razloga jer se ta temperatura preklapala s temperaturom taljenja PCL-a. Na krivulji E' $T_{\text{g(PCL)}}$ se dodatkom nanočestica počinje pomicati prema višim vrijednostima, a jedina iznimka je uzorak PLA/PCL 60/40 gdje dodatkom nanočestica dolazi do spuštanje te temperature. Na istoj krivulji $T_{\text{g(PLA)}}$ ima maksimalnu vrijednost za uzorak PLA/PCL 50/50 te iznosi 71.59 °C (slika 41.a). Dodatkom nanočestica te smanjivanjem udjela PCL-a u mješavini $T_{\text{g(PLA)}}$ se počinje pomicati prema nižim vrijednostima te kod svih ostalih uzoraka iznosi oko 60 °C. Na krivulji E'' $T_{\text{g(PCL)}}$ također počinje rasti dodatkom nanočestica u mješavini. Iznimka su uzorci PLA/PCL/SiO₂ 60/40/1 i PLA/PCL/SiO₂ 60/40/3 (slike 42.b i 42.c) te uzorak PLA/PCL/SiO₂ 80/20/1 (slika 44.b) gdje je došlo do pada $T_{\text{g(PCL)}}$ u odnosu na uzorke jednakih udjela PLA/PCL bez dodatka nanočestica. Na istoj krivulji $T_{\text{g(PLA)}}$ nalazi se između 58 i 64 °C. Na krivulji $\text{tg}\delta$ $T_{\text{g(PCL)}}$ se također pomiče prema višim vrijednostima dodatkom nanočestica SiO₂, a opet je iznimka kao i na krivulji E' uzorak PLA/PCL 60/40 (slika 42) gdje dodatkom nanočestica dolazi do spuštanje te temperature. Na istoj krivulji $T_{\text{g(PLA)}}$ se nalazi između 58 i 78 °C.

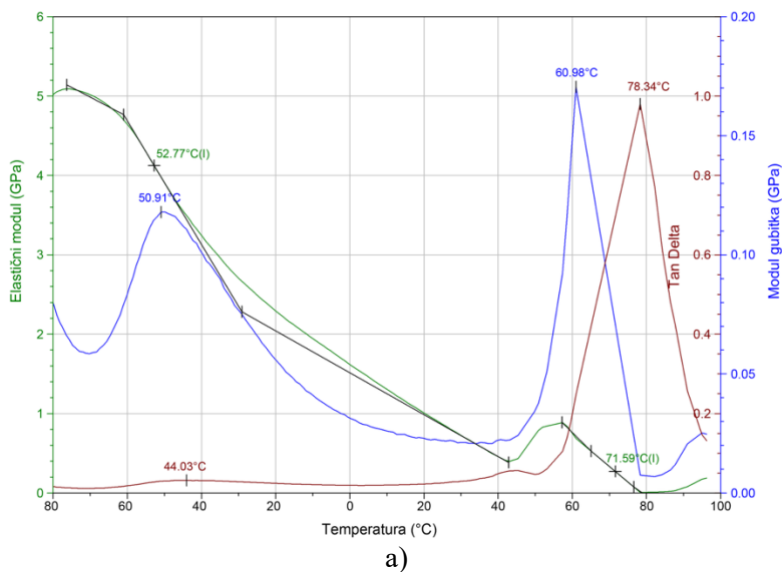
Iz rezultata temperature staklastog prijelaza vidljivo je da dodatak nanočestica uglavnom povisuje temperaturu staklastog prijelaza PCL-a, a u slučaju PLA-a nema strogo definiranog pravila po kojem se ta temperatura mijenja. Razlog povećanja temperature staklastog prijelaza dodavanjem SiO₂ u mješavinu može biti smanjena mobilnosti cjelovitog volumena polimera, a to smanjenje mobilnosti se može ograničiti samo na polimerne lance koji se nalaze u području na samo nekoliko nanometara od površine SiO₂. Smanjenje temperature staklastog prijelaza može se dogoditi zbog slabe interakcije između SiO₂ i mješavine. Također, temperatura staklastog prijelaza može ostati nepromijenjena zbog simultanog povećanja i smanjenja polimerne strukture [180].

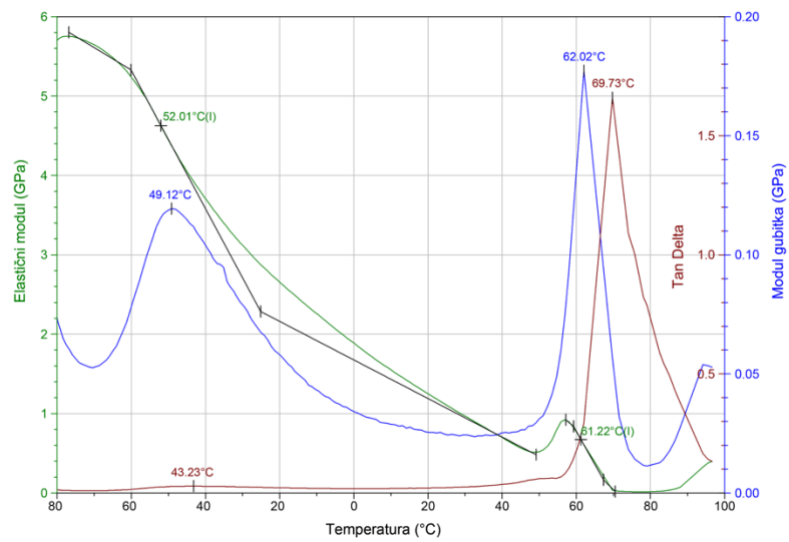
Elastični modul (E') određen je pri temperaturi od -80 °C te pri temperaturi od 20 °C (tablica 20). Najveći elastični modul pri -80 °C posjeduje uzorak PLA/PCL 90/10 (6.920 GPa), a dok najmanju vrijednost elastičnog modula pri toj temperaturi poprima uzorak PLA/PCL/SiO₂ 70/30/1 (3.869 GPa). Pri temperaturi od 20 °C dolazi do opadanja elastičnog modula kod svih uzoraka zbog veće molekularne pokretljivosti i smanjenja međumolekularnih sila [181]. Elastičnost svih uzoraka postupno opada zbog nastale i povećane plastične komponente u

uzorcima prouzročene toplotom. Najveću vrijednost E' pri toj temperaturi posjeduje uzorak PLA/PCL/SiO₂ 60/40/3, a najmanju uzorak PLA/PCL/SiO₂ 70/30/1.

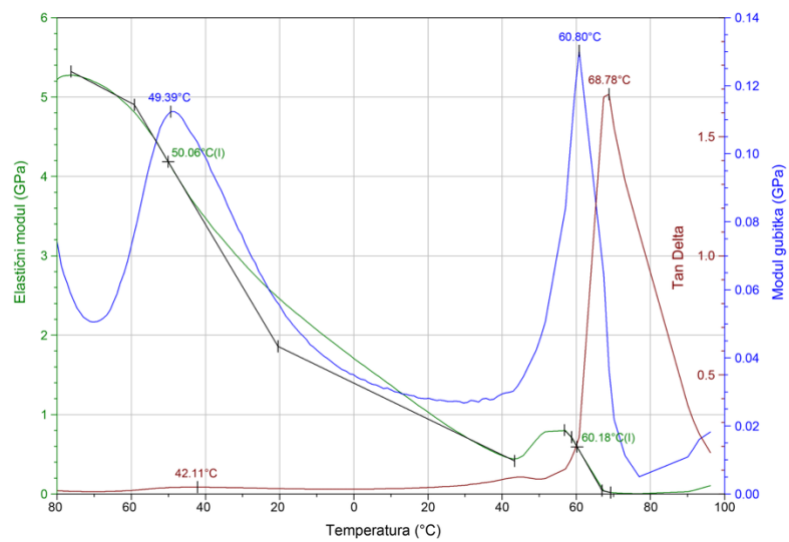
Sferne čestice PCL-a koje nastaju u PLA matrici predstavljaju slabu točku gdje dolazi do koncentracije napetosti što pridonosi smanjenju elastičnog modula E' , a do čega dolazi s povećanjem udjela PCL-a u PLA matrici [182]. Također, razlog povećanja elastičnog modula (E') može biti taj što dodatak PCL-a u PLA dovodi do povećanja rigidnosti PLA makromolekula [183].

Dodavanjem nanočestica SiO₂ u mješavinu dolazi do povećanja elastičnog modula kada se poveća međufazno područje između SiO₂ i polimerne matrice. Dodavanje manjih količina SiO₂, zbog dobre disperzije i distribucije unutar matrice može doprinijeti povećanju elastičnog modula. S druge strane, s povećanjem udjela SiO₂ u mješavini dolazi do smanjenja efekta ojačanja uzrokovanog dodatkom SiO₂. Uzrok tome je agregacija nanočestica što uzrokuje njihovu slabu disperziju i distribuciju unutar mješavine, a to dovodi do većih površinskih nepravilnosti i stvaranje praznina unutar strukture. Tako dolazi do smanjenja međufaznog područja između SiO₂ i mješavine što za posljedicu ima slabu interakciju između SiO₂ i polimernih komponenti u mješavini. [184, 185].



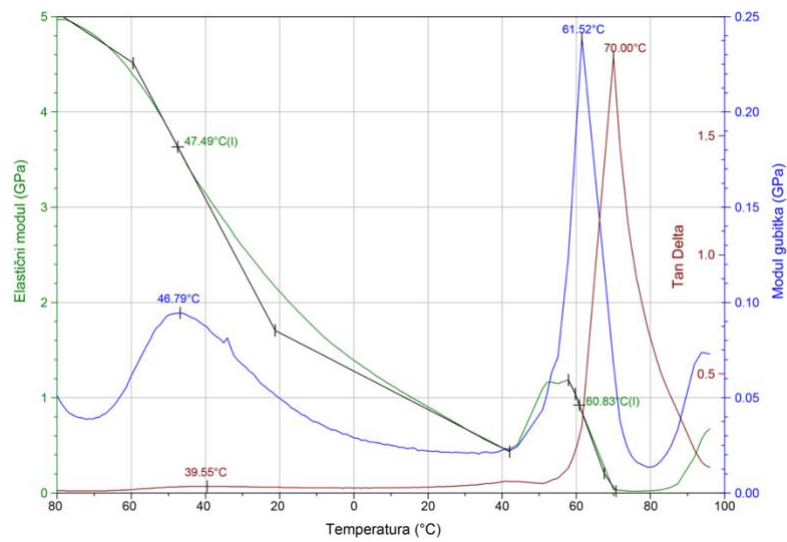


b)

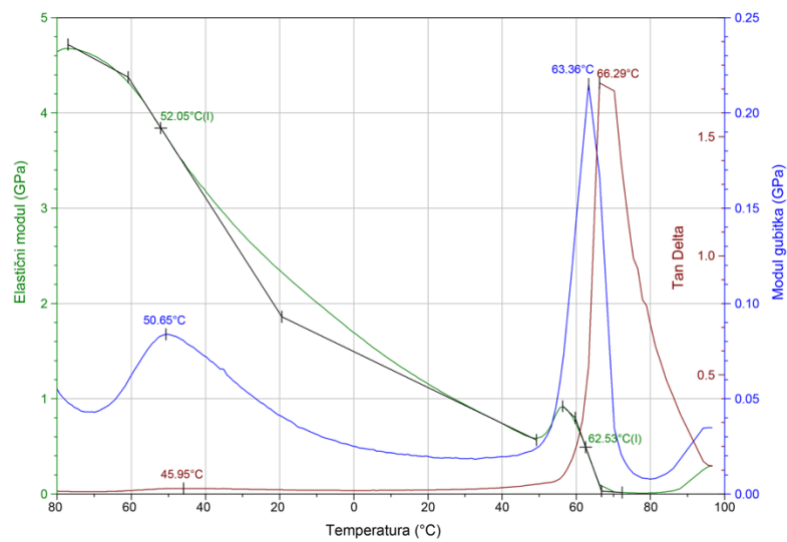


c)

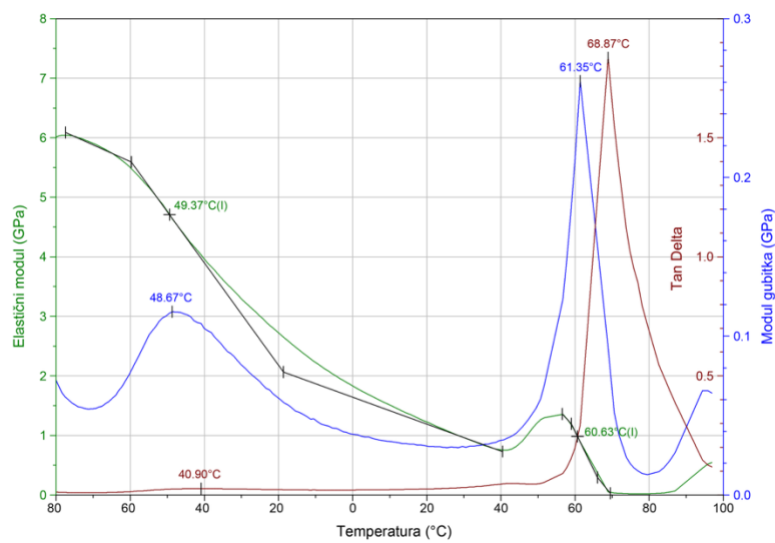
Slika 41 - DMA krivulja PLA/PCL/SiO₂ uzoraka a) 50/50/0, b) 50/50/1, c) 50/50/3



a)

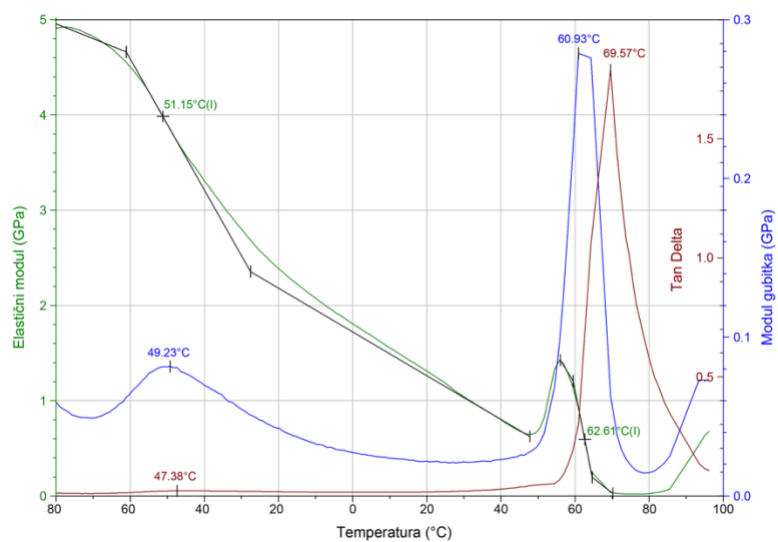


b)

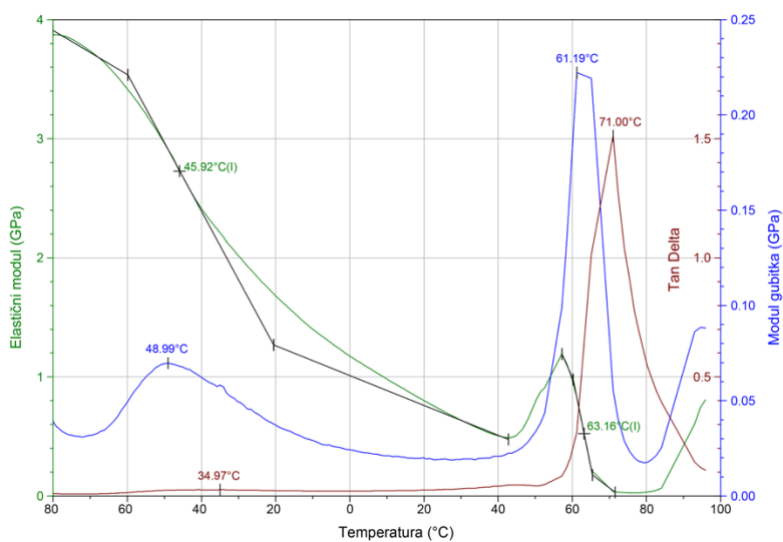


c)

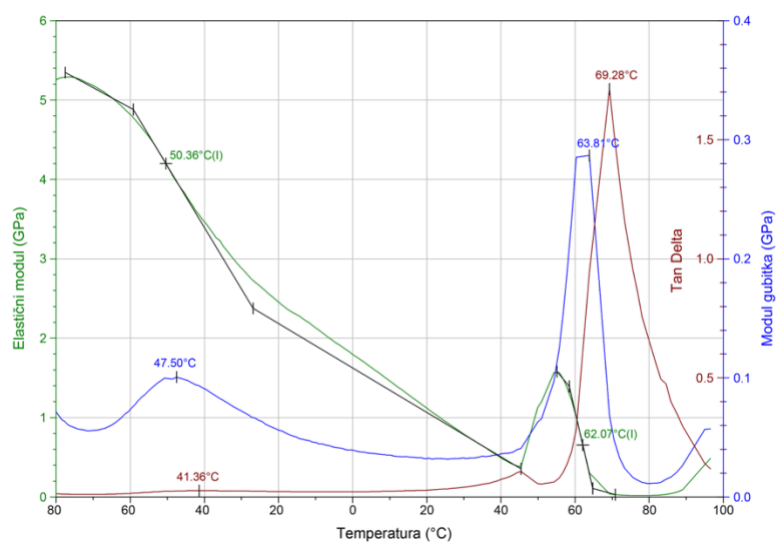
Slika 42 - DMA krivulja PLA/PCL/SiO₂ uzoraka a) 60/40/0, b) 60/40/1, c) 60/40/3



a)

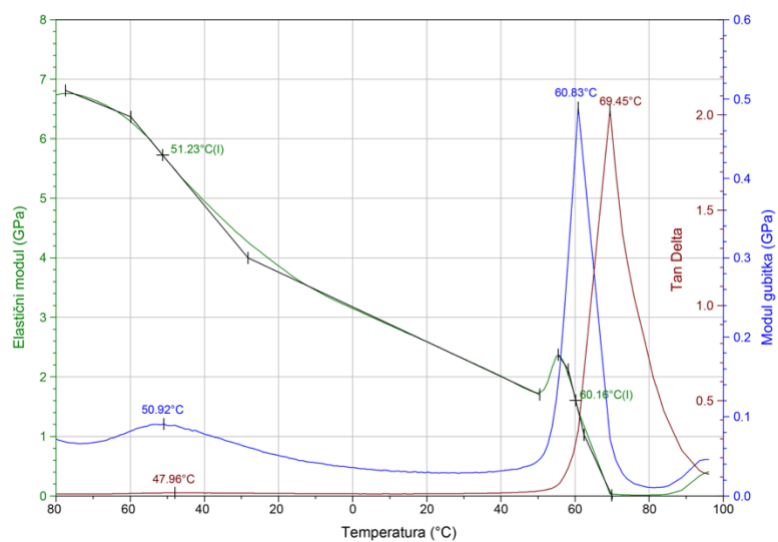


b)

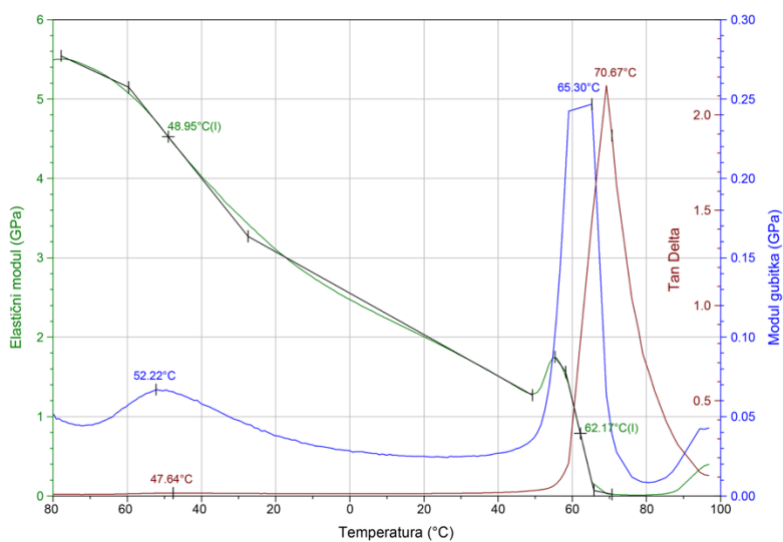


c)

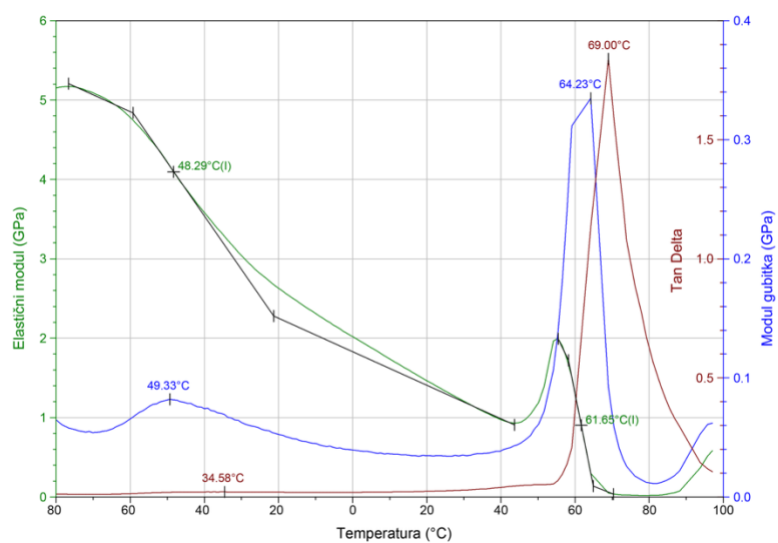
Slika 43 - DMA krivulja PLA/PCL/SiO₂ uzoraka a) 70/30/0, b) 70/30/1, c) 70/30/3



a)

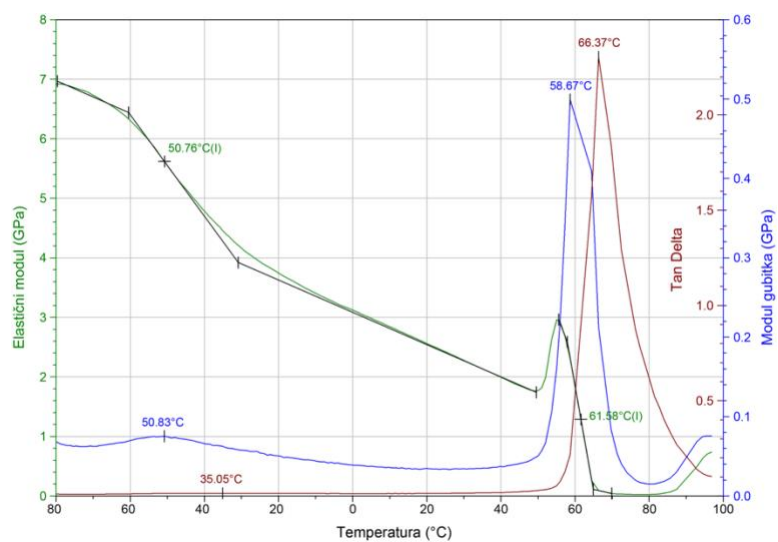


b)

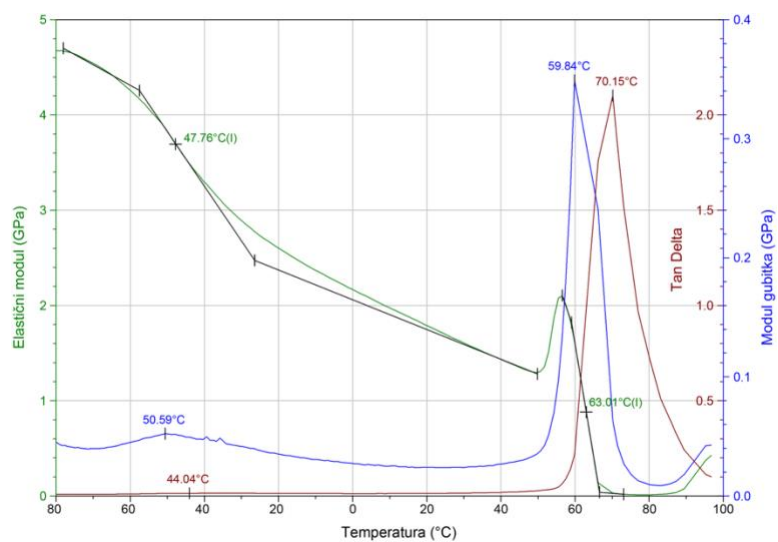


c)

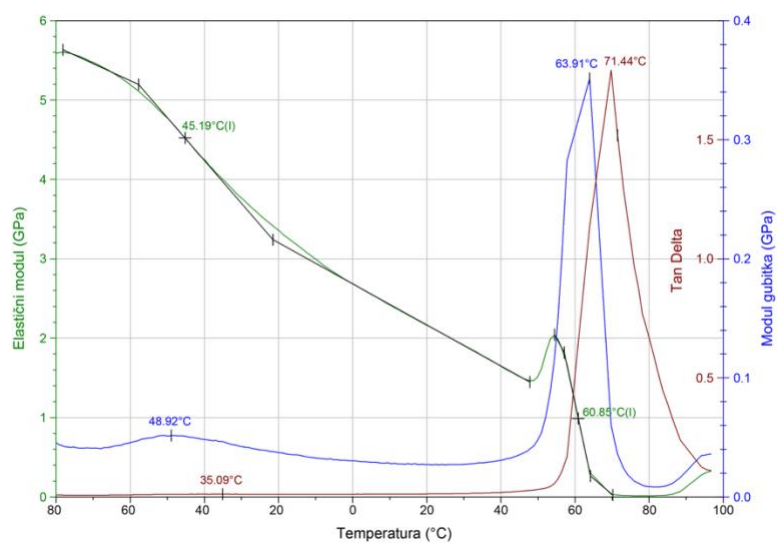
Slika 44 - DMA krivulja PLA/PCL/SiO₂ uzoraka: a) 80/20/0, b) 80/20/1, c) 80/20/3



a)

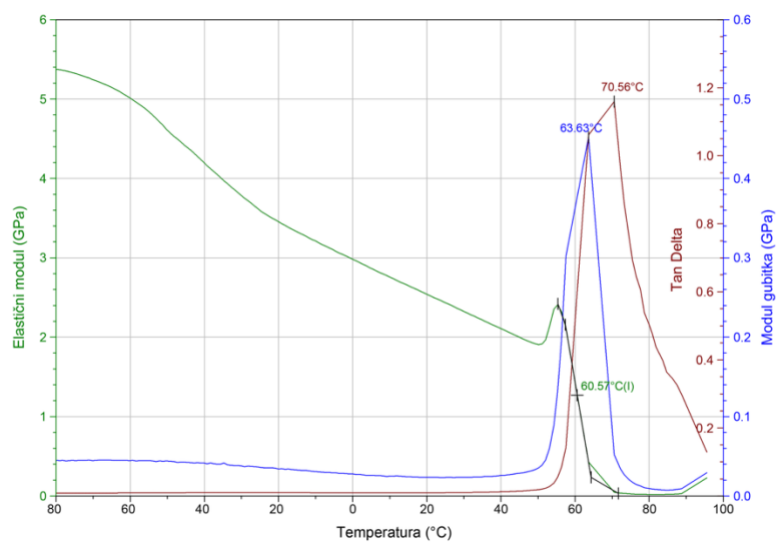


b)

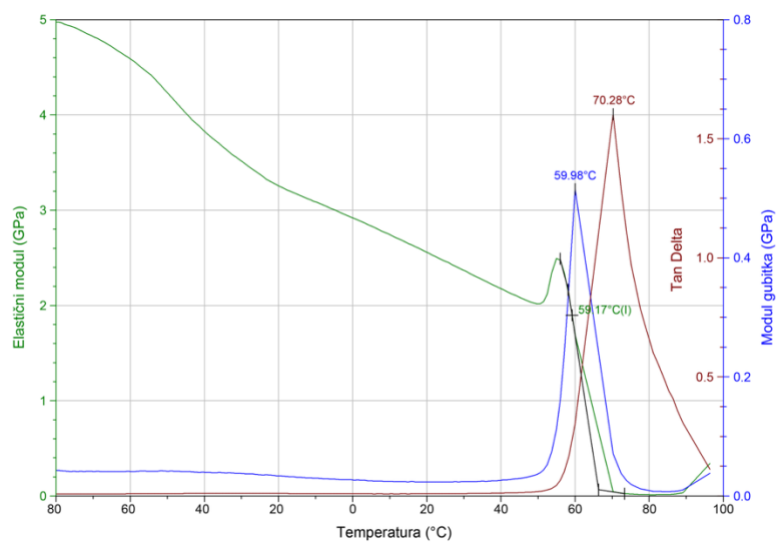


c)

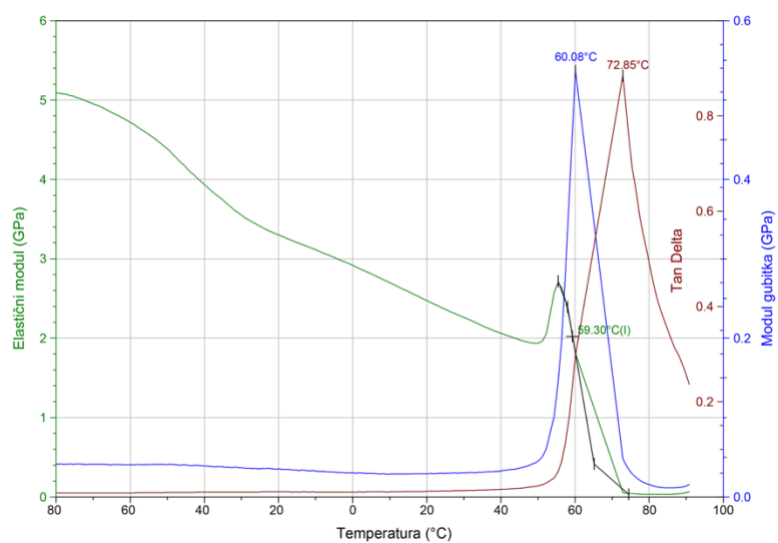
Slika 45 - DMA krivulja PLA/PCL/SiO₂ uzoraka: a) 90/10/0, b) 90/10/1, c) 90/10/3



a)



b)

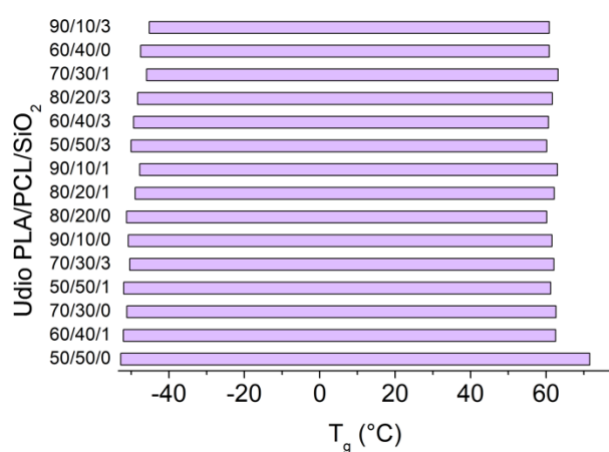


c)

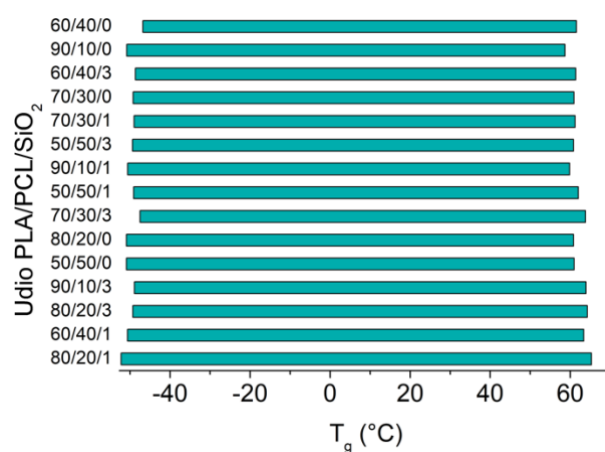
Slika 46 - DMA krivulja PLA/PCL/SiO₂ uzoraka: a) 100/0/0, b) 100/0/1, c) 100/0/3

Tablica 20 - Rezultati DMA analize

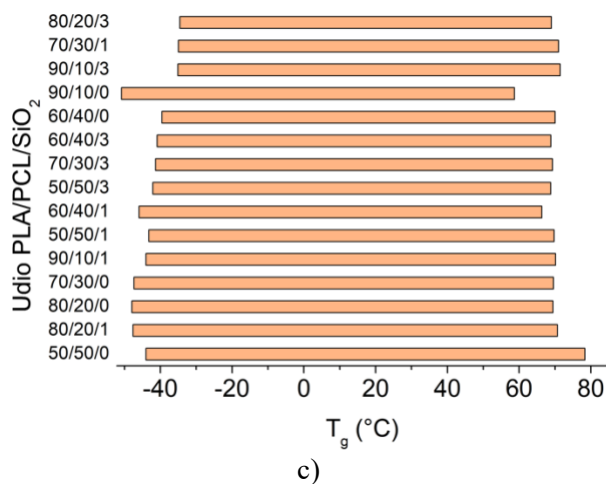
Udio PLA/PCL (%)	Udio SiO ₂ (%)	E'(-80°C) (GPa)	E'(20°C) (GPa)	T _g iz E' (°C)		T _g iz E'' (°C)		T _g iz tg δ (°C)	
				PCL	PLA	PCL	PLA	PCL	PLA
50/50	0	5.016	1.009	-52.77	71.59	-50.91	60.98	-44.03	78.34
	1	5.698	1.250	-52.01	61.22	-49.13	62.02	-43.23	69.73
	3	5.217	1.032	-50.06	60.18	-49.39	60.80	-42.11	68.78
60/40	0	4.963	0.9030	-47.49	60.83	-46.79	61.52	-39.55	70.00
	1	4.642	1.155	-52.05	62.53	-50.65	63.36	-45.95	66.29
	3	6.010	2.724	-49.37	60.63	-48.67	61.35	-40.90	68.87
70/30	0	4.905	1.312	-51.15	62.61	-49.23	60.93	-47.38	69.57
	1	3.869	0.8011	-45.92	63.16	-48.99	61.19	-34.97	71.00
	3	5.251	1.119	-50.36	62.07	-47.50	63.81	-41.36	69.28
80/20	0	6.736	2.589	-51.23	60.16	-50.92	60.83	-47.96	69.45
	1	5.490	2.007	-48.95	62.17	-52.22	65.30	-47.64	70.67
	3	5.151	1.465	-48.29	61.65	-49.33	64.23	-34.58	69.00
90/10	0	6.920	2.561	-50.76	61.58	-50.83	58.67	-50.83	58.67
	1	4.672	1.788	-47.76	63.01	-50.59	59.84	-44.04	70.15
	3	5.589	2.164	-45.19	60.85	-48.92	63.91	-35.09	71.44
100/0	0	5.374	2.541		60.57		63.63		70.56
	1	4.976	2.558		59.17		59.98		70.28
	3	5.086	2.476		59.30		60.08		72.85



a)



b)



Slika 47 – Prikaz razlika u temperaturi staklastog prijelaza između PLA-a i PCL-a dobivenih iz: a) pregiba krivulje elastičnog modula (E'), b) vrha krivulje modula gubitka (E''), c) vrhu krivulje tangens delta ($\tan \Delta$)

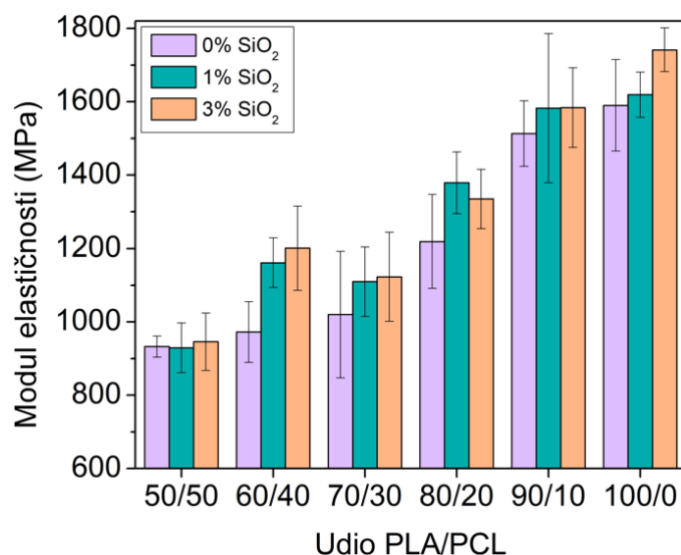
Slika 47.a prikazuje razlike između temperature staklastog prijelaza PLA-a i PCL-a dobivene iz pregiba krivulje elastičnog modula (E') za svaki od uzoraka koji sadrži i PLA i PCL. Iz grafa je vidljivo da je najmanja razlika u temperaturi staklastog prijelaza postignuta pri uzorku PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3, nakon toga slijede uzorci PLA/PCL 60/40, PLA/PCL 70/30/1 i PLA/PCL/SiO₂ 80/30/3. Najmanja razlika u temperaturi staklastog prijelaza, između PLA-a i PCL-a, dobivenoj iz vrha krivulje modula gubitka (E'') (slika 47.b) zabilježena je pri uzorku PLA/PCL 60/40, nakon njega slijede uzorci PLA/PCL 90/10, PLA/PCL/SiO₂ 60/40/3 i PLA/PCL 70/30. U ovom slučaju uzorak PLA/PCL 70/30/1 se nalazi tek na 5. mjestu, a preostala dva uzorka koji su bili pri vrhu na grafu a) (PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 i PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3) sada su pri dnu. Na slici 47.c moguće je vidjeti razlike u temperaturi staklastog prijelaza PLA-a i PCL-a dobivenih iz vrha krivulje $\tan \Delta$. Najmanja razlika između te dvije temperature postignuta je za uzorak PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3, a nakon toga slijede uzorci PLA/PCL 70/30/1, PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3 i PLA/PCL 90/10, a na petom mjestu je i PLA/PCL 60/40. Uzimajući u obzir sve tri krivulje iz kojih je određena temperatura staklastog prijelaza, uzorci kod kojih je najčešće zabilježena najmanja razlika u temperaturi staklastog prijelaza jesu PLA/PCL 60/40, PLA/PCL 70/30/1, PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 i PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3. Ono što je specifično za njih jest to da je u morfologiji prva dva uzorka došlo do pojave sferulita, a u morfologiji druga dva uzorka javlja se „sea island“ morfologija gdje je dodatkom nanočestica SiO₂ u iznosu od 3% došlo do nestanka sfernih čestica PCL-a, odnosno one su se vrlo vjerojatno, zbog djelovanja kompatibilizatora, pomiješale s PLA-om. Zbližavanje temperature staklastog prijelaza kod ovih uzoraka može biti znak njihove djelomične mješljivosti.

4.1.8. Rezultati rasteznog ispitivanja

Rastezno ispitivanje provedeno je kako bi se odredila osnovna mehanička svojstva uzoraka. Ova metoda se temelji na djelovanju jednoosne sile istezanja na standardizirane epruvete, pri čemu se snima krivulja naprezanje–istezanje. Iz dobivenih krivulja moguće je odrediti ključne parametre koji opisuju mehanička svojstva uzoraka, a to su: modul elastičnosti (E), prekidna čvrstoća (σ), prekidno istezanje (ϵ_b) te rad potreban da bi došlo do puknuća epruvete (W), a koji je povezan s ukupnom žilavošću materijala. Rastezna ispitivanja važna su jer omogućuju procjenu krutosti, čvrstoće i duktilnosti uzoraka, a samim time i uvid u međudjelovanje komponenata u mješavinama polimera. U ovom istraživanju posebna je pažnja bila usmjerena na utvrđivanje utjecaja udjela PCL-a te dodatka nanočestica SiO_2 na mehanička svojstva PLA/PCL mješavina.

Rastezno ispitivanje provedeno je na mehaničkoj kidalici, a iz dobivenih krivulja naprezanja–istezanja određeni su: modul elastičnosti, prekidna čvrstoća, prekidno istezanje i rad loma. Rezultati su prikazani na slikama 48-51 i u tablici 21.

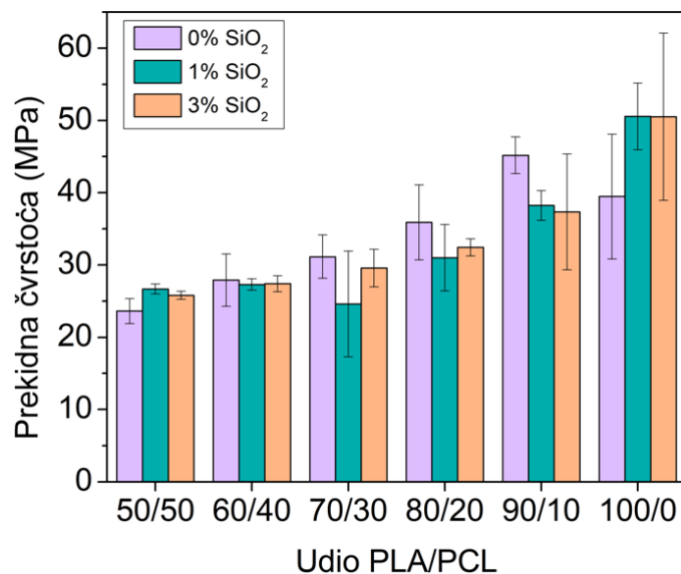
Modul elastičnosti (slika 48 i tablica 21) za uzorak PLA/PCL 50/50 iznosi 932.4 MPa, a kako se smanjuje udio PCL-a u mješavini dolazi do porasta modula elastičnosti. Takvo ponašanje je specifično za mješavinu krstog polimera poput PLA-a i žilavog polimera kao što je PCL [186]. Također, dodatak nanočestica SiO_2 doprinosi porastu modula elastičnosti kod svih uzoraka osim kod uzorka PLA/PCL/ SiO_2 50/50/1 gdje je došlo do blagog pada modula elastičnosti u odnosu na uzorak s istim omjerom PLA-a i PCL-a bez dodatka nanočestica. Najveća vrijednost modula elastičnosti zabilježena je kod uzorka PLA/ SiO_2 100/3 te iznosi 1741.6 MPa. Do povećanja elastičnog modula dodatkom nanočestica vjerojatno dolazi zbog efekta ojačavanja što dovodi do kvalitativnog unaprjeđenja čvrstoće i krutosti uzoraka.



Slika 48 - Modul elastičnosti PLA/PCL/SiO₂ uzoraka

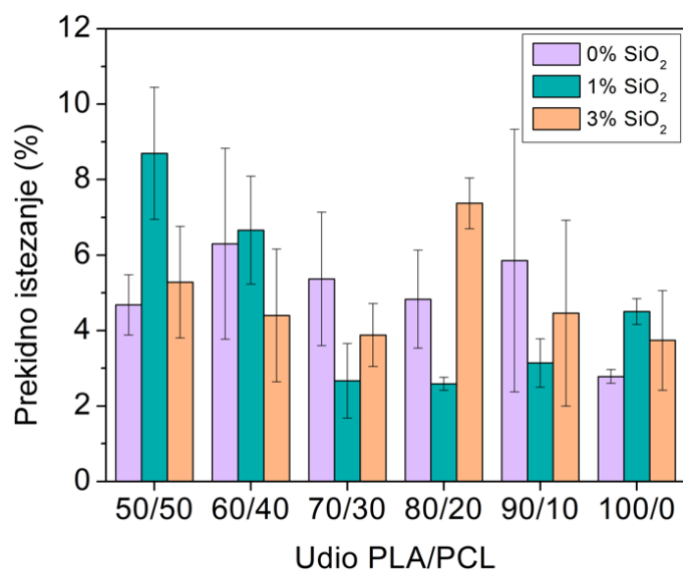
Iz rezultata prekidne čvrstoće (slika 49 i tablica 21) vidljivo je da smanjenjem udjela PCL-a u mješavini dolazi do porasta prekidne čvrstoće, a dodatkom nanočestica SiO₂ dolazi do njenog smanjenja. Razlog smanjenja mogu biti slabo odgovarajuća adhezijska svojstva između komponenti u mješavini što u konačnici rezultira slabom međufaznom interakcijom. Izuzetak su uzorci s 50% udjela PLA-a i PCL-a u mješavini te čisti PLA gdje je dodatak nanočestica doveo do povećanja vrijednosti prekidne čvrstoće.

Također, može se primijetiti da rezultati prekidne čvrstoće uglavnom prate rezultate modula elastičnosti te kako se povećava jedan parametar tako dolazi i do povećanja drugog i obratno. Ovakvi rezultati su bili očekivani zbog dobrih elastičnih svojstava PCL-a koja omogućuju uzorcima s većim udjelom PCL-a u mješavini ujedno i veću deformaciju bez da dođe do loma uzorka [57, 187, 188].



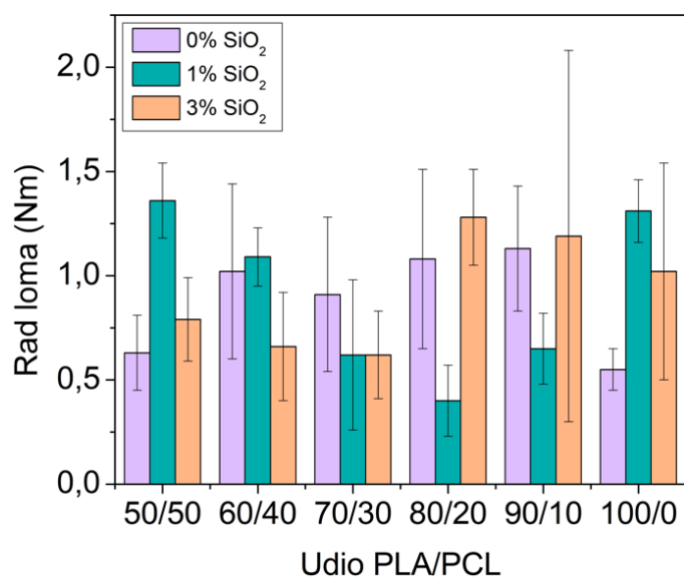
Slika 49 – Rastezna prekidna čvrstoća PLA/PCL/SiO₂ uzoraka

Vrijednosti prekidnog istezanja (slika 50) kod svih uzoraka su niske, vjerojatno zbog velikog amornog udjela u PLA-u te zbog nemješljivosti dvaju polimera, što ukazuje na nužnost korištenja nanočestica kao potencijalnog kompatibilizatora [189]. Kod uzoraka bez dodatka nanočestica vidljivo je da dodatak PCL-a u mješavini povećava prekidno istezanje. Kod uzoraka s dodatkom nanočestica u iznosu od 1% prvo dolazi do pada prekidnog istezanja dodavanjem PCL-a u mješavinu u iznosu od 10, 20 i 30% u odnosu na uzorak PLA/SiO₂ 100/1. Dodavanjem PCL-a u iznosu od 40 i 60% dolazi do porasta prekidnog istezanja u odnosu na uzorak PLA/SiO₂ 100/1. U uzorcima s dodatkom nanočestica u iznosu od 3% došlo je do porasta prekidnog istezanja s povećanjem PCL-a u mješavini u odnosu na uzorak PLA/SiO₂ 100/3, s time da je maksimum postignut pri uzorku PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3.



Slika 50 – Rastežno prekidno istezanje PLA/PCL/SiO₂ uzoraka

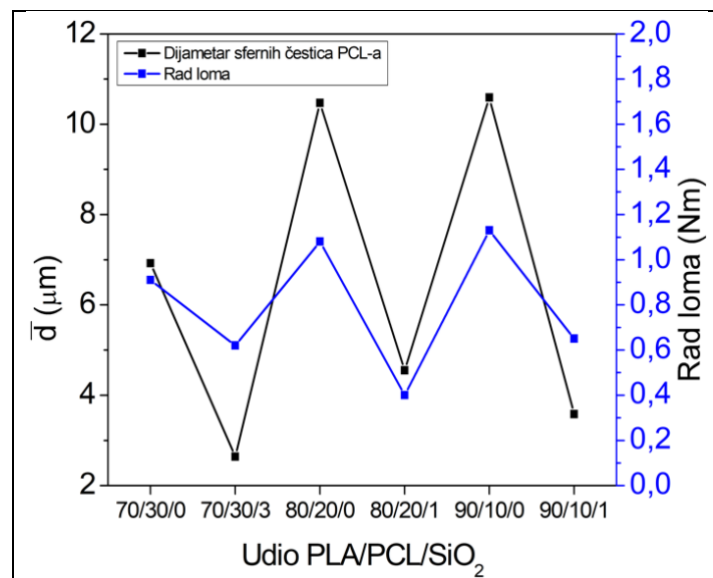
Rezultati prekidnog istezanja i rada loma se također mijenjaju ovisno jedan o drugome, odnosno što je veće prekidno istezanje, veći je i rad koji je potreban da bi došlo do loma uzorka. Rad loma se definira i kao žilavost materijala pa se iz rezultata rada loma (slika 51) može primijetiti da kod uzoraka bez dodatka nanočestica dodatak PCL-a povećava žilavost mješavine u odnosu na uzorak bez dodatka PCL-a. Manji udio PCL-a u mješavini ima bolji utjecaj na žilavost pa je tako maksimalna vrijednost žilavosti, za uzorke bez dodatka nanočestica, postignuta pri uzorku PLA/PCL 90/10, a najmanja pri uzorku PLA/PCL 50/50. Dodatak nanočestica u vrijednosti od 1% povećava žilavost uzoraka PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1 i PLA/PCL/SiO₂ 60/40/1 i PLA/SiO₂ 100/1, a dok kod preostalih uzoraka dolazi do pada žilavosti u odnosu na uzorke bez dodatka nanočestica. Dodatak nanočestica u iznosu od 3% povećava žilavost u odnosu na uzorke bez dodatka nanočestica za uzorke PLA/PCL/SiO₂ 50/50/3, PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3, PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 te PLA/SiO₂ 100/3. Od svih uzoraka najveću žilavost ima uzorak PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1, a najmanja žilavost zabilježena je kod uzorka PLA/PCL/SiO₂ 80/20/1.



Slika 51 - Prikaz rezultata rada loma PLA/PCL/SiO₂ uzoraka

Tablica 21 - Rezultati krivulje naprezanja - istezanja (modul elastičnosti (E), prekidna čvrstoća (σ), prekidno istezanje (ϵ_b) i rad loma (W))

Udio PLA/PCL (%)	Udio SiO ₂ (%)	E (MPa)	SD	σ (MPa)	SD	ϵ_b (%)	SD	W (Nm)	SD
50/50	0	932.4	28.5	23.6	1.7	4.68	0.80	0.63	0.18
	1	929.1	68.1	26.7	0.7	8.70	1.75	1.36	0.18
	3	945.6	78.5	25.8	0.6	5.28	1.48	0.79	0.20
60/40	0	972.2	82.8	27.9	3.6	6.30	2.53	1.02	0.42
	1	1161.1	67.6	27.3	0.8	6.66	1.43	1.09	0.14
	3	1200.7	114.7	27.4	1.1	4.40	1.76	0.66	0.26
70/30	0	1019.9	172.5	31.2	3.0	5.37	1.77	0.91	0.37
	1	1109.5	94.9	24.6	7.3	2.67	0.99	0.62	0.36
	3	1122.7	121.9	29.6	2.6	3.88	0.83	0.62	0.21
80/20	0	1219.3	128.4	35.9	5.2	4.83	1.30	1.08	0.43
	1	1379.5	84.3	31.0	4.6	2.59	0.17	0.40	0.17
	3	1335.1	80.7	32.4	1.2	7.37	0.67	1.28	0.23
90/10	0	1513.2	89.3	45.2	2.5	5.85	3.48	1.13	0.30
	1	1583.0	203.2	38.2	2.1	3.14	0.64	0.65	0.17
	3	1584.2	108.6	37.4	8.0	4.46	2.46	1.19	0.89
100/0	0	1590.4	125.1	39.5	2.9	2.78	0.18	0.55	0.10
	1	1619.2	61.7	50.5	4.6	4.50	0.34	1.31	0.15
	3	1741.6	59.7	50.5	11.6	3.74	1.32	1.02	0.52

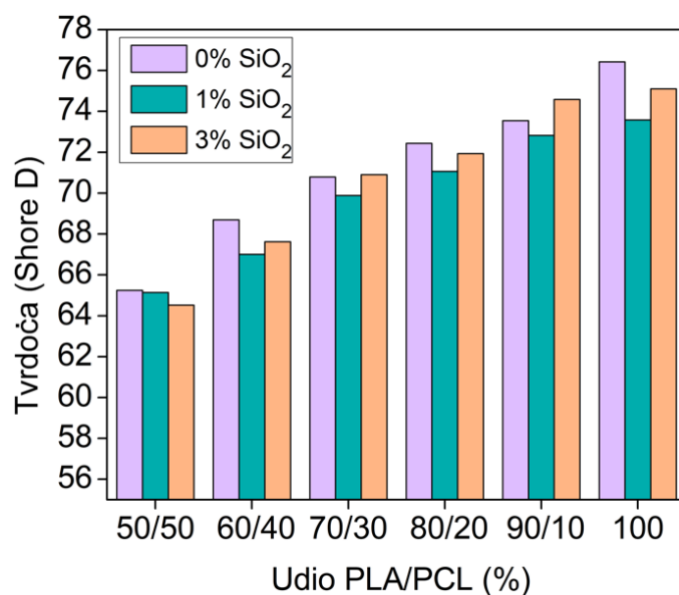


Slika 52 - Prikaz ovisnosti dijametra sfernih čestica PCL-a i rada loma

Kod uzoraka koji tvore „sea-island“ morfologiju vidljiva je korelacija između promjene veličine sfernih čestica i promjene žilavosti uzorka (slika 52). Za PLA-a niske kristalnosti (do 10%), kao što je slučaj kod ovih uzoraka, specifično je da veći dijametar sfernih čestica PCL-a dovodi do povećanja žilavosti uzorka [190, 191]. Dodatkom nanočestica dolazi do smanjenja sfernih čestica PCL-a, a time i do smanjenja žilavosti uzorka.

4.1.9. Rezultati mjerenja tvrdoće uzoraka

Tvrdoća uzoraka mjerena je prema Shore D skali, a rezultati su prikazani na slici 53. Najveću tvrdoću ima uzorak PLA/PCL 100/0, dok je najmanja tvrdoća zabilježena kod uzorka PLA/PCL/SiO₂ 50/50/3. Smanjenjem udjela PCL-a u smjesi dolazi do povećanja tvrdoće, neovisno o udjelu SiO₂ u smjesi, a što je u skladu s očekivanjima jer PLA ima veću tvrdoću od PCL-a. Uzorci s 1% SiO₂ imaju manju tvrdoću od uzoraka bez dodatka SiO₂ i uzoraka s 3% SiO₂. Iznimka je PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1. Najveća tvrdoća zabilježena je kod uzoraka koji nemaju dodatak nanočestica SiO₂, a iznimka su PLA/PCL 70/30 i PLA/PCL 90/10 gdje najveću tvrdoću imaju uzorci s 3% SiO₂. Ovakvi rezultati ukazuju na pojavu efekta ojačavanja mješavine od strane nanočestica SiO₂ gdje dolazi do povećane molekularne interakcije između PLA-a i PCL-a, a za posljedicu ima povećanje tvrdoće mješavina [160].



Slika 53 - Rezultati mjerenja tvrdoće uzoraka prema Shore D skali

Iz rezultata je vidljivo da na promjenu tvrdoće veći utjecaj od dodataka SiO₂ ima povećanje udjela PLA-a u smjesi. Takvi rezultati su bili očekivani s obzirom na to da dodatak PCL-a u mješavini poboljšava žilavost mješavine, a što je dokazano i u radovima drugih autora [110, 176, 182, 192–194]. Uzimajući u obzir činjenicu da bi se ovi materijali trebali koristiti u reljefnom tisku gdje do otiska dolazi na principu utiskivanja odnosno pritiska tiskovne forme na tiskovnu podlogu, prevelika tvrdoća uzorka može predstavljati problem jer bi moglo doći do pucanja takvog materijala tijekom prijenosa motiva na tiskovnu podlogu.

4.1.10. Usporedba odabranih mješavina i POM-a

U tablici 22 su prikazana toplinska i mehanička svojstva odabranih PLA/PCL/SiO₂ uzoraka koji su pokazali najbolja svojstva (80/20/3 i 90/10/3) te njihova usporedba s polioksimetilenom (POM) kao referentnim materijalom. DSC rezultati potvrđuju dvofaznu prirodu mješavina, PCL fazu koja se tali pri 55–56 °C te PLA fazu kod koje do taljenja dolazi pri 171 °C. Sličnu temperature taljenja ima i POM, ali pokazuje visoku kristalnost (60–80 %), dok ispitane mješavine imaju nižu kristalnost ($X_c \approx 3\text{--}12\%$), što upućuje na manju sposobnost očuvanja krutosti pri povišenim temperaturama.

S obzirom na radne uvjete procesa otiskivanja folijom (oko 130 °C), taljenje PLA faze nije očekivano, dok je PCL pri toj temperaturi u rastaljenom stanju. Stoga ograničenje primjene PLA/PCL mješavina pri otiskivanju folijom ne proizlazi iz toplinske razgradnje, već

prvenstveno iz gubitka dimenzijske stabilnosti uzrokovane prisutnošću rastaljene PCL faze i općenito nižom kristalnošću sustava u odnosu na POM.

Mehanička svojstva dodatno ukazuju na razliku između ispitivanih mješavina i POM-a. Vrijednosti mehaničkih svojstava za polioksimetilen odnose se na granicu razvlačenja (eng. *yield*) prema ISO 527, jer materijal pokazuje izraženo duktilno ponašanje te se u tehničkim primjenama dimenzijska stabilnost određuje početkom plastične deformacije, a ne lomom. Modul elastičnosti, prekidna čvrstoća i prekidno istezanje ispitivanih mješavina niži su od vrijednosti tipičnih za POM, no dodatak PCL-a i nanočestica SiO₂ omogućuje poboljšanje mehaničkih svojstava mješavina. Uvođenjem PCL-a povećavaju se prekidno istezanje i rad loma u odnosu na čisti PLA, odnosno poboljšava se otpornost na lom, dok nanočestice SiO₂ doprinose povećanju krutosti mješavina što je značajno za funkcionalnu primjenu materijala. Vrijednosti tvrdoće mješavina PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 i 90/10/3 pokazuju nižu tvrdoću u odnosu na POM što ukazuje na smanjenje krhkosti materijala uz zadržavanje dovoljno krute površine za funkcionalnu primjenu.

Tablica 22 - Usporedba toplinskih i mehaničkih svojstava mješavina PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3, 90/10/3 i POM-a

Svojstvo	PLA/PCL/SiO2 80/20/3		PLA/PCL/SiO2 90/10/3		POM
Toplinska svojstva					
	PLA	PCL	PLA	PCL	
T _g (°C)	-	-68.60	-	-71.16	-85 do -75 [195]
T _m (°C)	171.28	55.02	170.94	56.35	175-195 [195]
X _c (%)	5.32	11.63	6.35	2.94	64-77 [195]
Mehanička svojstva					
E (MPa)	1335.1		1584.2		3000 [196]
σ (MPa)	32.4		37.4		71 [196]
ε _b (%)	7.37		4.46		22 [196]
Tvrdoća (Shore D)	71.93		74.58		85-86 [197]

5. ISPITIVANJE FUNKCIONALNOSTI POLIMERNIH MJEŠAVINA ZA IZRADU TISKOVNIH FORMI

5.1. Karakterizacija tiskovnih formi izrađenih iz polimernih mješavina

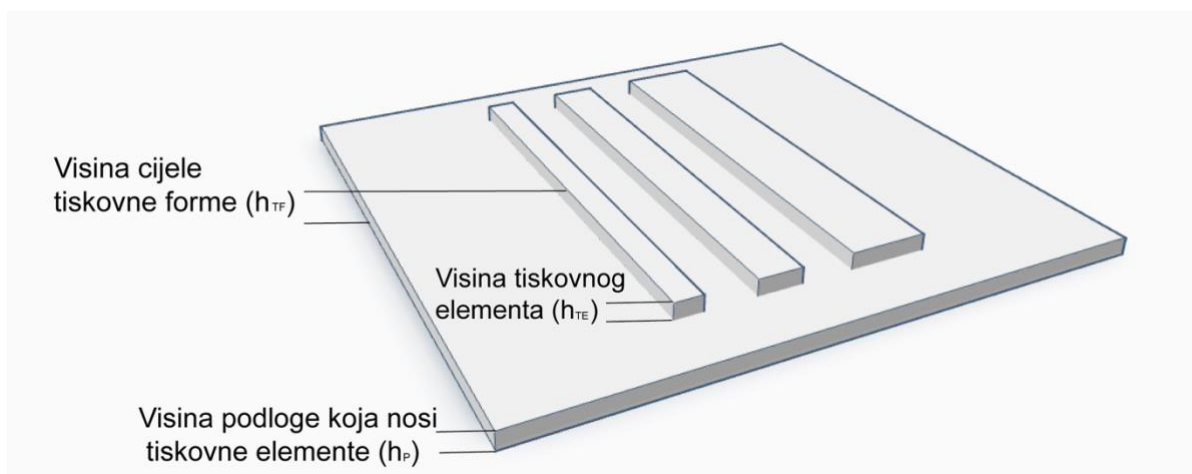
Radi procjene mogućnosti primjene izrađenih polimernih mješavina kao materijala koji će graditi tiskovnu formu za visoki tisak, postupkom laserskog graviranja izrađeni su uzorci tiskovnih formi. Za izradu tiskovnih formi izabran je jednostavan motiv s tri linije, širine 1, 3 i 5 mm i duljine 20 mm (slika 54) koji je u daljnjem istraživanju korišten za mjerenja i analizu funkcionalnih svojstava izrađenih tiskovnih formi. Na tiskovnim formama i motivu koji je reproduciran provedena su mjerenja osnovnih svojstava tiskovnih elemenata i slobodnih površina te je testirana funkcionalnost izrađenih tiskovnih formi. Tiskovne forme su testirane u tehnici reljefnog utiskivanja i tehnici dekorativnog foliotiska.



Slika 54 - Digitalni zapis motiva za reprodukciju (širina linija, s lijeva: 1, 3 i 5 mm)

S obzirom na to da je osnovno svojstvo tiskovnih formi za visoki tisak geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina, prilikom izrade tiskovne forme laserskim graviranjem, graviranjem se uklanja dio materijala s površine tiskovne forme koji predstavlja slobodne površine. Pri tom postupku, tiskovni elementi ostaju u razini materijala koji gradi tiskovnu formu, a slobodne površine su formirane uslijed uklanjanja dijela materijala. Tako izrađena tiskovna forma ima određeni reljef, a tiskovni elementi osim što prenose motiv, imaju i određenu visinu (slika 55). Visina tiskovnih elemenata na tiskovnim formama za visoki tisak predstavlja značajan parametar koji utječe na funkcionalnost izrađene tiskovne forme te se, u specifikacijama proizvođača tiskovnih formi, često navodi pod pojmom „visina reljefa“. Visina reljefa na tiskovnim formama, tj. visina tiskovnih elemenata, može biti različita, od 0,5 do 1 mm, a ovisi o visini cijele tiskovne forme te o njenoj primjeni.

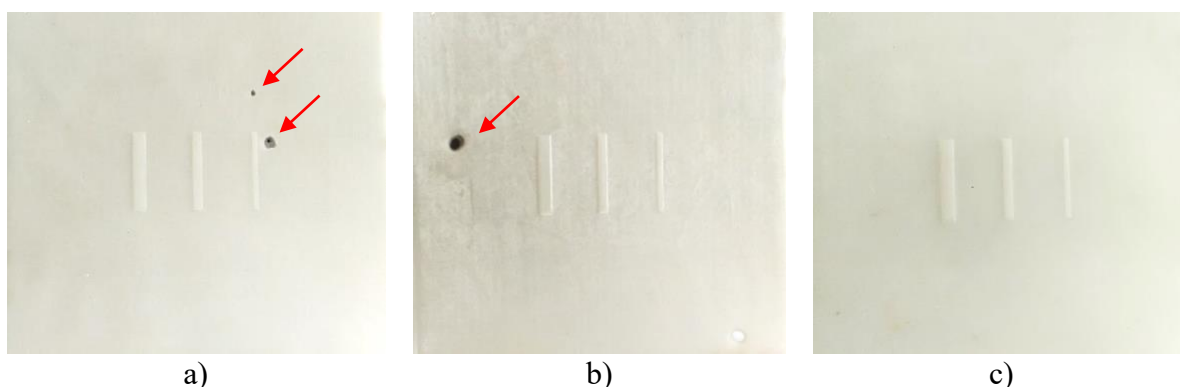
Za graviranje je korišten uređaj Universal Laser Systems PLS6. 150D opremljen s CO₂ laserom ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) i izlaznom snagom od 10 W do 150 W.



Slika 55 - Visina tiskovne forme, tiskovnih elemenata i slobodnih površina

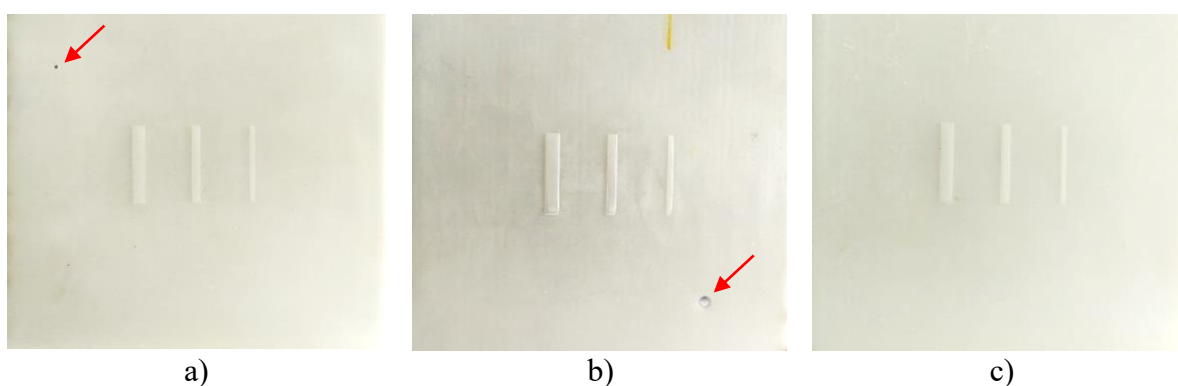
5.1.1. Makroskopske snimke izrađenih tiskovnih formi

Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/PCLSiO₂ 50/50/0, 50/50/1 i 50/50/3 prikazane su na slici 56. Na promatranim uzorcima jasno je vidljiva geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina. Na tiskovnim formama PLA/PCL/SiO₂ 50/50/0 i 50/50/1 mogu se vidjeti određena oštećenja na slobodnim površinama koja su nastala prilikom laserskog graviranja što ukazuje na to da materijali formulirani u ovakvom omjeru nisu pogodni lasersko graviranje. Naime, prilikom laserskog graviranja dolazi do zagrijavanja uzoraka što može utjecati na stabilnost izrađene tiskovne forme i kvalitetu reproduciranog motiva (označeno crvenim strelicama na uzorcima PLA/PCL/SiO₂ 50/50/0 i 50/50/1). Na uzorku PLA/PCL/SiO₂ 50/50/3 nema vidljivih oštećenja, što bi moglo ukazati da takva tiskovna ima značajan potencijal za izradu tiskovne forme za visoki tisak.



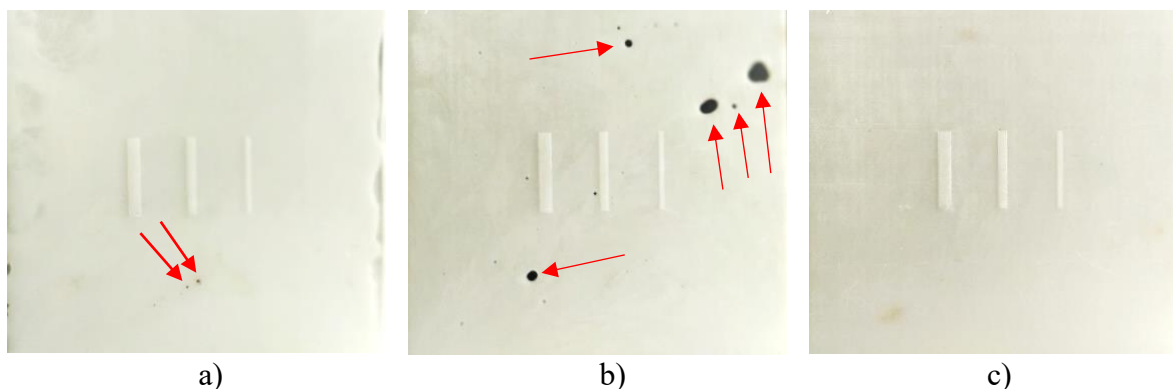
Slika 56 - Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/PCL/SiO₂: a) 50/50/0, b) 50/50/1 i c) 50/50/3

Tiskovne forme izrađene od uzoraka PLA/PCL/SiO₂ 60/40/0, 60/40/1 i 60/40/3 prikazane su na slici 57. Na sve tri tiskovne forme jasno je vidljiva geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina. Kao i na prethodnim uzorcima (PLA/PCL/SiO₂ 50/50/0 i 50/50/1), na tiskovnim formama u sastavu PLA/PCL/SiO₂ 60/40/0 i 60/40/1 mogu se vidjeti određena oštećenja na slobodnim površinama koja su nastala prilikom laserskog graviranja (označeno crvenim strelicama na uzorcima PLA/PCL/SiO₂ 60/40/0 i 60/40/1). Takvi rezultati ukazuju na činjenicu da materijali formulirani u ovakvom omjeru nisu pogodni za graviranje jer, uslijed zagrijavanja materijala može doći smanjenje stabilnosti tiskovne forme, te do smanjenja kvalitete otiska. Tiskovna forma PLA/PCL/SiO₂ 60/40/3 nema oštećenja pa ima najveći potencijal između ova tri uzorka za izradu tiskovne forme za visoki tisak.



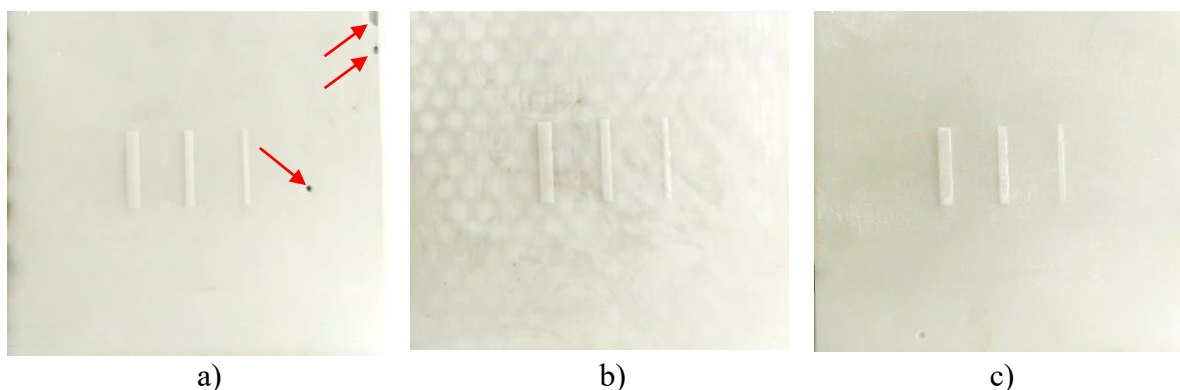
Slika 57 - Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/PCL/SiO₂: a) 60/40/0, b) 60/40/1 i c) 60/40/3

Na slici 58 prikazane su tiskovne forme izrađene iz polimernih mješavina PLA/PCL/SiO₂ 70/30/0, 70/30/1, 70/30/3. Kod svih uzoraka je jasno definirana geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina. Na slikama 58.a i 58.b se mogu vidjeti nepravilnosti i oštećenja na slobodnim površinama, nastala prilikom laserskog graviranja polimernih mješavina PLA/PCL/SiO₂ 70/30/0 i 70/30/1 (označeno crvenim strelicama). Ovakve promjene na materijalu ukazuju na njihovu toplinsku nestabilnost. Može se reći da polimerni materijal u sastavu PLA/PCL/SiO₂ 70/30/3 (uzorak s dodatkom nanočestica u iznosu od 3%) ima potencijal za izradu tiskovne forme za visoki tisak.



Slika 58 - Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/PCL/SiO₂: a) 70/30/0, b) 70/30/1 i c) 70/30/3

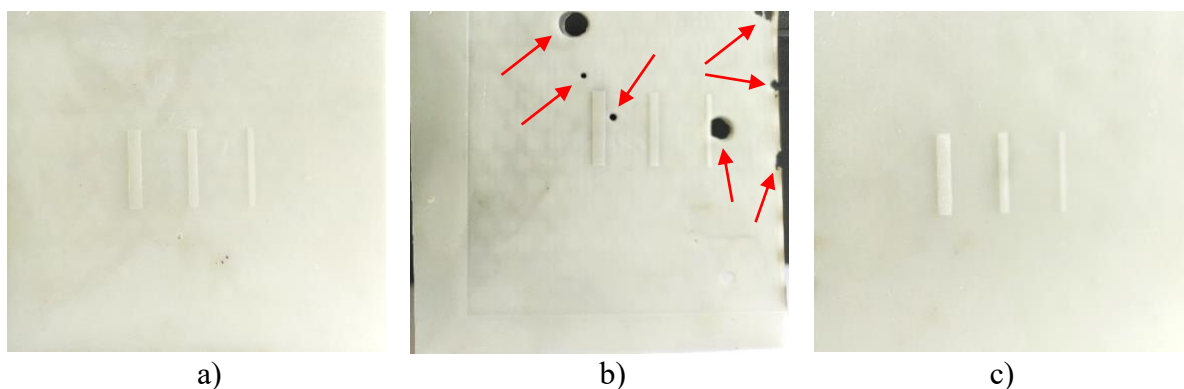
Na slici 59 prikazane su tiskovne forme dobivene iz polimernih mješavina PLA/PCL/SiO₂ 80/20/0, 80/20/1 i 80/20/3. Na sva tri uzorka jasno je definirana geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina. Kod tiskovne forme PLA/PCL/SiO₂ 80/20/0 vidljiva su oštećenja na do kojih je došlo prilikom laserskog graviranja (označena su crvenim strelicama). Na preostale dvije tiskovne forme, s dodatkom nanočestica (PLA/PCL/SiO₂ 80/20/1 i 80/20/3) nisu uočena nikakva oštećenja što ih čini pogodnima za izradu tiskovnih formi za visoki tisak.



Slika 59 - Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/PCL/SiO₂: a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3

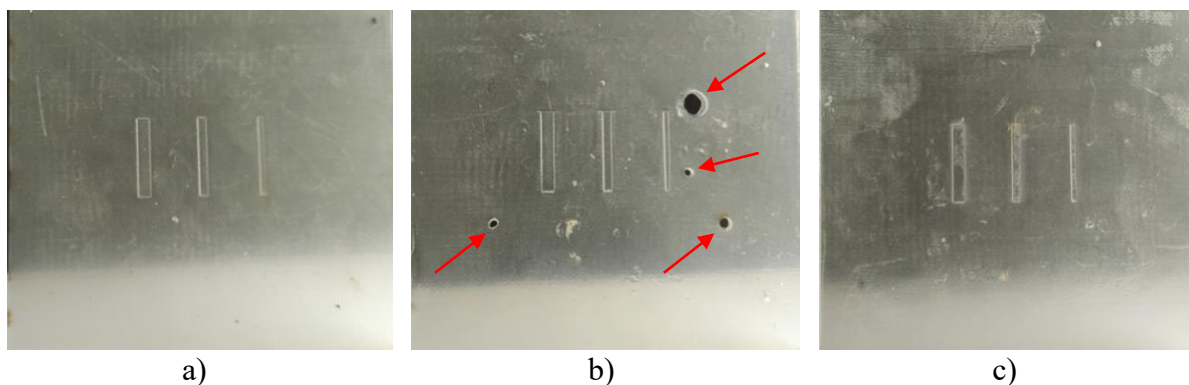
Tiskovne forme izrađene iz polimernih mješavina PLA/PCL/SiO₂ 90/10/0, 90/10/1 i 90/10/3 prikazane su na slici 60. Uzorci u sastavu PLA/PCL/SiO₂ 90/10/0 i 90/10/3 imaju jasno vidljive gravirane linije i tiskovne elemente. Na slici 60.b prikazana je tiskovna forma izrađena u mješavini PLA/PCL/SiO₂ 90/10/1. Razlikuje se od ostalih uzoraka sastava PLA/PCL 90/10 jer ima vidljive nepravilnosti na rubovima uzorka kao i značajna oštećenja na površini. S obzirom na to da se analizom kemijskih, toplinskih i mehaničkih svojstava polimerne mješavine

PLA/PCL/SiO₂ 90/10/1 nisu pojavila nikakva značajna odstupanja u dobivenim vrijednostima u odnosu na mješavine PLA/PCL/SiO₂ 90/10/0 i 90/10/3, čini se da su vidljiva oštećenja nastala kao posljedica pripreme polimerne mješavine za proces prešanja. Pretpostavlja se da je nedovoljna količina mješavine postavljena u kalup za prešanje pločica što je utjecalo na dobivanje nesimetrične i nepravilne pločice, što se najviše vidi na rubovima uzorka (označeno crvenim strelicama). Takva odstupanja od optimalnog formata pločice (buduće tiskovne forme) uzrokovale su deformacije u uzorku i nije ga bilo moguće ispravno gravirati.



Slika 60 - Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/PCL/SiO₂: a) 90/10/0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3

Na slici 61 prikazane su tiskovne forme izrađene iz mješavina PLA/SiO₂ 100/0, 100/1 i 100/3. Na svim polimernim mješavinama jasno je vidljiva geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina. Tiskovna forma 100/1 na sebi ima vidljiva oštećenja nastala laserskim graviranjem što ju čini nepovoljnom za izradu tiskovnih formi. Preostale dvije tiskovne forme, 100/0 i 100/3 nemaju oštećenja što ukazuje na dobar potencijal ovih mješavina za izradu tiskovnih formi za visoki tisak.



Slika 61 - Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/SiO₂: a) 100/0, b) 100/1 i c) 100/3

Na temelju analize osnovnih svojstava izrađenih tiskovnih formi može se zaključiti da su izabrani materijali PLA, PCL s dodatkom nanočestica silike pogodni za izradu tiskovnih formi laserskim graviranjem. S obzirom na to da na formiranje reljefa u izradi tiskovnih formi laserskim graviranjem utječu snaga i brzina lasera, kemijska struktura i svojstva polimernog materijala te kontrola zagrijavanja i hlađenja materijala [198], parametri graviranja su bili ujednačeni za sve uzorke. Dobiveni rezultati su pokazali da udio komponenata PLA/PCL 50/50 nije pogodan za lasersko graviranje. Uzrok tome je toplinska nestabilnost PLA/PCL 50/50 mješavine a posljedica je udjela komponente PCL koja ima vrlo nisko talište te se prilikom laserskog graviranja lako topi i deformira, što otežava postizanje preciznog reljefa. U mješavinama s manjim udjelom PCL-a (naročito primjeri PLA/PCL 70/30, 80/20, 90/10) i bez PCL-a (PLA/PCL 100/0) laserskim graviranjem moguće je izraditi tiskovnu formu odgovarajućih svojstava. Razlog tome je veći udio komponente PLA u mješavini od udjela PCL-a i više talište PLA od PCL-a koje iznosi oko 170°C. Očito je da tijekom graviranja mješavina koje sadrže veći udio PLA (PLA/PCL 70/30, 80/20, 90/10, 100/0) dolazi do jednostavnog prijelaza laserske energije u toplinu što omogućava preciznije lokalno taljenje materijala i bolji prijenos motiva u odnosu na mješavine PLA/PCL 50/50 i 60/40. Nadalje, dodatak nanočestica silike također utječe na formiranje reljefa u tiskovnoj formi. Rezultati graviranja su pokazali da dodatak nanočestica utječe na visinu formiranog reljefa na tiskovnoj formi. Razlog tome je pozitivan utjecaj nanočestica na toplinsku stabilnost uzoraka. Naime, rezultati su pokazali da dodatak nanočestica silike pomiče temperature početka i kraja razgradnje uzoraka prema višim vrijednostima što je u ovom slučaju i potvrđeno, s obzirom na to da izrađene tiskovne forme imaju ispravno formirane linije, bez oštećenja i deformacija.

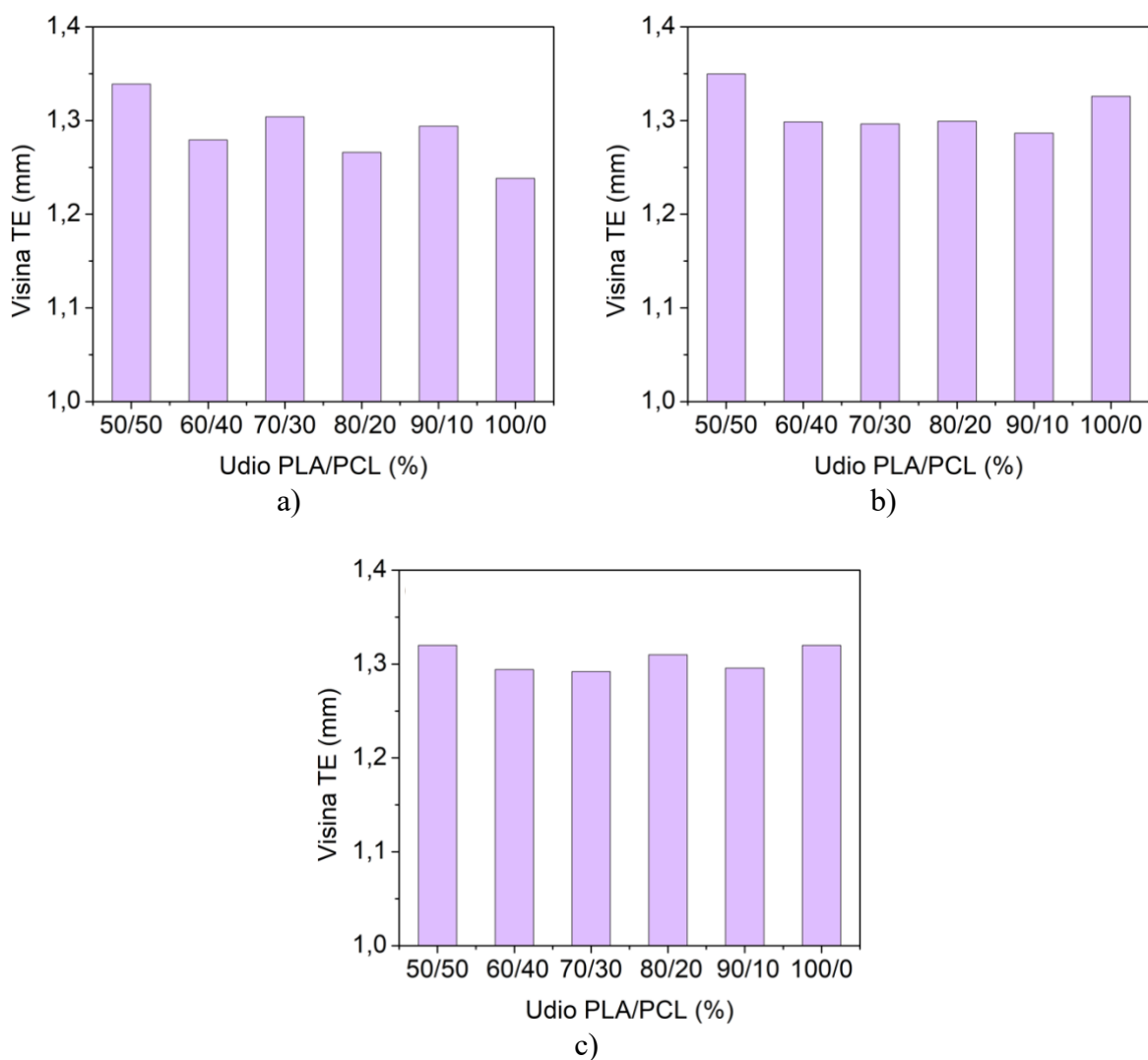
5.1.2. Rezultati mjerenja visine tiskovnih elemenata

Za izračun visine tiskovnih elemenata (h_{TE}) izmjerene su s pomoću mikrometra visina cijele tiskovne forme (h_{TF}) i visina podloge koja nosi tiskovne elemente (h_P), a visina tiskovnih elemenata dobivena je iz izračuna:

$$h_{TE} = h_{TF} - h_P \quad (14)$$

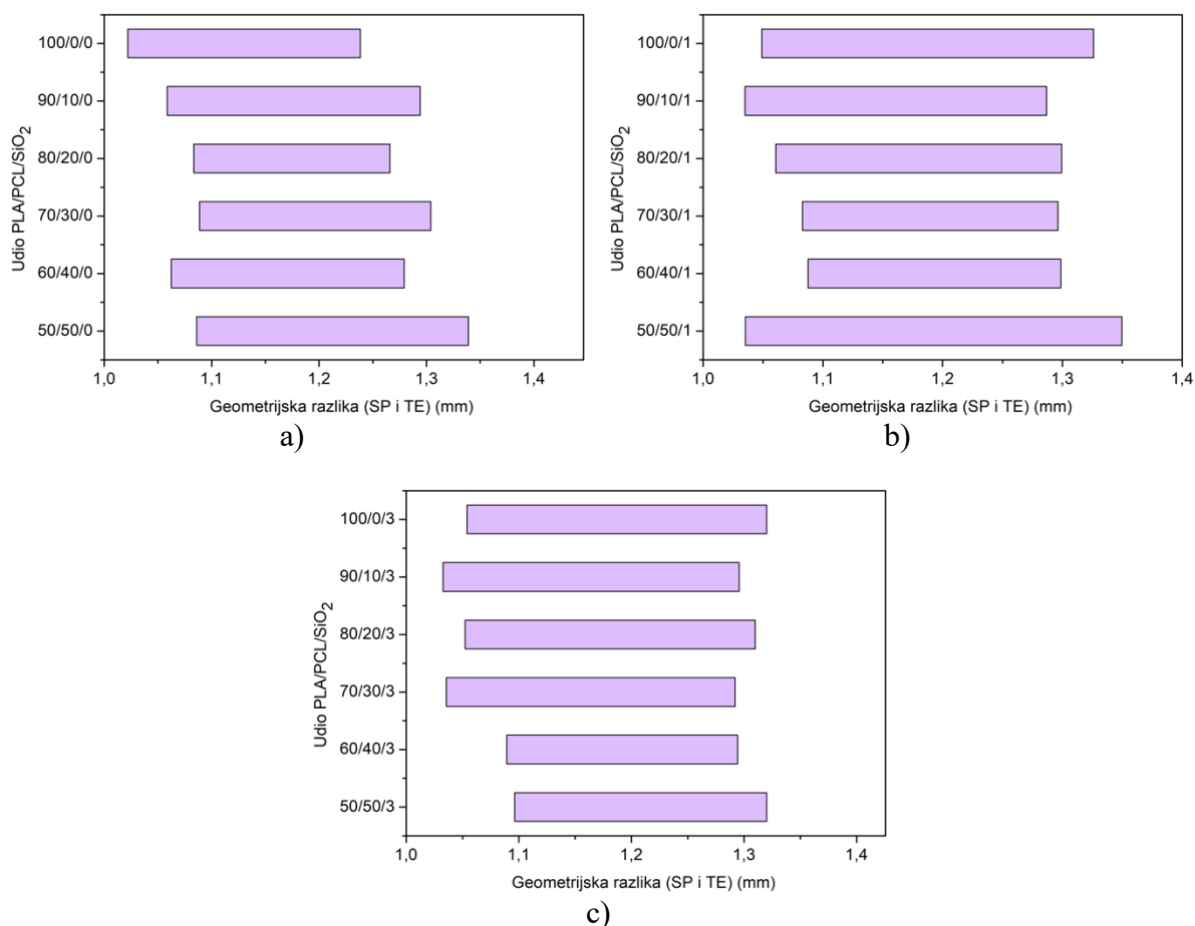
Svaki parametar je mjereno po deset puta, na različitim pozicijama uzoraka tiskovnih formi. Na slici 62 su prikazane srednje vrijednosti mjerenja.

Slika 62 prikazuje rezultate mjerenja visine tiskovnih formi i tiskovnih elemenata. Na slici je vidljivo da ukupna visina uzoraka tiskovnih formi varira između 1.24 do 1.35 mm. S obzirom na to da je visina kalupa koji je korišten za prešanje izrađenih mješavina iznosila 1.4 mm može se primijetiti da je ta procesna faza, faza prešanja polimernih mješavina, uz interakciju komponenata u mješavini, značajno utjecala na formiranje uzoraka tiskovnih formi kao i visine tiskovnih elemenata. Najveća visina uzoraka tiskovnih formi zabilježena je na uzorku PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1 (1.34 mm), a najmanja na uzorku PLA/PCL 100/0 (1.24 mm). Prema izračunu visine tiskovnih elemenata i slici 62 vidljivo je da u mješavinama PLA/PCL smanjenjem udjela PCL-a dolazi do smanjenja visine tiskovnih elemenata, neovisno o udjelu nanočestica (slika 56.a). Može se pretpostaviti da je takav trend posljedica slabe mješljivosti polimernih komponenata, toplinske nekompatibilnosti i fazne separacije, što je u određenoj mjeri izraženo na uzorcima s većim udjelom PCL-a. Jednaka pojava je uočena na SEM snimkama (slike 22-24), a očituje se pojavom sfernih čestica PCL-a unutar kontinuirane PLA faze („sea-island“). Nadalje, prema slici 62 se može vidjeti da dodatak nanočestica relativno utječe na visinu uzoraka. Bez dodatka nanočestica (slika 62.a) visina tiskovnih elemenata je većinom manja u odnosu na uzorke s dodatkom nanočestica (slike 62.b i 62.c). Moguće je da u uzorcima polimernih mješavina dolazi do aglomeracije nanočestica i stvaranja mikropora i praznina u mješavini, što utječe na povećanje volumena mješavine i povećanja visine tiskovnih elemenata. Ako se rezultati mjerenja visine tiskovnih elemenata usporede s rezultatima tvrdoće uzoraka (slika 53), moguće je uočiti da je povećanje tvrdoće u korelaciji sa smanjenjem visine tiskovnih elemenata.



Slika 62 - Rezultati mjerenja visine tiskovnih elemenata (h_{TE}) na PLA/PCL/SiO₂ uzorcima: a) 0% SiO₂, b) 1% SiO₂ i c) 3% SiO₂

U nastavku se nalazi prikaz geometrijskih razlika između slobodnih površina i tiskovnih elemenata na izrađenim uzorcima tiskovnih formi. Najveća geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina (slika 63) zabilježena je kod uzoraka PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1, PLA/SiO₂ 100/1, PLA/SiO₂ 100/3, te kod uzoraka PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 i PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3. Odgovarajuća geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina važna je kako bi se u konačnici mogao dobiti valjani otisak.



Slika 63 - Geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina na PLA/PCL/SiO₂ uzorcima: a) 0% SiO₂, b) 1% SiO₂, i c) 3% SiO₂

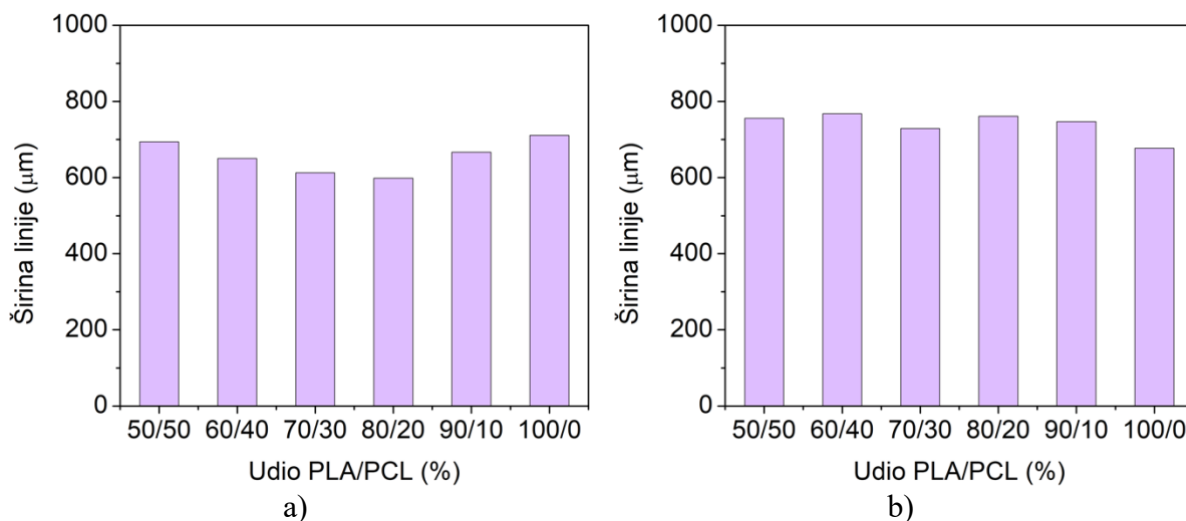
5.1.3. Rezultati mjerenja širine linija na tiskovnim formama

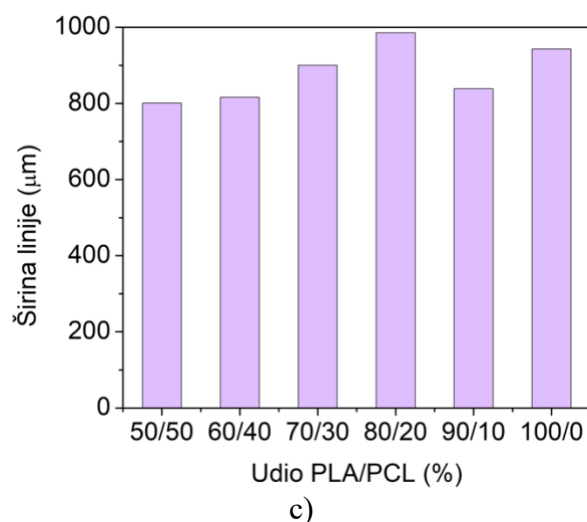
Na slici 64 prikazani su rezultati mjerenja širine linija za nominalnu širinu od 1000 μm . Vrijednosti su dobivene slikovnom analizom mikroskopskih snimaka graviranih uzoraka korištenjem programske podrške uz mikroskop Olympus BX51 System Microscope. Iz dobivenih rezultata moguće je uočiti kako dodatak nanočestica SiO₂ značajno utječe na širinu graviranih linija. Uzorci mješavina PLA/PCL, bez dodatka nanočestica (slika 64.a), općenito imaju najmanju vrijednost širine linija i najveće odstupanje od nominalne vrijednosti. Najmanje vrijednosti širina linija izmjerene su na uzorku PLA/PCL 80/20 (598.56 μm) i na uzorku s čistim PLA-om gdje najmanju širinu ima uzorak PLA/SiO₂ 100/1 (677.25 μm). Uzorci tiskovnih formi u mješavinama s dodatkom nanočestica (slika 64.c) imaju najveću vrijednost u svim omjerima PLA/PCL i najmanje odstupaju od nominalne vrijednosti. Najveća vrijednost linije dobivena je kod uzorka PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 i iznosi 985.56 μm . Ovakvi rezultati potvrđuju rezultate toplinskih ispitivanja (tablica 18) gdje je vidljivo da dodatak nanočestica utječe na toplinsku

stabilnost uzoraka. Naime, rezultati su pokazali da dodatak nanočestica SiO_2 pomiče temperature početka i kraja razgradnje prema višim vrijednostima. Kao što je navedeno, razlog tome može biti različit. Npr. energija aktivacije se u prisustvu nanočestica pomiče prema višim vrijednostima, moguća je interakcija nanočestica s hlapljivim tvarima što odgađa njihovu difuziju iz otopljene mješavine polimera ili silika može djelovati kao nukleacijsko središte, potičući kristalizaciju PLA i PCL što ujedno znači i višu toplinsku stabilnost [179].

Iz ovih se rezultata može vidjeti u kojoj mjeri je toplinska stabilnost značajna kod odabira materijala za izradu tiskovnih formi, naročito u slučaju ako se motiv prenosi na površinu materijala postupkom graviranja, uslijed kojeg, zbog interakcije zračenja i polimernog materijala može doći do zagrijavanja i djelomičnog ne-kontroliranog taljenja materijala. Također, rezultati su značajni za primjenu tiskovnih formi u postupku otiskivanja folijom gdje se koriste povišene temperature za prijenos folije na tiskovnu podlogu.

Dobiveni rezultati su u skladu s rezultatima temperature početka razgradnje (T_0) dobivenih u termogravimetrijskoj analizi gdje je također uzorak PLA/ SiO_2 100/1 bio jedini s dodatkom nanočestica kod kojeg je ista temperatura bila manja nego kod iste mješavine bez dodatka nanočestica (slika 40).





Slika 64 - Prikaz rezultata mjerenja širine linija dobivenih laserskim graviranjem PLA/PCL/SiO₂ uzoraka: a) 0% SiO₂, b) 1% SiO₂, i c) 3% SiO₂

Osim nanočestica SiO₂, na toplinsku stabilnost uzoraka ima utjecaj i dodatak PCL-a, a što se vidi uslijed smanjenja vrijednosti širina linija kod uzoraka s većim udjelom PCL (PLA/PCL 60/40, PLA/PCL 70/30 i PLA/PCL 80/20) u odnosu na uzorak PLA/PCL 50/50.

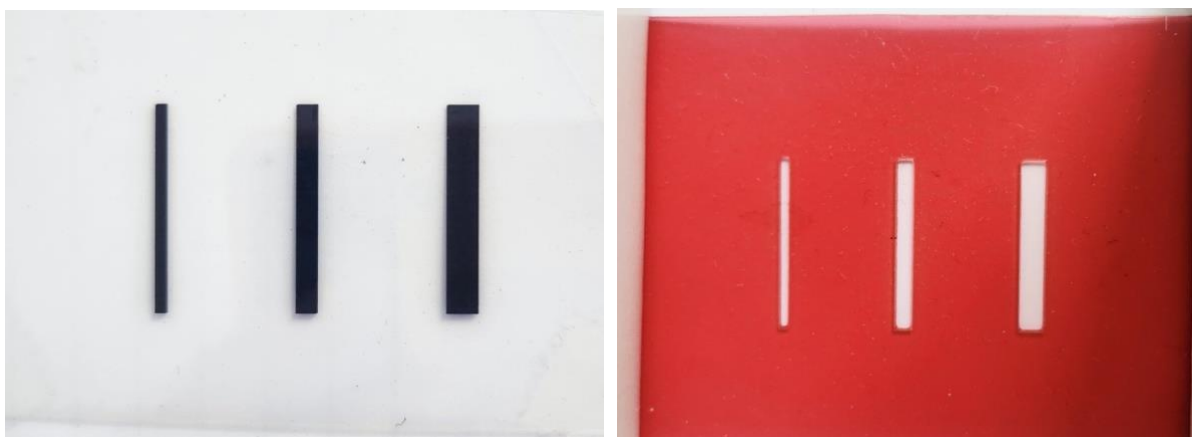
5.2. Izrada probnih otisaka

5.2.1. Testiranje tiskovnih formi u reljefnom tisku

Reljefni tisak je tehnika tiska kojom se utiskuje trodimenzionalni motiv (reljef) u površini tiskovne podloge na način da motiv, uslijed procesa otiskivanja bude povišen ili udubljen u odnosu na osnovnu površinu. Najčešće se koristi u dekorativne svrhe radi dobivanja otiska sa specijalnim vizualnim i taktilnim efektom koji može biti otisnut bez boje ili u kombinaciji s tiskarskom bojom. Kako bi reproducirani motiv bio ispravno formiran, za proces tiska se koristi i tzv. kontra-forma kod koje je motiv izrađen u negativu. Tijekom procesa otiskivanja, uslijed pritiska tiskovne forme s jedne strane tiskovne podloge i kontra-forme s druge strane, tiskovna podloga se deformira pri čemu dolazi do formiranja reljefa. Princip reljefnog utiskivanja prikazan je na slici 2. Danas se u izradi reljefnih otisaka (bez tiskarske boje) koriste tiskovne forme izrađene od fotoosjetljivih polimernih materijala s poliesterskom folijom kao bazom a za kontra-formu se koriste fotoosjetljivi polimerni materijali s bazom od čelika ili aluminija.

Za potrebe testiranja izrađenih tiskovnih formi od različitih PLA/PCL/SiO₂ mješavina izrađena je kontra-forma od konvencionalnog polimernog materijala. U postupku izrade tiskovnih formi

(pojašnjeno u poglavlju 2.1.2), u prvom je koraku izrađen film u negativu s linijama odgovarajućih dimenzija. Nakon toga je motiv, postupkom kontaktnog kopiranja i izlaganjem polimernog materijala UV zračenju, prenesen na polimernu tiskovnu formu. Procesom razvijanja uklonjene su neosvijetljene površine polimernog materijala a sušenjem i dodatnom ekspozicijom izrađena je kontra-forma za testiranje i izradu probnih otisaka u reljefnom tisku (slika xx).

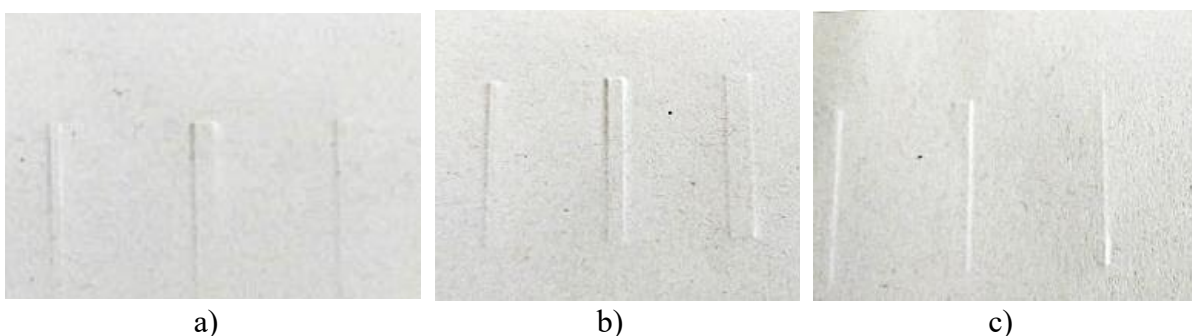


Slika 65 - Motiv za reprodukciju u negativu i kontra-forma

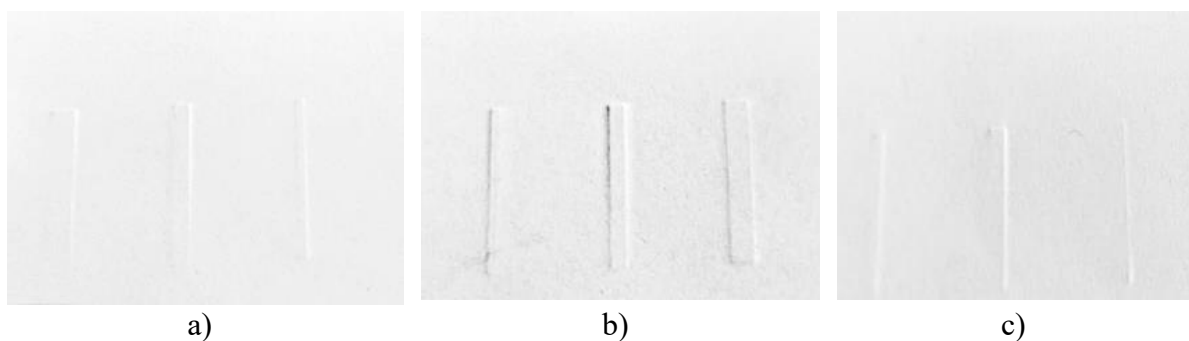
Utiskivanje je provedeno na tri komercijalno dostupne tiskovne podloge: recikliranom papiru (80 g/m²), uredskom papiru (90 g/m²) i kartonu (150 g/m²) kako bi se utvrdila mogućnost primjene PLA/PCL/SiO₂ mješavina a proces je proveden korištenjem manualnog uređaja za izradu reljefnih otisaka.

U nastavku u prikazani probni otisci izrađeni s različitim PLA/PCL/SiO₂ mješavinama.

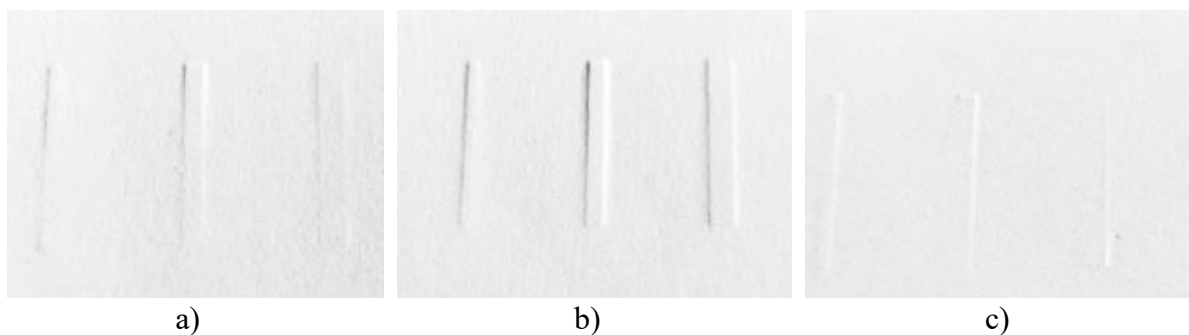
Na slikama 66, 67 i 68 prikazani su otisci dobiveni u reljefnom tisku na recikliranom i uredskom papiru te na kartonu s pomoću tiskovnih formi sastava PLA/PCL/SiO₂ 50/50/0, 50/50/1 i 50/50/3. Kao što se može vidjeti na slikama reljef je dobiven na svim uzorcima tiskovnih podloga, s time da je najviše izražen prilikom korištenja tiskovne forme PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1.



Slika 66 - Probni otisci na recikliranom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 50/50/0, b) 50/50/1 i c) 50/50/3

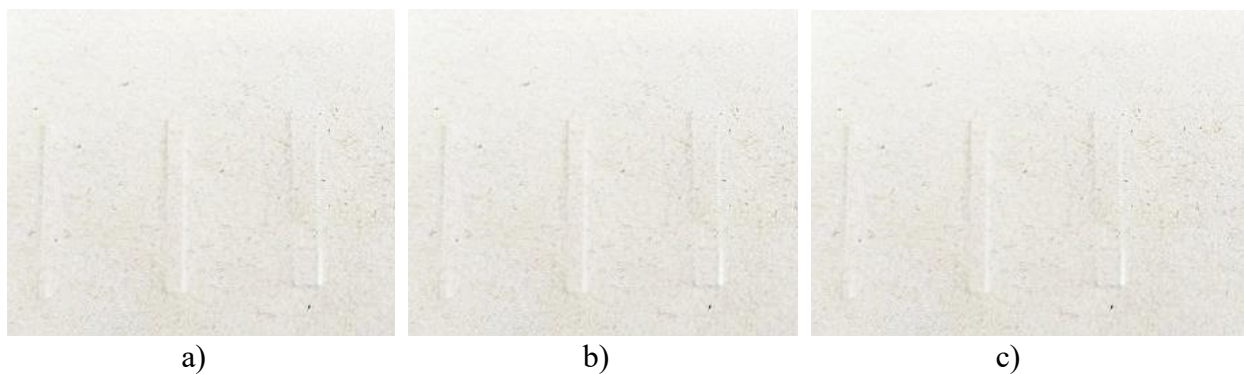


Slika 67 - Probni otisci na uredskom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 50/50/0, b) 50/50/1 i c) 50/50/3

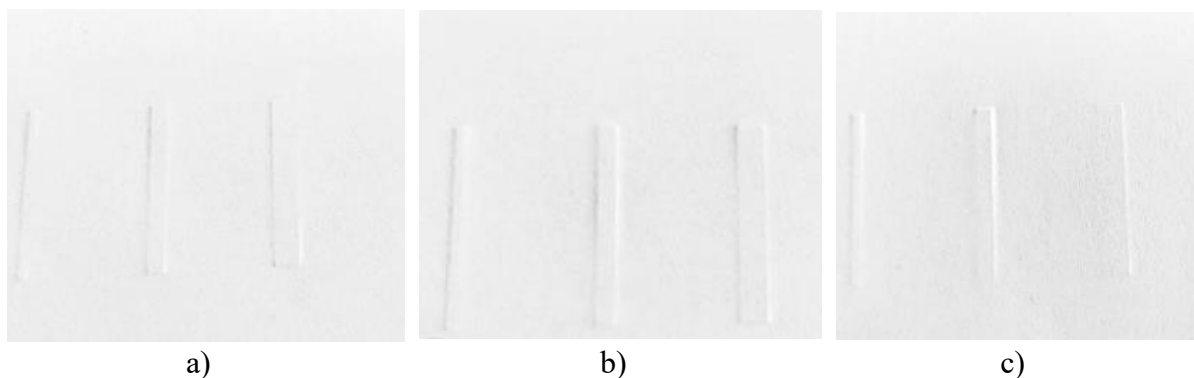


Slika 68 - Probni otisci na kartonu s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 50/50/0, b) 50/50/1 i c) 50/50/3

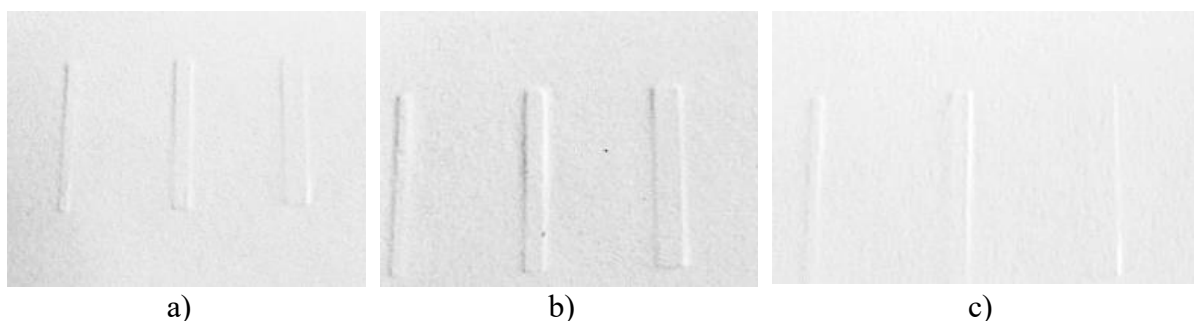
Na slikama 59, 60 i 61 prikazani su reljefni otisci na recikliranom i uredskom papiru te na kartonu s tiskovnim formama izrađenim iz uzoraka PLA/PCL 60/40 (a), PLA/PCL/SiO₂ 60/40/1 (b) i PLA/PCL/SiO₂ 60/40/3 (c). Dobiveni reljef je vidljiv na svim uzorcima, kao kod uzoraka polimerne mješavine PLA/PCL 50/50 te se može vidjeti da je najizraženiji reljef dobiven na sve tri tiskovne podloge a postignut je s tiskovnom formom sastava PLA/PCL/SiO₂ 60/40/1.



Slika 69 - Probni otisci na recikliranom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 60/40/0, b) 60/40/1 i c) 60/40/3

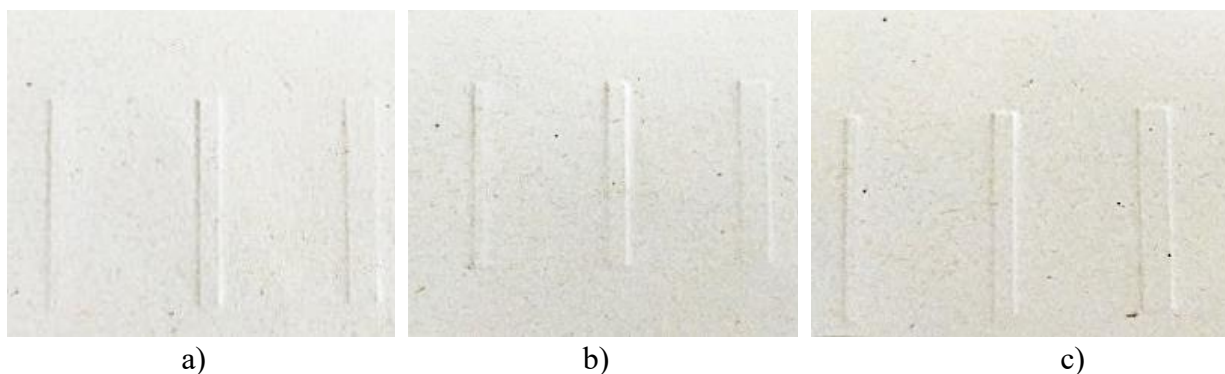


Slika 70 - Probni otisci na uredskom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 60/40/0, b) 60/40/1 i c) 60/40/3

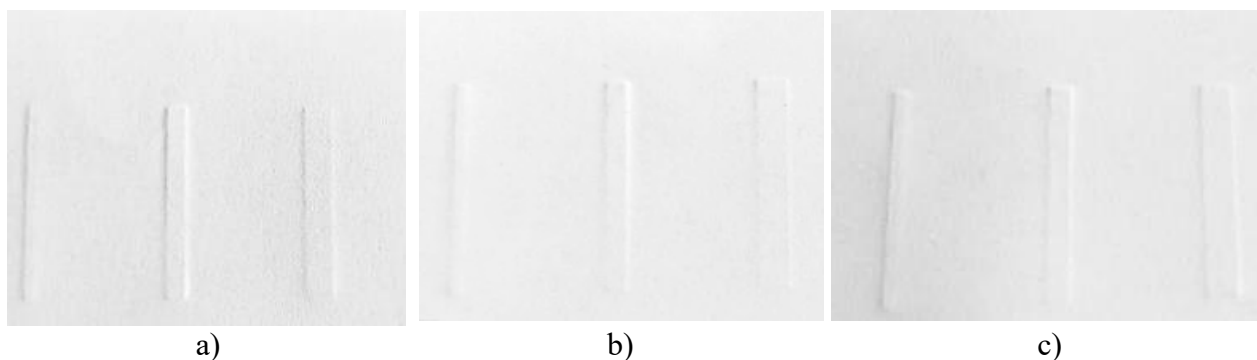


Slika 71 - Probni otisci na kartonu s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 60/40/0, b) 60/40/1 i c) 60/40/3

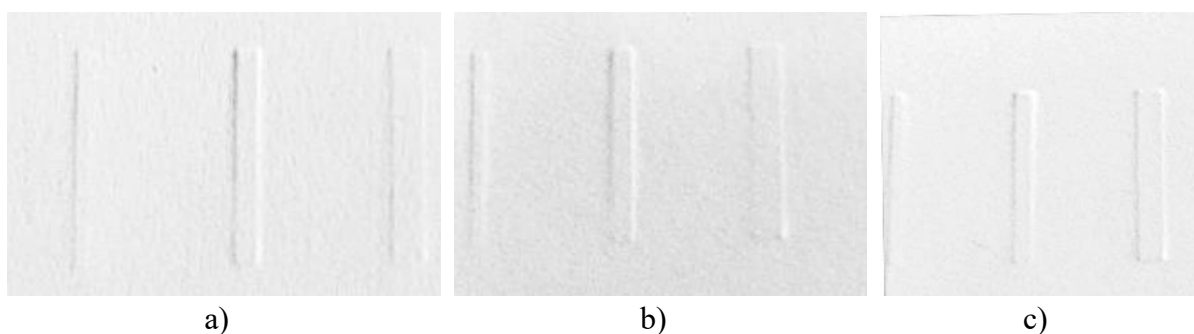
Slike 72, 73 i 74 prikazuju reljefne otiske na recikliranom i uredskom papiru te kartonu otisnute u tehnici reljefnog utiskivanja s pomoću tiskovnih formi dobivenih iz uzoraka PLA/PCL/SiO₂ 70/30/0, 70/30/1 i 70/30/3. Otisci izgledaju slično za sve tiskovne forme na svim tiskovnim podlogama, jedino je linija debljine 5 mm, dobivena utiskivanjem tiskovne forme sastava PLA/PCL/SiO₂ 70/30/1, nedovoljno izražena na svim tiskovnim podlogama.



Slika 72 - Probni otisci na recikliranom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 70/30/0, b) 70/30/1 i c) 70/30/3

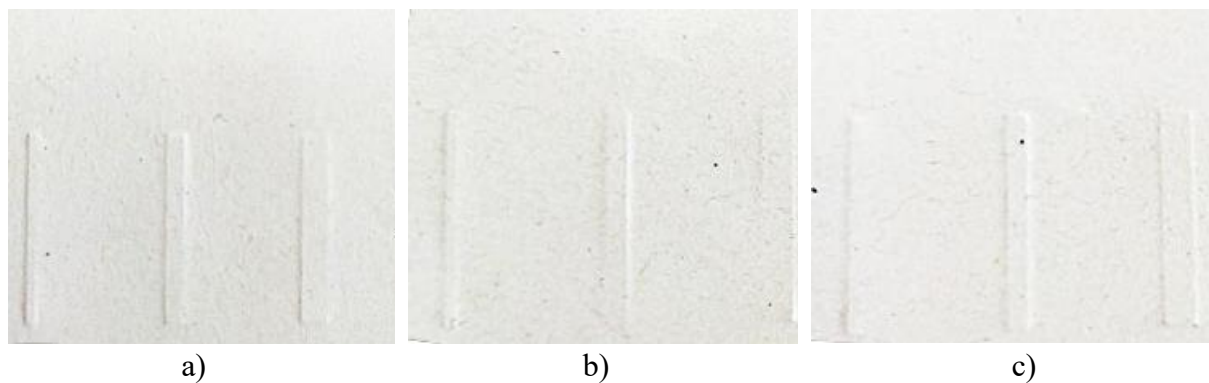


Slika 73 - Probni otisci na uredskom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 70/30/0, b) 70/30/1 i c) 70/30/3

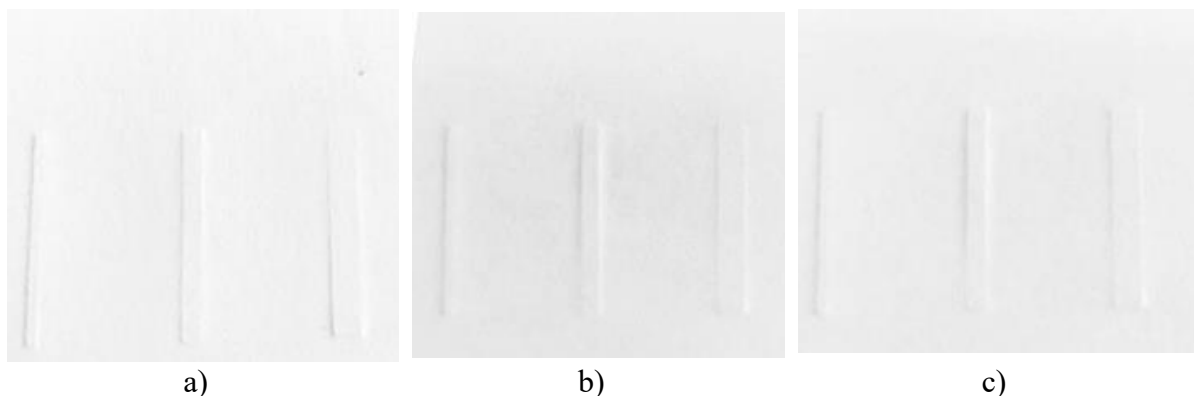


Slika 74 - Probni otisci na kartonu s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 70/30/0, b) 70/30/1 i c) 70/30/3

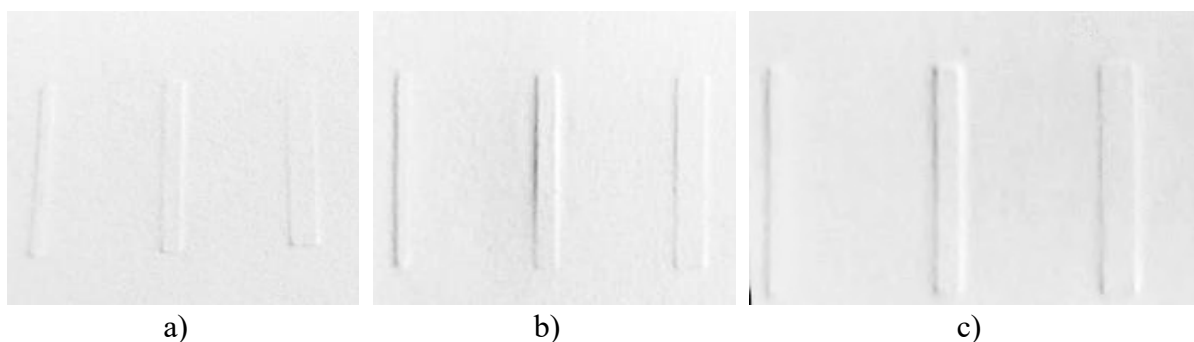
Na slikama 75, 76 i 77 prikazani su otisci dobiveni u reljefnom tisku s pomoću tiskovnih formi izrađenih iz mješavina PLA/PCL/SiO₂ 80/20/0, 80/20/1 i 80/20/3. Na slikama je moguće vidjeti da je najviše izražen reljef na recikliranom papiru koji je dobiven korištenjem tiskovne forme PLA/PCL 80/20. Reljef koji je dobiven na uredskom papiru djeluje ujednačeno korištenjem sve tri tiskovne forme, dok na kartonu najbolje izgledaju otisci ostvareni s pomoću tiskovnih formi koje u sastavu imaju nanočestice, PLA/PCL/SiO₂ 80/20/1 i 80/20/3.



Slika 75 - Probni otisci na recikliranom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3

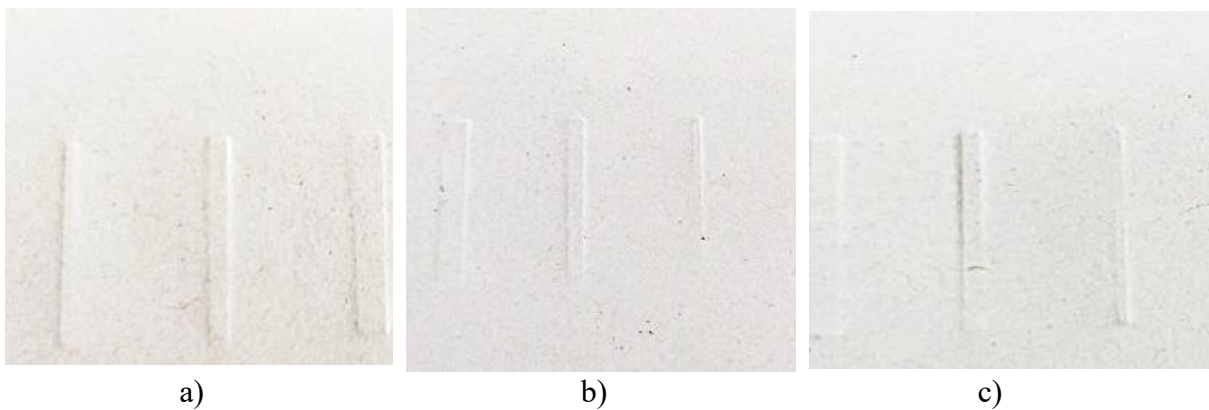


Slika 76 - Probni otisci na uredskom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3

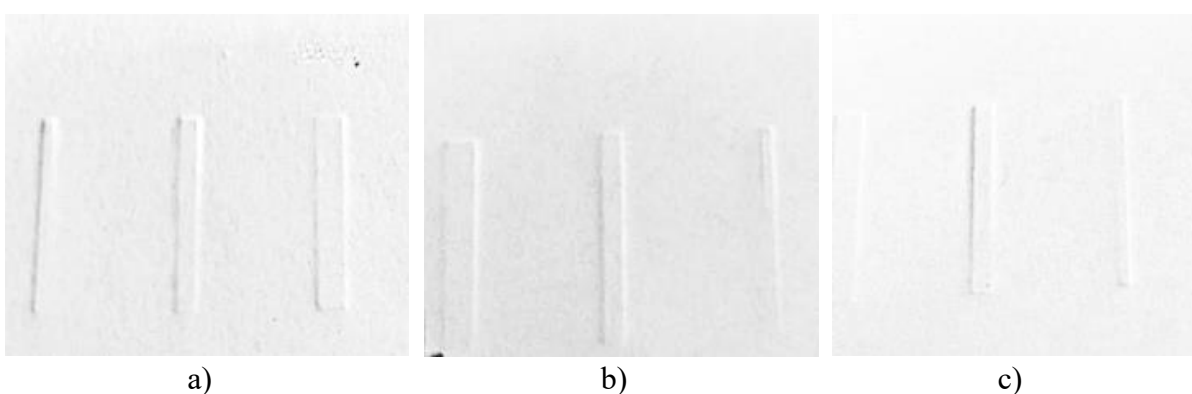


Slika 77 - Probni otisci na kartonu s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3

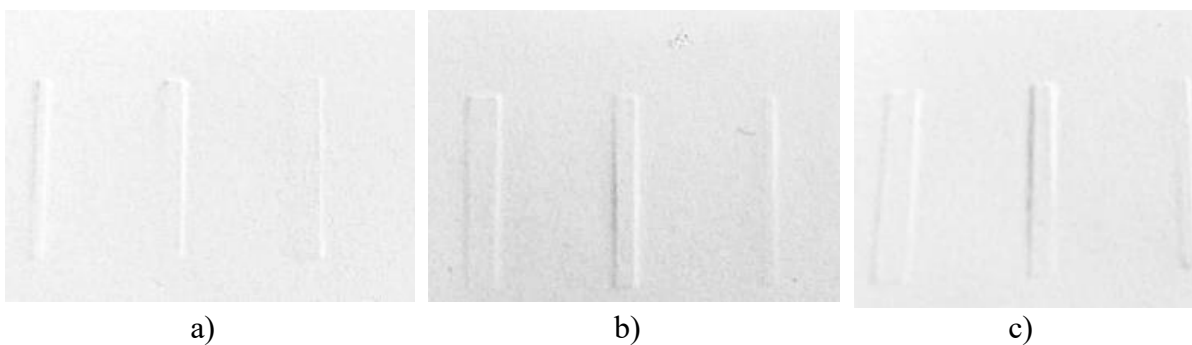
Slike 78, 79 i 80 prikazuju otiske dobivene u reljefnom tisku s pomoću tiskovnih formi izrađenih iz uzoraka PLA/PCL/SiO₂ 90/10/0, 90/10/1 i 90/10/3. Na recikliranom i uredskom papiru najviše izraženi reljef je postignut s pomoću tiskovne forme PLA/PCL 90/10, a primjenom tiskovnih formi PLA/PCL/SiO₂ 90/10/1 i 90/10/3 tanka linija (1 mm) je manje izražena. Reljef dobiven na kartonu sa svim uzorcima tiskovnih formi je nešto slabije izražen. Kao što je i očekivano, osim uvjeta utiskivanja reljefa, materijala koji grade tiskovne forme i gramatura tiskovne podloge uvelike utječe na dobiveni reljef. Vidljivo je da linije nisu ispravno formirane na sva tri uzorka te da su relativno izražene na uzorcima dobivenim korištenjem tiskovne forme uzorka PLA/PCL/SiO₂ 90/10/1 i 90/10/3.



Slika 78 - Probni otisci na recikliranom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 90/10//0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3



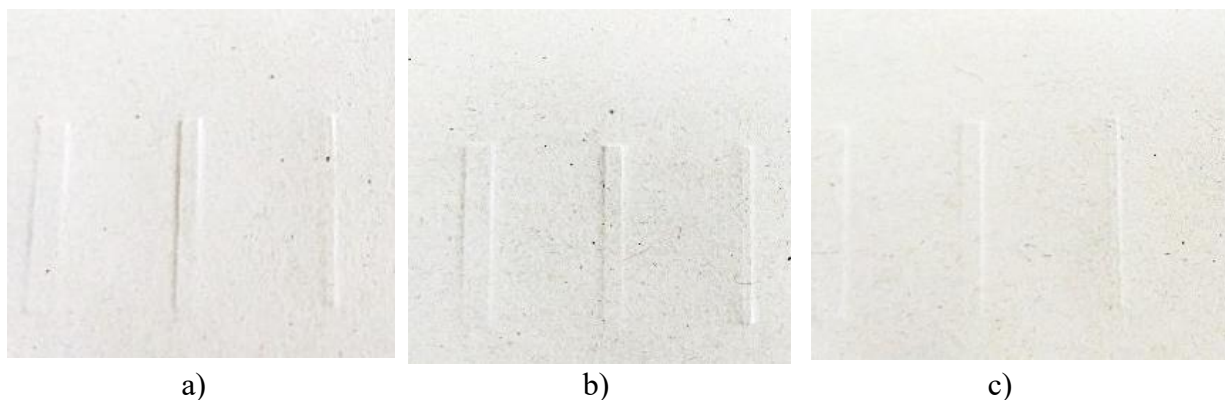
Slika 79 - Probni otisci na uredskom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 90/10//0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3



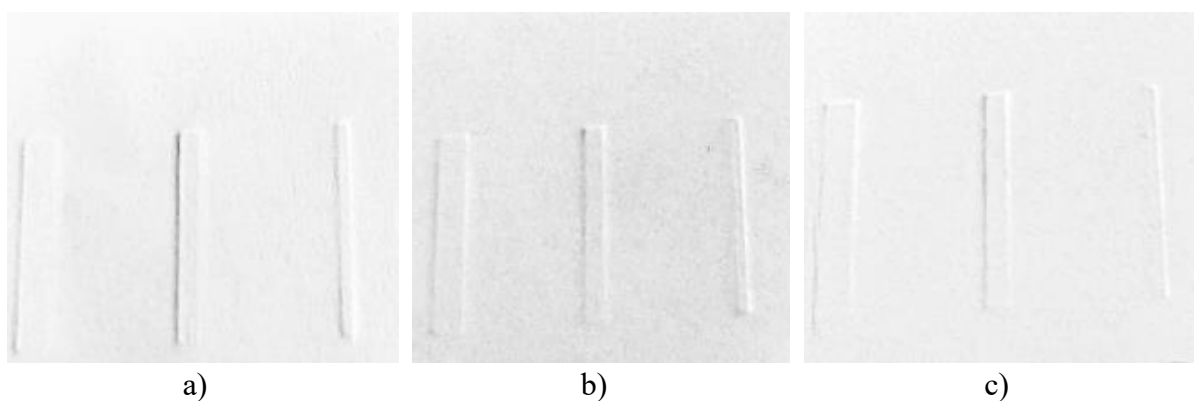
Slika 80 - Probni otisci na kartonu s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO₂: a) 90/10//0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3

Slike 81, 82 i 83 prikazuju motiv dobiven reljefnim utiskivanjem s pomoću tiskovnih formi izrađenih iz uzoraka PLA/PCL/SiO₂ 100/0/0, 100/0/1 i 100/0/3. Kao što se može primijetiti, probni otisak s najviše izraženim reljefom je dobiven s tiskovnom formom koja je izrađena iz

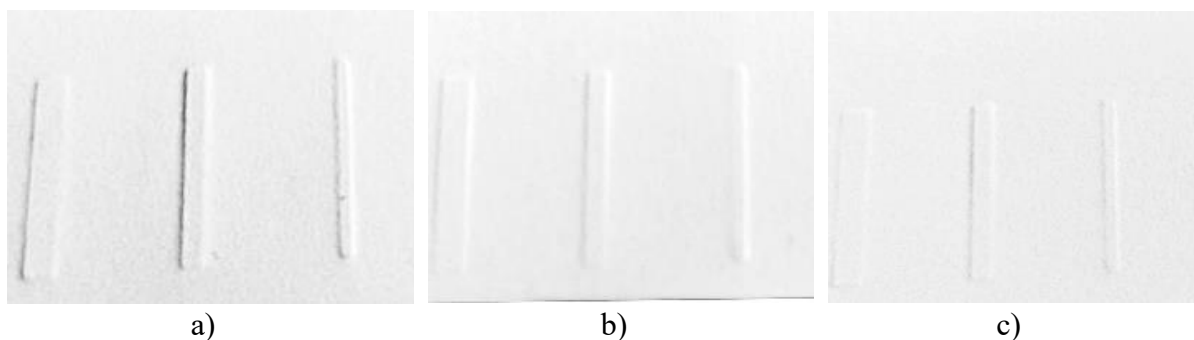
uzorka PLA/PCL 100/0. Reljef dobiven s ostalim uzorcima tiskovnih formi (PLA/SiO₂ 100/1 i PLA/SiO₂ 100/3) je slabije izražen.



Slika 81 - Probni otisci na recikliranom papiru s tiskovnom formom PLA/SiO₂: a) 100/0, b) 100/1 i c) 100/3



Slika 82 - Probni otisci na uredskom papiru s tiskovnom formom PLA/SiO₂: a) 100/0, b) 100/1 i c) 100/3



Slika 83 - Probni otisci na kartonu s tiskovnom formom PLA/SiO₂: a) 100/0, b) 100/1 i c) 100/3

Na temelju provedenih testiranja tiskovnih formi izrađenih iz komponenata PLA i PCL, uz dodatak nanočestica silike, može se zaključiti da uzorci s većim udjelom PLA pokazuju značajni potencijal za izradu tiskovnih formi koje bi se mogle koristiti u izradi reljefnih otisaka. S

obzirom na to da na formiranje reljefa utječe niz parametara; izgled motiva koji će biti izražen u obliku reljefa na tiskovnoj podlozi, materijal koji gradi tiskovnu formu i kontra-formu, visina reljefa i formiranje reljefa na tiskovnoj formi, gramatura tiskovne podloge te uvjeti otiskivanja, prema ovim testiranjima, izabrani materijali PLA, PCL s dodatkom nanočestica silike pogodni su za izradu reljefa na tiskovnim podlogama gramatura sličnim uzorcima recikliranog i uredskog papira (80 i 90 g/m²). Na tiskovnim podlogama poput uzorka kartona (gramature 150 g/m²) najveći utjecaj na prijenos motiva imaju svojstva kartona, kvaliteta izrađene tiskovne forme kao i pravilno podešen pritisak. Na temelju provedenih testiranja može se zaključiti da sve promatrane polimerne mješavine imaju potencijal za izradu tiskovnih formi, uz naznaku da je potrebno prilagoditi uvjete utiskivanja, motiv i tiskovnu podlogu zahtjevima reprodukcijskog procesa.

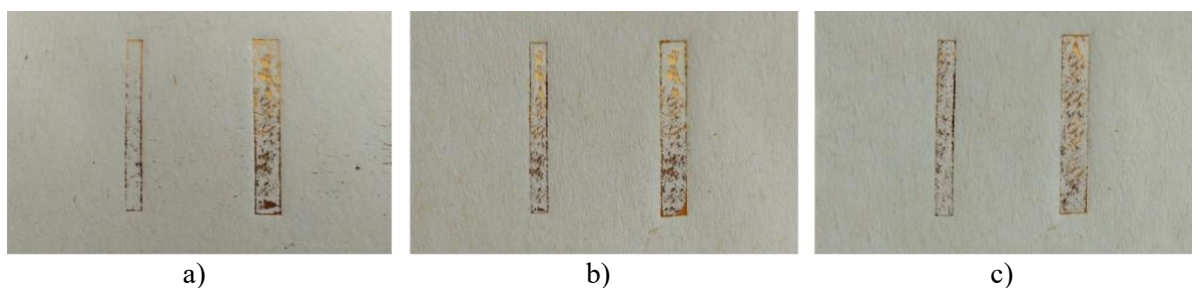
5.2.2. Testiranje tiskovnih formi u dekorativnom foliotisku

Tehnika visokog tiska u kojoj se pod pritiskom tiskovne forme i uslijed povišene temperature motiv prenosi putem folije na tiskovnu podlogu naziva se foliotisak. Foliotisak pripada tehnici visokog tiska kod koje se s pomoću tiskovne forme, povišene temperature i pritiska na tiskovnu podlogu prenosi tanka obojena folija. Princip dekorativnog otiskivanja folijom prikazan je na slici 2. Folije su najčešće građene od više slojeva od kojeg je gornji sloj odgovarajući adheziv koji, uslijed zagrijavanja, omogućava prijenos obojenog pigmentiranog sloja (folije) na tiskovnu podlogu. S obzirom na to da se prijenos folije može ostvariti zagrijavanjem tiskovne forme na temperaturu od 80 do 200 °C, materijal koji gradi tiskovnu formu mora biti stabilan u tim uvjetima reprodukcije. Iz tog razloga se prilikom izrade tiskovne forme za tehniku otiskivanja folijom mogu koristiti metali poput bakra, cinka, mesinga i magnezija. Zbog stabilnosti takvih tiskovnih formi pod povišenom temperaturom moguće je prenijeti motiv odgovarajućeg oblika putem folije na različite tiskovne podloge. Unatoč tome, zbog složenih konvencionalnih procesa izrade tih tiskovnih formi, koji, osim kontaktnog kopiranja, zahtijevaju i provedbu procesa kemijskog ili elektrokemijskog jetkanja, danas se takve tiskovne forme i procesi pokušavaju zamijeniti novim materijalima i jednostavnijim, ekološki povoljnijim procesima. U novije vrijeme, dostupne su tiskovne forme izrađene od konvencionalnih polimernih materijala baziranih na fosilnim izvorima, koje mogu prenijeti motiv folijom na tiskovnu podlogu zagrijavanjem na temperaturu od cca. 130 °C [199]. Kako bi se takvi i slični materijali, koji su ekološki nepovoljni zbog svog fosilnog podrijetla,

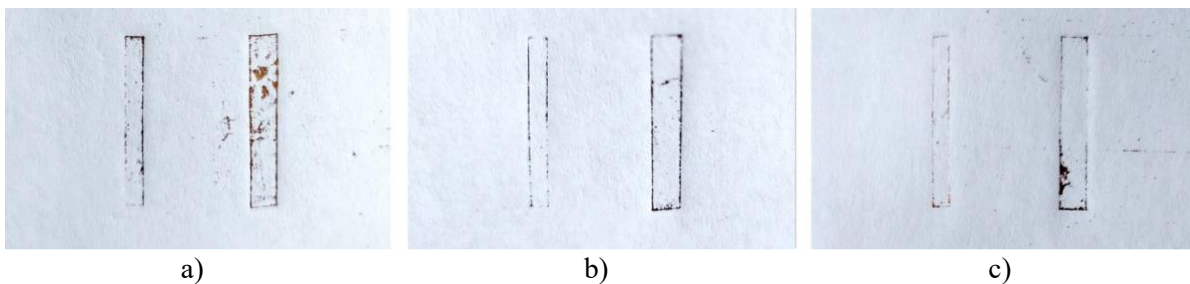
zamijenili biorazgradivim materijalima, izrađene polimerne mješavine sastava PLA/PCL/SiO₂ testirane su za primjenu tehnici dekorativnog foliotiska.

U prvom koraku je provedeno zagrijavanje grijače ploče na temperaturu u iznosu od 130 °C. Vrijednost temperature je određena prema preporuci proizvođača folije. Nakon što su na grijaču ploču postavljeni uzorci tiskovnih formi u sastavu mješavina PLA/PCL 50/50 i 60/40 s dodatkom nanočestica, pokazalo se, prema očekivanjima, da nisu povoljni za prijenos folije. S obzirom na to da odabrane mješavine sadrže visok udio PCL-a u svojoj smjesi, a temperatura taljenja PCL-a iznosi između 50 i 60 °C, zagrijavanjem je došlo do taljenja dijela motiva i cijelog uzoraka te je zaključeno da polimerne mješavine u tom sastavu nisu pogodne za primjenu u foliotisku.

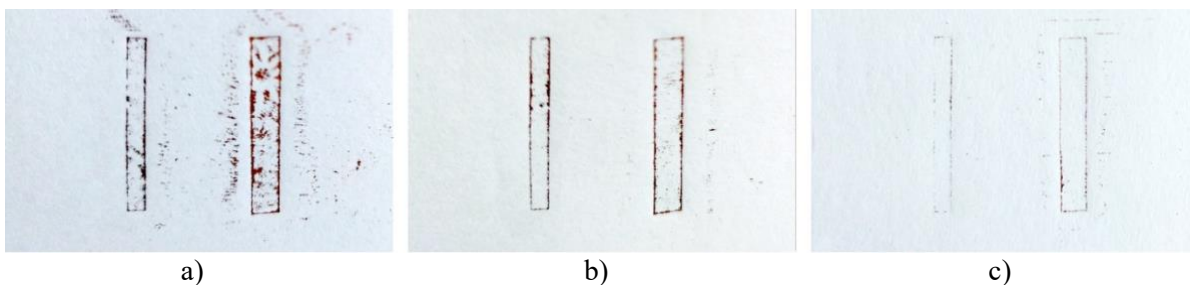
Sljedeći uzorci koji su testirani za izradu probnih otisaka izrađeni su iz mješavine PLA/PCL/SiO₂ 70/30/0, 70/30/1 i 70/30/3. Na slikama 84, 85, 86 prikazani su probni otisci izrađeni na recikliranom i uredskom papiru te kartonu. Na svim probnim otiscima vidljiv je prijenos folije s time da je folija najviše izražena na vanjskom rubu linija. Izraženi obrub linije rezultat je kombinacije pritiska kod prijenosa motiva i zagrijavanja tiskovne forme, načina prijenosa folije na tiskovnu podlogu i interakcije tiskovne podloge s pigmentiranom folijom. Unutarnji dio linije je vidljiv na uzorcima recikliranog papira dok na uredskom papiru i kartonu unutarnji dio linije nije vidljiv.



Slika 84 – Probni otisci na recikliranom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO₂: a) 70/30/0, b) 70/30/1 i c) 70/30/3

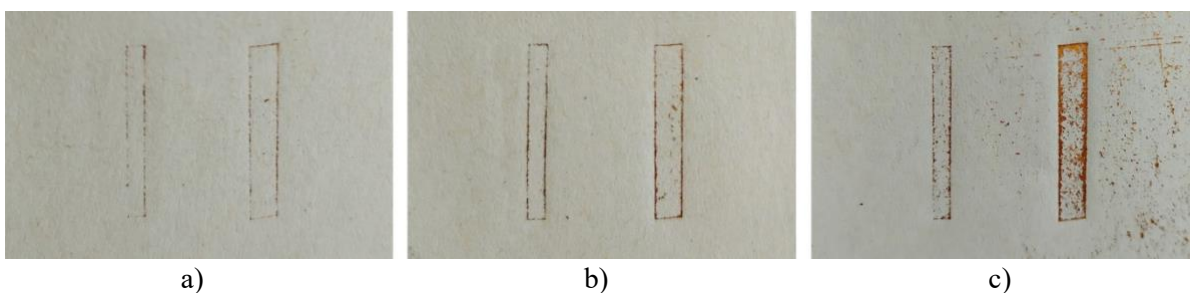


Slika 85 - Probni otisci na uredskom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO₂: a) 70/30/1, b) 70/30/1 i c) 70/30/3

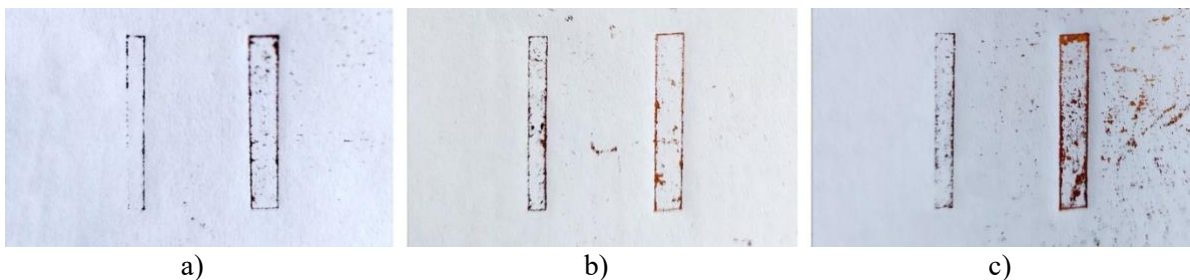


Slika 86 - Probni otisci na kartonu izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO₂: a) 70/30/1, b) 70/30/1 i c) 70/30/3

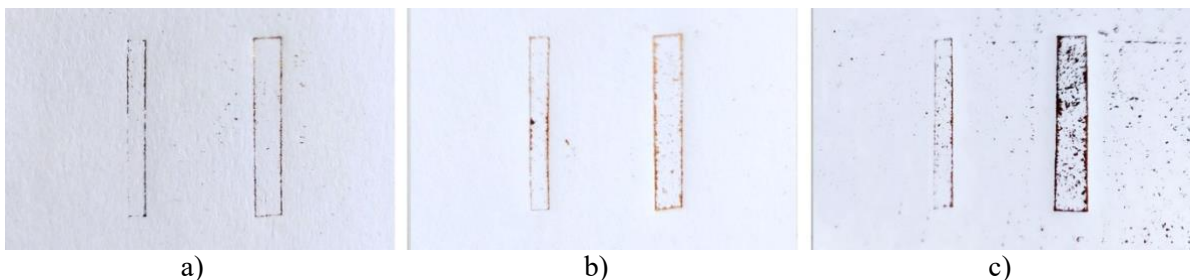
Slike 87, 88, 89 prikazuju otiske linija dobivene tehnikom foliotiska na recikliranom i uredskom papiru te kartonu izrađenih s pomoću uzoraka polimernih mješavina PLA/PCL/SiO₂ 80/20/0, 80/20/1 i 80/20/3. Na slikama se može vidjeti da su probni otisci linija, nastali korištenjem uzoraka sastava PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 na sve tri tiskovne podloge relativno zadovoljavajući; uglavnom se vidi prijenos folije kod linije veće širine. Na ostalim probnim otiscima vidljiv je, ili djelomično vidljiv, obrub linija.



Slika 87 – Probni otisci na recikliranom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO₂: a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3

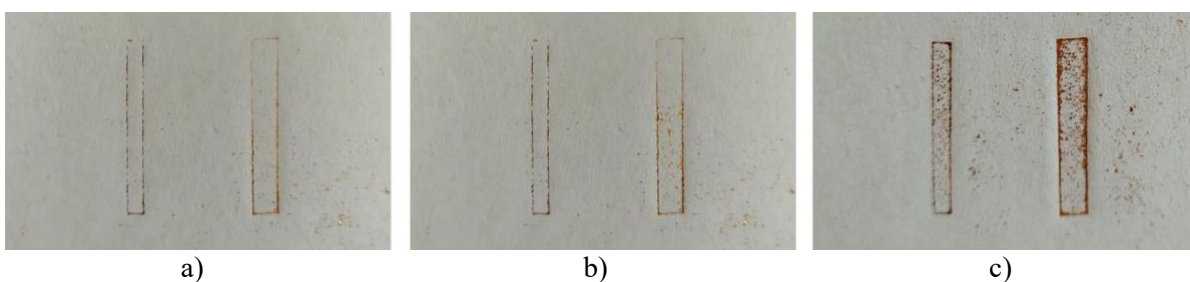


Slika 88 - Probni otisci na uredskom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO₂: a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3

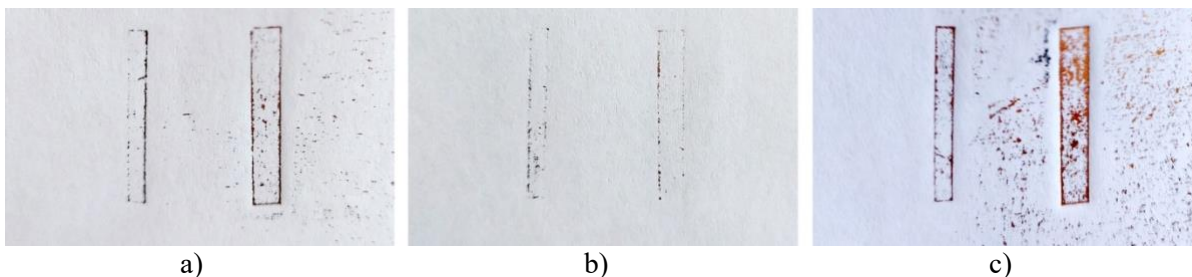


Slika 89 - Probni otisci na kartonu izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO₂: a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3

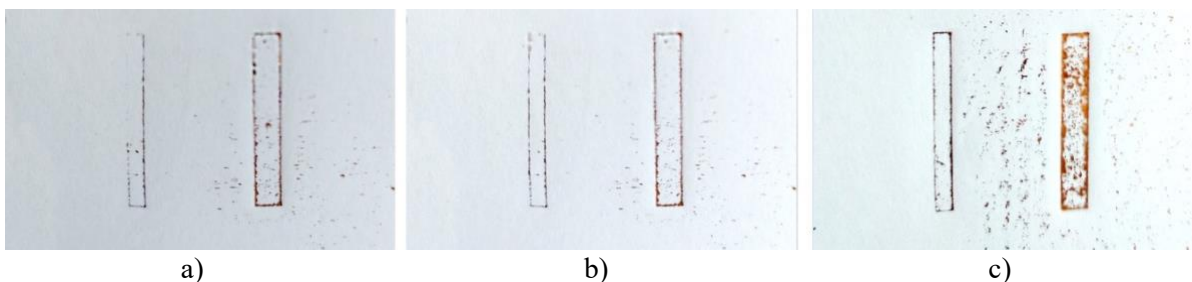
Slike 90, 91, 92 prikazuju otiske linija dobivene tehnikom foliotiska na recikliranom i uredskom papiru te kartonu nastale primjenom mješavina PLA/PCL/SiO₂ 90/10/0, 90/10/1 i 90/10/3. Na slikama je vidljivo da je prijenos motiva najviše izražen kod uzoraka koji su dobiveni utiskivanjem folije s pomoću mješavine PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3 na sve tri promatrane tiskovne podloge. Uzorak PLA/PCL/SiO₂ 90/10/1 nije omogućio prijenos motiva na tiskovne podloge, vidljive su sitne naznake rubova, što se naročito vidi na primjeru uredskog papira. Takav prijenos je vjerojatno posljedica niske kvalitete izrađenog uzorka mješavine PLA/PCL/SiO₂ 90/10/1, što je vidljivo na slici 90.b.



Slika 90 - Probni otisci na recikliranom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO₂: a) 90/10/0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3

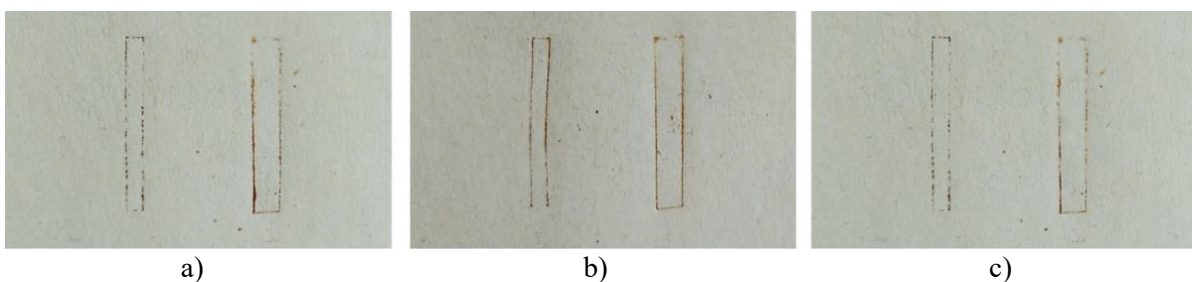


Slika 91 - Probni otisci na uredskom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO₂: a) 90/10/0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3

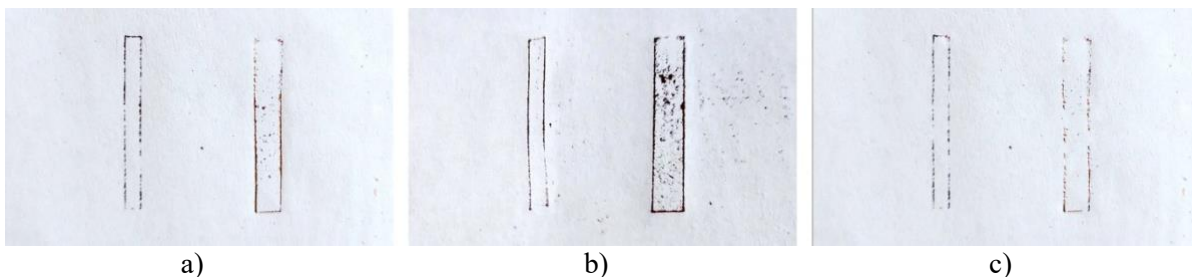


Slika 92 - Probni otisci na kartonu izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO₂: a) 90/10/0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3

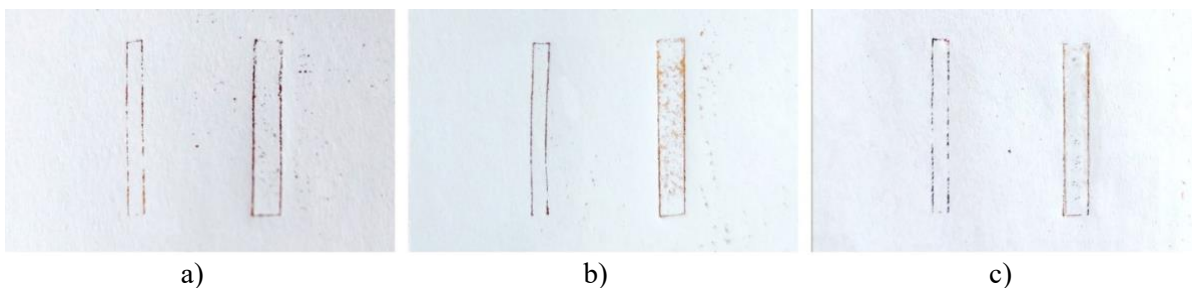
Slike 93, 94, 95 prikazuju otiske linija dobivene tehnikom foliotiska na recikliranom i uredskom papiru te kartonu s pomoću uzoraka polimernih mješavina PLA/SiO₂ 100/0, 100/1 i 100/3. S pomoću mješavine napravljene iz uzorka PLA/SiO₂ 100/0 na sve tri tiskovne podloge preneseni su samo rubovi linija i to ne u potpunosti. Prijenos linija na reciklirani papir s pomoću tiskovne forme PLA/SiO₂ 100/1 je slabo vidljiv. Ista tiskovna forma je na uredski papir uspjela prenijeti rub linije i dio unutrašnjosti deblje linije te djelomično rubove tanje linije. Slična situacija je vidljiva prilikom prijenosa folije s pomoću uzorka PLA/SiO₂ 100/1 na karton.



Slika 93 - Probni otisci na recikliranom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO₂: a) 100/0/0, b) 100/0/1 i c) 100/0/3



Slika 94 - Probni otisci na uredskom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO₂: a) 100/0/0, b) 100/0/1 i c) 100/0/3



Slika 95 - Probni otisci na kartonu izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO₂: a) 100/0/0, b) 100/0/1 i c) 100/0/3

Na temelju provedenih testiranja uzoraka polimernih mješavina izrađenih iz komponenata PLA i PCL, uz dodatak nanočestica silike, za primjenu u izradi otiska u tehnici dekorativni foliotisak, može se zaključiti da uvjeti prijenosa folije (zagrijavanje polimerne mješavine, pritisak i vrijeme kontakta) imaju najviše izražen utjecaj na prijenos folije. Promatrani materijali koji su sadržavali veći udio PCL-a (mješavine PLA/PCL 50/50 i 60/40) nisu povoljni za izradu tiskovnih formi. Ostali uzorci, naročito uzorci sastava PLA/PCL/SiO₂ 70/30/3, 80/20/3 i 90/10/3 pokazuju visoki potencijal za izradu tiskovnih formi, zbog veće toplinske stabilnosti od ostalih promatranih uzoraka, te bi se mogli koristiti tehnici dekorativni foliotisak.

6. ZAKLJUČAK

U ovome radu ispitivana su kemijska, morfološka, površinska, toplinska i mehanička svojstva mješavina u dvokomponentnom (PLA/PCL) i trokomponentnom (PLA/PC/SiO₂) sustavu, s ciljem izrade biorazgradivih tiskovnih formi za visoki tisak. Funkcionalna svojstva uzoraka dobivenih iz mješavina testirana su u tehnici slijepog reljefnog tiska te tehnici dekorativnog otiskivanja folijom.

Kemijska ispitivanja provedena su s pomoću FTIR-ATR analize. Rezultati su pokazali da dodavanjem PCL-a u PLA nije došlo do stvaranja novih veza i funkcionalnih skupina u mješavini. Isti se zaključak može donijeti i za mješavine s dodatkom nanočestica gdje također nije bilo formiranja novih veza ni funkcionalnih skupina. Specifične funkcionalne skupine koje bi odgovarale nanočesticama silike nisu bile zabilježene u rezultatima FTIR-ATR analize. Razlog za to je vjerojatno premala koncentracija nanočestica u mješavinama. Usprkos tome, primijećeno je da je u mješavinama koje su imale dodatak nanočestice u iznosu od 3% došlo do pojačanja intenziteta za većinu vrpca. Razlog za to vjerojatno nije kemijske, već fizikalne prirode.

Morfologija uzoraka promatrana je s pomoću SEM i SEM-EDS analize. Iz rezultata SEM analize je vidljivo da uzorci PLA/PCL 50/50 i PLA/PCL 60/40, neovisno o udjelu nanočestica SiO₂ u mješavini, formiraju takozvanu ko-kontinuiranu fazu. Sa smanjenjem udjela PCL-a u mješavini uzorci prelaze u „*sea-island*“ fazu, odnosno dolazi do formiranja sfernih čestica PCL-a unutar kontinuirane PLA faze. Ovakva vrsta morfologije zabilježena je kod uzoraka s 10, 20 i 30% PCL-a u mješavini. Uzorci s manjim udjelom PCL-a formirali su sferne čestice većeg dijametra. Dodatak nanočestica dovodi do smanjenja veličine sfernih čestica PCL-a, a kod uzoraka PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 i PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3 čestice nije moguće uočiti. Takva morfologija ukazuje na djelovanje nanočestica kao kompatibilizatora koji poboljšava međufaznu adheziju između dva polimera, a što za posljedicu može imati poboljšanje mehaničkih svojstava mješavina poput elastičnog modula, prekidne čvrstoće i rada loma. S druge strane, kod uzoraka PLA/PCL 70/30 i PLA/PCL 80/20 bez dodatka nanočestica, došlo je do ispadanja pojedinih sfernih čestica iz udubljenja unutar PLA-a što ukazuje na lošu međufaznu kompatibilnost između dva polimera te ukazuje na važnost korištenja nanočestica kao kompatibilizatora. Također, kod uzoraka PLA/PCL 60/40 i PLA/PCL/SiO₂ 70/30/1 uočena je morfologija sa sferulitima. SEM-EDS analizom potvrđeno je prisustvo nanočestica SiO₂ u mješavinama trokomponentnog sustava. Rezultati SEM-EDS analize ukazuju na to da se nanočestice uglavnom smještaju unutar PCL faze, odnosno enkapsulirane su od strane PCL-a.

Ispitivanja površinskih svojstava obuhvatila su mjerenje kontaktnog kuta, određivanje slobodne površinske energije te računanje parametara adhezije dvokomponentnog i trokomponentnog sustava. Iz rezultata mjerenja kontaktnog kuta vidljivo je da je došlo do porasta hidrofobnosti površina mješavina koje sadrže nanočestice SiO_2 . Takvi rezultati su u suprotnosti s očekivanjima s obzirom na to da su u eksperimentalnom dijelu rada korištene hidrofilne nanočestice SiO_2 Aerosil 200. Razlog za ovakve rezultate može biti u samoj površini nanočestica SiO_2 koje sadrže hidrofilna područja silanola (Si-OH) i hidrofbna područja siloksanskih mostova (Si-O-Si) koji se mogu aktivirati pri povišenoj temperaturi. Do nastanka hidrofbnih područja može doći pri temperaturi od 177 °C i više kada počinje gubitak hidroksilnih parova te površina silike polako postaje hidrofbna. Također, hidrofbnost može nastati i kao posljedica kondenzacije silanola u siloksanskim mostovima. U konačnici, zbog pada broja površinskih silanola te porasta broja siloksanskih mostova na površini, dolazi do porasta vrijednosti kontaktnog kuta vode na uzorcima koji sadrže nanočestice SiO_2 .

Rezultati određivanja slobodne površinske energije ukazuju na to da dodatak nanočestica u mješavini smanjuje vrijednosti slobodne površinske energije, a veće smanjenje vrijednosti uočeno je kod uzoraka koji sadrže 1% nanočestica. Ovakvi rezultati ukazuju na mogućnost kontroliranja slobodne površinske energije mješavina PLA-a i PCL-a s pomoću dodatka nanočestica SiO_2 . Rezultati određivanja parametara adhezije ukazali su na to da bi se nanočestice trebali smjestiti unutar PCL-a te su tako potvrdili su rezultate SEM-EDS analize gdje je vidljivo da su se upravo tamo i smjestile. Radovi drugih autora također su potvrdili da se hidrofilne nanočestice kao što je Aerosil 200 smještaju unutar dispergirane faze te da bi se za smještanje nanočestica na međufazi između dva polimera trebale koristiti hidrofbne nanočestice.

Toplinska svojstva ispitivana su s pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), termogravimetrijske analize (TGA) te dinamičko-mehaničke analize (DMA). Iz rezultata DSC analize vidljivo je da dodatak nanočestica povećava temperaturu taljenja PLA, dok kod temperature taljenja PCL-a nema nekih značajnijih pomaka. Također, temperatura kristalizacije PLA-a uglavnom raste dodatkom nanočestica, dok temperatura kristalizacije PCL-a dodatkom nanočestica u iznosu od 3% počinje opadati. Iz rezultata kristalizacije vidljivo je da je stupanj kristalnosti PLA-a nizak te se kreće u intervalu od 1 do 10%. Stupanj kristalnosti PLA-a povećava se dodatkom PCL-a i nanočestica. Veći udio PCL-a u mješavini potiče kristalizaciju PLA-a zbog nukleacijskog učinka sekundarne faze. Kristalnost PCL-a opada dodatkom

nanočestica što može ukazivati na dobru interakciju između nanočestica i PCL-a. Takvi rezultati potvrda su rezultata SEM-EDS analize te parametara adhezije trokomponentnog sustava gdje je pretpostavljeno da će se nanočestice smjestiti unutar PCL-a.

Iz rezultata TGA analize vidljivo je da se razgradnja odvija u dva stupnja, od kojih prvi pripada razgradnji PLA, a drugi razgradnji PCL-a što ukazuje na veću toplinsku stabilnost PCL-a u odnosu na PLA. Dva stupnja razgradnje također ukazuju na nemješljivost između PLA i PCL-a. Smanjenjem udjela PCL-a u mješavini dolazi do povećanja brzine pri kojoj dolazi do maksimalne razgradnje PLA-a što ukazuje na utjecaj PCL-a na toplinsku stabilnost PLA-a. Moguće je uočiti da kod uzoraka s većim udjelom PCL-a u mješavini dolazi kasnije do kraja razgradnje, nego što je to slučaj u uzorcima bez PCL-a. Također dodatak nanočestica SiO₂ pomiče temperature početka i kraja razgradnje prema višim vrijednostima. Razlog tome može biti energija aktivacije, odnosno, minimalna energija potrebna za početak toplinske razgradnje, a ona se u prisustvu nanočestica pomiče prema višim vrijednostima. Moguća je i interakcija nanočestica s hlapljivim tvarima što odgađa njihovu difuziju iz otopljene mješavine polimera. Rezultati termogravimetrijske analize ukazuju na pozitivne promjene u slučaju toplinske stabilnosti PLA-a u prisustvu PCL-a te na povećanje temperature razgradnje dodatkom nanočestica SiO₂ što je poželjna karakteristika za primjenu ovakvih materijala u otiskivanju folijom gdje se koriste povišene temperature za prijenos folije na tiskovnu podlogu.

U rezultatima DMA analize vidljive su dvije zasebne temperature staklastog prijelaza pokazuju da PLA i PCL tvore nemješljivu mješavinu polimera. Ipak, kod nekih uzoraka dolazi do približavanja te dvije temperature, a što može biti znak da nanočestice SiO₂ djeluju kao slabi kompatibilizator između dva polimera. Dodatak nanočestica uglavnom povišuje temperaturu staklastog prijelaza PCL-a, a u slučaju PLA-a nema strogo definiranog pravila po kojem se ta temperatura mijenja. Razlog povećanja temperature staklastog prijelaza dodavanjem SiO₂ u mješavinu može biti smanjena mobilnost cjelovitog volumena polimera, a to smanjenje mobilnosti se može ograničiti samo na polimerne lance koji se nalaze u području na samo nekoliko nanometara od površine SiO₂. S druge strane, smanjenje temperature staklastog prijelaza može se dogoditi zbog slabe interakcije između SiO₂ i mješavine. Također, temperatura staklastog prijelaza može ostati nepromijenjena zbog simultanog povećanja i smanjenja polimerne strukture.

Uzimajući u obzir sve tri krivulje iz kojih je određena temperatura staklastog prijelaza, uzorci kod kojih je najčešće zabilježena najmanja razlika u temperaturi staklastog prijelaza jesu

PLA/PCL 60/40, PLA/PCL 70/30/1, PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 i PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3. Ono što je specifično za njih jest to da je u morfologiji prva dva uzorka došlo do pojave sferulita, a u morfologiji druga dva uzorka javlja se „*sea island*“ morfologija gdje je dodatkom nanočestica SiO₂ u iznosu od 3% došlo do nestanka sfernih čestica PCL-a, odnosno one su se vrlo vjerojatno, zbog djelovanja kompatibilizatora, pomiješale s PLA-om. Zbližavanje temperature staklastog prijelaza kod ovih uzoraka može biti znak njihove djelomične mješljivosti.

Također, u DMA analizi utvrđeno je i da dodavanjem nanočestica SiO₂ u mješavinu dolazi do povećanja elastičnog modula kada se poveća međufazno područje između SiO₂ i polimerne matrice. Dodavanje manjih količina SiO₂, zbog dobre disperzije i distribucije unutar matrice može doprinijeti povećanju elastičnog modula. S druge strane, s povećanjem udjela SiO₂ u mješavini dolazi do smanjenja efekta ojačanja uzrokovanog dodatkom SiO₂. Uzrok tome je agregacija nanočestica što uzrokuje njihovu slabu disperziju i distribuciju unutar mješavine, a to dovodi do većih površinskih nepravilnosti i stvaranja praznina unutar strukture. Tako dolazi do smanjenja međufaznog područja između SiO₂ i mješavine što za posljedicu ima slabu interakciju između SiO₂ i polimernih komponenti u mješavini. Sferne čestice PCL-a koje nastaju u PLA matrici predstavljaju slabu točku gdje dolazi do koncentracije napetosti što pridonosi smanjenju elastičnog modula, a do čega dolazi s povećanjem udjela PCL-a u PLA matrici. Također, razlog povećanja elastičnog modula može biti taj što dodatak PCL-a u PLA dovodi do povećanja rigidnosti PLA makromolekula.

Rezultati mehaničkih ispitivanja pokazuju da modul elastičnosti raste s opadanjem udjela PCL-a u mješavini. Dodatak nanočestica također dovodi do povećanja elastičnog modula vjerojatno zbog efekta ojačavanja, a što u konačnici dovodi do kvalitativnog unaprjeđenja čvrstoće i krutosti mješavina.

Rezultati prekidne čvrstoće ukazuju na to da smanjenjem udjela PCL-a u mješavini dolazi do porasta prekidne čvrstoće, a dodatkom nanočestica SiO₂ dolazi do njenog smanjenja. Razlog smanjenja mogu biti slabo odgovarajuća adhezijska svojstva između komponenti u mješavini što u konačnici rezultira slabom međufaznom interakcijom. Rezultati prekidne čvrstoće uglavnom prate rezultate modula elastičnosti te kako se povećava jedan parametar tako dolazi i do povećanja drugog i obratno. Ovakvi rezultati su bili očekivani zbog dobrih elastičnih svojstava PCL-a koja omogućuju uzorcima s većim udjelom PCL-a u mješavini ujedno i veću deformaciju bez da dođe do loma uzorka.

Vrijednosti prekidnog istezanja kod svih uzoraka su niske, vjerojatno zbog velikog amorfnog udjela u PLA-u te zbog nemješljivosti dvaju polimera, što ukazuje na nužnost korištenja nanočestica kao potencijalni kompatibilizator.

Vrijednosti prekidnog istezanja i rada loma se također mijenjaju ovisno jedan o drugome, odnosno što je veće prekidno istezanje, veći je i rad koji je potreban da bi došlo do loma uzorka. Iz rezultata rada loma može se primijetiti da kod uzoraka bez dodatka nanočestica dodatak PCL-a povećava žilavost mješavine u odnosu na uzorak bez dodatka PCL-a. Manji udio PCL-a u mješavini ima bolji utjecaj na žilavost pa je tako maksimalna vrijednost žilavosti, za uzorke bez dodatka nanočestica, postignuta pri uzorku PLA/PCL 90/10, a najmanja pri uzorku PLA/PCL 50/50.

Kod uzoraka koji tvore „*sea-island*“ morfologiju uočena je korelacija između promjene veličine sfernih čestica i promjene žilavosti mješavina. Za PLA-a niske kristalnosti (do 10%), kao što je slučaj kod ovih uzoraka, specifično je da veći dijametar sfernih čestica PCL-a dovodi do povećanja žilavosti uzoraka. Dodatkom nanočestica dolazi do smanjenja sfernih čestica PCL-a, a time i do smanjenja žilavosti uzoraka.

Rezultati mjerenja tvrdoće ukazuju na to da smanjenjem udjela PCL-a u smjesi dolazi do povećanja tvrdoće, neovisno o udjelu SiO₂ u smjesi, a što je u skladu s očekivanjima jer PLA ima veću tvrdoću od PCL-a. S druge strane dodatak nanočestica uglavnom smanjuje tvrdoću. Uzimajući u obzir činjenicu da bi se ovi materijali trebali koristiti u reljefnom tisku gdje do otiska dolazi na principu utiskivanja odnosno pritiska tiskovne forme na tiskovnu podlogu, prevelika tvrdoća uzorka može predstavljati problem jer bi moglo doći do pucanja takvog materijala tijekom prijenosa motiva na tiskovnu podlogu, stoga je smanjenje tvrdoće od strane nanočestica pozitivna promjena.

Dodatak nanočestica važan je i za samu izradu tiskovnih formi. Uzorci su bili podvrgnuti laserskom graviranju kako bi se dobile tiskovne forme s motivom linija određenih širina, a uočeno je da su izmjerene vrijednosti širina linija puno bliže nominalnim vrijednostima kod uzoraka s dodatkom nanočestica, nego kod uzoraka bez nanočestica. Ovakvi rezultati potvrđuju rezultate toplinskih ispitivanja gdje je bilo vidljivo da je dodatak nanočestica važan za bolju toplinsku stabilnost uzoraka. U ovom slučaju se također može vidjeti da je ta toplinska stabilnost važna kod izrade samih tiskovnih formi kako bi vrijednosti širine linija bile što bliže nominalnim vrijednostima.

Na formiranje visine tiskovnih elemenata najveći utjecaj imalo je samo prešanje uzoraka u kalupu visine 1.4 mm. Iz rezultata je vidljivo je smanjenjem udjela PCL-a u mješavini dolazi do opadanja visine tiskovnih elemenata. Također, dodatak nanočestica uglavnom dovodi do porasta visine uzoraka. Ako se rezultati mjerenja visine tiskovnih elemenata usporede s rezultatima tvrdoće uzoraka, moguće je uočiti da je porast tvrdoće uglavnom praćen padom visine tiskovnih elemenata. S opadanjem udjela PCL-a u mješavini dolazi i do pada visine slobodnih površina. S obzirom na to da su rezultati termogravimetrijske analize pokazali da dodatak PCL-a poboljšava toplinsku stabilnost PLA-a, upravo to bi mogao biti uzrok takvih rezultata. Najveća geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina zabilježena je kod uzoraka PLA/PCL/SiO₂ 50/50/1, PLA/SiO₂ 100/1, PLA/SiO₂ 100/3, te kod uzoraka PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 i PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3. Dovoljna geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina važna je kako bi se u konačnici mogao dobiti valjani otisak.

Vizualnom procjenom izrađenih tiskovnih formi moguće je uočiti kako dodatak nanočestica igra veoma važnu ulogu. Kod mješavina svih omjera bez dodatka nanočestica i mješavina koje sadrže 1% nanočestica prilikom laserskog graviranja došlo je do pojava oštećenja u obliku rupica. S obzirom na to da su se rupice pojavile na području slobodnih površina, dakle na dijelovima koji ne prenose motiv na tiskovnu podlogu, sam otisak trebao bi biti bez greške. Međutim, takva oštećenja mogu dovesti do lakšeg mehaničkog oštećenja čitave tiskovne forme prilikom procesa otiskivanja koji se provodi pod određenim pritiskom.

Ispitivanje funkcionalnih svojstava tiskovnih formi pokazalo je sljedeće: u tehnici reljefnog utiskivanja moguće je koristiti sve promatrane mješavine PLA/PCL/SiO₂ uzoraka tiskovnih formi za dobivanje optimalnog reljefa. Također je utvrđeno da na kvalitetu prijenosa motiva, osim tiskovne forme, utječe i gramatura tiskovne podloge kao i zahtjevi reprodukcijanskog procesa. Pokazalo se da je optimalan reljef jednostavnije postići kod uredskog papira i kartona, nego kod recikliranog papira koji je bio najtanja tiskovna podloga od tri korištene u ovome radu. Također, uzorci s manjim udjelom PCL-a u mješavini utjecali su na dobivanje izražajnijeg reljefa, što je bilo i očekivano jer imaju veću tvrdoću.

Ispitivanje funkcionalnih svojstava tiskovnih formi pokazalo je da se najbolji otisci u tehnici dekorativni foliotisak mogu ostvariti s tiskovnim formama izrađenim iz mješavina PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 i PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3. Tiskovne forme napravljene iz mješavina koje sadrže 40 i 50% udjela PCL-a nemaju dovoljnu toplinsku stabilnost koja je potrebna za

ostvarivanje otisaka u foliotisku jer pri povišenoj temperaturi potrebnoj da bi došlo do prijenosa folije na tiskovnu dolazi do njihovog taljenja. Tiskovna forma koja sadrži 30% PCL-a ima dovoljnu toplinsku stabilnost za primjenu u foliotisku te se pokazalo da ostvaruje odgovarajući prijenos folije na reciklirani papir. Ostale polimerne mješavine s većim udjelom PLA i nanočesticama silike (PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 i PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3) pokazale su značajan potencijal za primjenu u dekorativnom foliotisku.

U konačnici, može se zaključiti da su polimerne mješavine s najvećim potencijalom za korištenje u izradi tiskovnih formi za tehnike reljefno utiskivanje i dekorativno otiskivanje folijom mješavine PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 i PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3. Njihova morfologija, gdje je došlo do nestanka sfernih čestica PCL-a, ukazuje poboljšanu mješljivost PLA-a i PCL-a u prisustvu nanočestica SiO₂. Na njihovu poboljšanu mješljivost ukazali su i rezultati DMA analize gdje se iz temperature staklastog prijelaza moglo uočiti da su upravo ove dvije mješavine u sva tri slučaja bile među mješavinama s najmanjom razlikom između temperature staklastog prijelaza PLA-a i PCL-a. Rezultati istraživanja su pokazali da su ti uzorci mješavina pogodni za lasersko graviranje te da omogućavaju dobivanje odgovarajuće geometrijske razlike između tiskovnih elemenata i slobodnih površina na izrađenim tiskovnim formama. Također je utvrđeno da imaju i relativno visoku tvrdoću koja osigurava dobivanje optimalnog reljefa na tiskovnim podlogama. Zbog manjeg udjela PCL-a u svom sastavu čitava mješavina može dulje vrijeme ostati stabilna pri povišenoj temperaturi što je poželjno svojstvo prilikom dekorativnog otiskivanja folijom.

Hipoteze zadane na početku samog istraživanja su uspješno potvrđene.

1. Kombinacijom definiranog udjela komponenti polilaktidne kiseline, polikaprolaktona i nanočestica silike moguće je pripremiti materijal optimalnih svojstava za izradu funkcionalne tiskovne forme za visoki tisak.

Dobiveni su materijali optimalnih svojstava za izradu tiskovnih formi za visoki tisak. Kao što je već bilo navedeno, tim svojstvima, a ujedno i svojstvima referentnog polioksimetilena, najviše su se približili uzorci PLA/PCL/SiO₂ 80/20/3 i PLA/PCL/SiO₂ 90/10/3.

2. Dodatak nanočestica silike pozitivno djeluje na mješljivost i pridonosi poboljšanju površinskih, mehaničkih, toplinskih i strukturalnih svojstava polimernih mješavina.

Dodatak nanočestica je izuzetno važan jer je omogućio postizanje mješljivosti između dva nemješljiva polimera PLA-a i PCL-a te im poboljšao površinska, mehanička, toplinska i strukturna svojstva, a što je u konačnici omogućilo dobivanje tiskovnih formi s pomoću kojih se mogao dobiti otisak u tehnici reljefnog tiska i otiskivanja folijom.

3. Na osnovi proračuna parametara adhezije moguće je predvidjeti svojstva međupovršine u dvokomponentnim i trokomponentnom sustavu polimer / polimer i polimer / punilo / polimer.

S pomoću proračuna parametara adhezije ispravno je predviđeno da će se nanočestice SiO_2 smjestiti unutar PCL faze što je i potvrđeno rezultatima SEM-EDS analize, a vidljivo je i iz rezultata kristalnosti PCL-a gdje dodatkom nanočestica dolazi do opadanja njegove kristalnosti, a za što je zaslužno upravo smještanje nanočestica unutar PCL faze.

7. POPIS LITERATURE

- [1] Filho WL, Salvia AL, Bonoli A, et al. An assessment of attitudes towards plastics and bioplastics in Europe. *Science of The Total Environment* 2021; 755: 142732.
- [2] Narancic T, Cerrone F, Beagan N, et al. Recent Advances in Bioplastics: Application and Biodegradation. *Polymers (Basel)* 2020; 12: 920.
- [3] Barillari F, Chini F. Biopolymers - Sustainability for the Automotive Value-added Chain. *ATZ worldwide* 2020; 122: 36–39.
- [4] Guerrini S, Borreani G, Voojis H. Biodegradable Materials in Agriculture: Case Histories and Perspectives. pp. 35–65.
- [5] Hong LG, Yuhana NY, Zawawi EZE. Review of bioplastics as food packaging materials. *AIMS Mater Sci* 2021; 8: 166–184.
- [6] Zeidler H, Klemm D, Böttger-Hiller F, et al. 3D printing of biodegradable parts using renewable biobased materials. *Procedia Manuf* 2018; 21: 117–124.
- [7] Ebnesajjad S (ed). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*. Elsevier. Epub ahead of print 2013. DOI: 10.1016/C2011-0-07342-8.
- [8] Lansard M. Eco-friendly 3D filament, <https://www.aniwaa.com/guide/3d-printers/eco-friendly-3d-filament/> (2020).
- [9] Stevenson K. The Unusual Properties of PCL 3D Printer Filament, <https://www.fabbaloo.com/blog/2016/6/24/the-unusual-properties-of-pcl-3d-printer-filament> (2016).
- [10] *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*. Elsevier, 2015. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1016/C2014-0-02699-8.
- [11] DuPont™. *DuPont™ Delrin® Acetal Homopolymer White Paper*. 2015.
- [12] Ensinger GmbH. *TECAFORM AD natural - Stock Shapes (rods, plates, tubes)*. 2018.
- [13] Gojo M, Mahović Poljaček S. *Osnove tiskovnih formi*. Sveučilište u Zagrebu, Grafički Fakultet, 2013, 2013.
- [14] Girard J. Moravcik. *Enhanced halftone screening method for the dry offset printing process*. US 8,400,681 B1, 2013.
- [15] Kipphan H (ed). *Handbook of Print Media*. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Epub ahead of print 2001. DOI: 10.1007/978-3-540-29900-4.
- [16] Flint Group. nyloprint® User Guide. <https://www.teamflexo.com/pdf/nyloflex/nyloprint%20work%20manual.pdf>.
- [17] Flint Group. nyloprint® printing plates – Technical Data. https://www.flintgrp.com/media/5540/nyloprint_techn_data_en.pdf.

- [18] Brajnović O. *Prilagodba izrade fotopolimerne tiskovne forme novim kvalitativnim zahtjevima*. Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, 2011.
- [19] Priselac D. *Tiskovna forma za visoki tisak od biorazgradivih polimera*. 2017.
- [20] Birkan GmbH. *Discover breathtaking printing quality with totally new options*, https://www.birkan.de/pdf/en/BIRKAN_Laser-engraved-elastomer-printing-plates_en.pdf.
- [21] European Bioplastics. What is biodegradation?, <https://www.european-bioplastics.org/faq-items/what-is-biodegradation/>.
- [22] Leja K, Grazyna L. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. *Pol J Environ Stud* 2010; 19: 255–266.
- [23] Vukelić T, Pavunc Samaržija M, Vujasinović E. Normizacija metoda ispitivanja biorazgradivosti polimera i postupak certificiranja. *Tekstil* 2017; 66: 113–126.
- [24] Tokiwa Y, Calabia B, Ugwu C, et al. Biodegradability of Plastics. *Int J Mol Sci* 2009; 10: 3722–3742.
- [25] Rudnik E. *Compostable Polymer Materials*. 1st Editio. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20120070755> (2008).
- [26] Folino A, Karageorgiou A, Calabrò PS, et al. Biodegradation of Wasted Bioplastics in Natural and Industrial Environments: A Review. *Sustainability* 2020; 12: 6030.
- [27] Ferreira A, Alves V, Coelho I. Polysaccharide-Based Membranes in Food Packaging Applications. *Membranes (Basel)* 2016; 6: 22.
- [28] Siracusa V, Blanco I. Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers (Basel)* 2020; 12: 1641.
- [29] European Bioplastics. Bioplastics market data, <https://www.european-bioplastics.org/market/#:~:text=Currently%2C>.
- [30] Bano K, Pandey R, Jamal-e-Fatima, et al. New Advancements of Bioplastics in Medical Applications. *Int J Pharm Sci Res* 2018; 9: 402.
- [31] Busse M. *Material development and shape forming for medical implants*. Bremen, Germany.
- [32] Awadhiya A, Tyeb S, Rathore K, et al. Agarose bioplastic-based drug delivery system for surgical and wound dressings. *Eng Life Sci* 2017; 17: 204–214.
- [33] Ochs CJ, Such GK, Yan Y, et al. Biodegradable Click Capsules with Engineered Drug-Loaded Multilayers. *ACS Nano* 2010; 4: 1653–1663.

- [34] Adapt Plastics. History Of Bioplastics In The Automotive Industry, <http://adapt.mx/history-of-bioplastics-in-the-automotive-industry/> (2020).
- [35] Guerrini S, Borreani G, Voojjs H. Biodegradable Materials in Agriculture: Case Histories and Perspectives. pp. 35–65.
- [36] Briassoulis D, Hiskakis M, Babou E. BIODEGRADABLE IRRIGATION SYSTEMS FOR PROTECTED CULTIVATION. *Acta Hort* 2008; 373–380.
- [37] Garlotta D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J Polym Environ* 2001; 9: 63–84.
- [38] Kaplan DL (ed). *Biopolymers from Renewable Resources*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998. Epub ahead of print 1998. DOI: 10.1007/978-3-662-03680-8.
- [39] Södergård A, Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog Polym Sci* 2002; 27: 1123–1163.
- [40] Gupta AP, Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *Eur Polym J* 2007; 43: 4053–4074.
- [41] Dechy-Cabaret O, Martin-Vaca B, Bourissou D. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. *Chem Rev* 2004; 104: 6147–6176.
- [42] Drumright RE, Gruber PR, Henton DE. Polylactic Acid Technology. *Advanced Materials* 2000; 12: 1841–1846.
- [43] Auras R, Harte B, Selke S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol Biosci* 2004; 4: 835–864.
- [44] Farah S, Anderson DG, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Adv Drug Deliv Rev* 2016; 107: 367–392.
- [45] Pranamuda H, Tokiwa Y, Tanaka H. Polylactide Degradation by an Amycolatopsis sp. *Appl Environ Microbiol* 1997; 63: 1637–1640.
- [46] Auras R, Lim L, Selke SEM, et al. (eds). *Poly(Lactic Acid)*. Wiley, 2010. Epub ahead of print 24 September 2010. DOI: 10.1002/9780470649848.
- [47] Henton D, Gruber P, Lunt J, et al. Polylactic Acid Technology. In: *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. CRC Press, 2005. Epub ahead of print 8 April 2005. DOI: 10.1201/9780203508206.ch16.
- [48] Tsuji H, Ikada Y. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. XI. Mechanical properties and morphology of solution-cast films. *Polymer (Guildf)* 1999; 40: 6699–6708.
- [49] Nagarajan V, Mohanty AK, Misra M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. *ACS Sustain Chem Eng* 2016; 4: 2899–2916.

- [50] Karamanlioglu M, Preziosi R, Robson GD. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review. *Polym Degrad Stab* 2017; 137: 122–130.
- [51] Lim L-T, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog Polym Sci* 2008; 33: 820–852.
- [52] Gupta B, Revagade N, Hilborn J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Prog Polym Sci* 2007; 32: 455–482.
- [53] Middleton JC, Tipton AJ. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials* 2000; 21: 2335–2346.
- [54] Makadia HK, Siegel SJ. Poly Lactic-co-Glycolic Acid (PLGA) as Biodegradable Controlled Drug Delivery Carrier. *Polymers (Basel)* 2011; 3: 1377–1397.
- [55] Liu G, He Y, Liu P, et al. Development of Bioimplants with 2D, 3D, and 4D Additive Manufacturing Materials. *Engineering* 2020; 6: 1232–1243.
- [56] Gross RA, Kalra B. Biodegradable Polymers for the Environment. *Science (1979)* 2002; 297: 803–807.
- [57] Woodruff MA, Hutmacher DW. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. *Prog Polym Sci* 2010; 35: 1217–1256.
- [58] Homaeigohar S, Boccaccini AR. Nature-Derived and Synthetic Additives to poly(ϵ -Caprolactone) Nanofibrous Systems for Biomedicine; an Updated Overview. *Front Chem*; 9. Epub ahead of print 19 January 2022. DOI: 10.3389/fchem.2021.809676.
- [59] Luciani A, Coccoli V, Orsi S, et al. PCL microspheres based functional scaffolds by bottom-up approach with predefined microstructural properties and release profiles. *Biomaterials* 2008; 29: 4800–4807.
- [60] Marrazzo C, Di Maio E, Iannace S. Conventional and nanometric nucleating agents in poly(ϵ -caprolactone) foaming: Crystals vs. bubbles nucleation. *Polym Eng Sci* 2008; 48: 336–344.
- [61] Huang H, Oizumi S, Kojima N, et al. Avidin–biotin binding-based cell seeding and perfusion culture of liver-derived cells in a porous scaffold with a three-dimensional interconnected flow-channel network. *Biomaterials* 2007; 28: 3815–3823.
- [62] Lee SJ, Liu J, Oh SH, et al. Development of a composite vascular scaffolding system that withstands physiological vascular conditions. *Biomaterials* 2008; 29: 2891–2898.
- [63] Amni C, Marwan, Aprilia S, et al. Current research in development of polycaprolactone filament for 3D bioprinting: a review. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 2021; 926: 012080.
- [64] Thakur M, Majid I, Hussain S, et al. Poly(ϵ -caprolactone): A potential polymer for biodegradable food packaging applications. *Packaging Technology and Science* 2021; 34: 449–461.

- [65] Croisier F, Atanasova G, Poumay Y, et al. Polysaccharide-Coated PCL Nanofibers for Wound Dressing Applications. *Adv Healthc Mater* 2014; 3: 2032–2039.
- [66] Christodoulou E, Notopoulou M, Nakiou E, et al. Branched Poly(ϵ -caprolactone)-Based Copolyesters of Different Architectures and Their Use in the Preparation of Anticancer Drug-Loaded Nanoparticles. *Int J Mol Sci* 2022; 23: 15393.
- [67] Siddiqui N, Asawa S, Birru B, et al. PCL-Based Composite Scaffold Matrices for Tissue Engineering Applications. *Mol Biotechnol* 2018; 60: 506–532.
- [68] Labet M, Thielemans W. Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chem Soc Rev* 2009; 38: 3484.
- [69] Ntrivala MA, Pitsavas AC, Lazaridou K, et al. Polycaprolactone (PCL): the biodegradable polyester shaping the future of materials – a review on synthesis, properties, biodegradation, applications and future perspectives. *Eur Polym J* 2025; 234: 114033.
- [70] Konta A, García-Piña M, Serrano D. Personalised 3D Printed Medicines: Which Techniques and Polymers Are More Successful? *Bioengineering* 2017; 4: 79.
- [71] Herrera N, Olsén P, Berglund LA. Strongly Improved Mechanical Properties of Thermoplastic Biocomposites by PCL Grafting inside Holocellulose Wood Fibers. *ACS Sustain Chem Eng* 2020; 8: 11977–11985.
- [72] Abdellah Ali SF. Mechanical and thermal properties of promising polymer composites for food packaging applications. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2016; 137: 012035.
- [73] Patwary MAS, Surid SM, Gafur MA. Properties and Applications of Biodegradable Polymers. *Journal of Research Updates in Polymer Science* 2020; 9: 32–41.
- [74] Samir A, Ashour FH, Hakim AAA, et al. Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. *Npj Mater Degrad* 2022; 6: 68.
- [75] Deshpande M V., Girase A, King MW. Degradation of Poly(ϵ -caprolactone) Resorbable Multifilament Yarn under Physiological Conditions. *Polymers (Basel)* 2023; 15: 3819.
- [76] Ebnesajjad S (ed). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*. 1st ed. Elsevier. Epub ahead of print 2013. DOI: 10.1016/C2011-0-07342-8.
- [77] Nair NR, Sekhar VC, Nampoothiri KM, et al. Biodegradation of Biopolymers. In: *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. Elsevier, pp. 739–755.
- [78] Parameswaranpillai J, Thomas S, Grohens Y. Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities. In: *Characterization of Polymer Blends*. Wiley, 2014, pp. 1–6.
- [79] Runt J, Huang J. Polymer blends and copolymers. 2002, pp. 273–294.

- [80] Raj A, Yousfi M, Prashantha K, et al. Morphologies, Compatibilization and Properties of Immiscible PLA-Based Blends with Engineering Polymers: An Overview of Recent Works. *Polymers (Basel)* 2024; 16: 1776.
- [81] Higgins JS, Lipson JEG, White RP. A simple approach to polymer mixture miscibility. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 2010; 368: 1009–1025.
- [82] Walsh DJ, Rostami S. The miscibility of high polymers: The role of specific interactions. 1985, pp. 119–169.
- [83] Paul DR., Newman Seymour. *Polymer blends*. Academic Press, 1978.
- [84] Flory PJ. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [85] Utracki LA, Wilkie CA (eds). *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. Epub ahead of print 2014. DOI: 10.1007/978-94-007-6064-6.
- [86] Xanthos M (ed). *Functional Fillers for Plastics*. Wiley, 2010. Epub ahead of print 17 February 2010. DOI: 10.1002/9783527629848.
- [87] Katz HS., Milewski JV. *Handbook of fillers for plastics*. Van Nostrand Reinhold Co., 1987.
- [88] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2000; 28: 1–63.
- [89] Schmidt H, Jonschker G, Goedicke S, et al. The Sol-Gel Process as a Basic Technology for Nanoparticle-Dispersed Inorganic-Organic Composites. *J Solgel Sci Technol* 2000; 19: 39–51.
- [90] Zhang S, Wang X, Yang J, et al. Micromechanical interlocking structure at the filler/resin interface for dental composites: a review. *Int J Oral Sci* 2023; 15: 21.
- [91] ELSHEREKSI NW, GHAZALI M, MUCHTAR A, et al. Review of titanate coupling agents and their application for dental composite fabrication. *Dent Mater J* 2017; 36: 539–552.
- [92] Hayward MR, Johnston JH, Dougherty T, et al. Interfacial adhesion: improving the mechanical properties of silicon nitride fibre - epoxy polymer composites. *Compos Interfaces* 2019; 26: 263–273.
- [93] Vaz CM, Reis RL, Cunha AM. Use of coupling agents to enhance the interfacial interactions in starch–EVOH/hydroxylapatite composites. *Biomaterials* 2002; 23: 629–635.
- [94] Ali Sabri B, Meenaloshini S, Abreeza NM, et al. A review study on coupling agents used as ceramic fillers modifiers for dental applications. *Mater Today Proc* 2023; 80: 2315–2326.

- [95] Fajdek-Bieda A, Wróblewska A. The Use of Natural Minerals as Reinforcements in Mineral-Reinforced Polymers: A Review of Current Developments and Prospects. *Polymers (Basel)* 2024; 16: 2505.
- [96] Chandra P, Venkatarayappa R, Chandrashekar SD, et al. Enhancing the Interfacial Adhesion and Mechanical Strength of Pultruded ECR–Glass Fiber Composites with Nanofiller-Infused Epoxy Resin. *Journal of Composites Science* 2025; 9: 321.
- [97] Kumar V, Barnwal A, Shukla RK, et al. Enhancement of Thermal Conductivity in Polymer Composites by Maximizing Surface-Contact Area of Polymer-Filler Interface.
- [98] Iler RK. *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. Wiley, 1979.
- [99] Currie HA, Perry CC. Silica in Plants: Biological, Biochemical and Chemical Studies. *Ann Bot* 2007; 100: 1383–1389.
- [100] Gonçalves MC. Sol-Gel Silica Nanoparticles in Medicine: A Natural Choice. Design, Synthesis and Products. *Molecules* 2018; 23: 2021.
- [101] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci* 1968; 26: 62–69.
- [102] Rahman IA, Padavettan V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review. *J Nanomater*; 2012. Epub ahead of print 10 January 2012. DOI: 10.1155/2012/132424.
- [103] Mahović Poljaček S, Priselac D, Tomašegović T, et al. Quantitative Analysis of Morphology and Surface Properties of Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone)/Hydrophilic Nano-Silica Blends. *Polymers (Basel)* 2024; 16: 1739.
- [104] *Temperature Compensation Technology for Computer-to-Plate Devices*. 2025.
- [105] Priselac D, Mahović Poljaček S, Tomašegović T, et al. Properties of PLA/PCL/SiO₂ Composites Produced by Pressing Method and FDM Additive Manufacturing. In: Džijan I, Šolić S, Tropša V (eds) *MATRIB 2023 - International conference on Materials, Tribology, Recycling : conference proceedings*. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju (HDMT), 2023, pp. 306–315.
- [106] Priselac D, Tomašegović T, Mahović Poljaček S, et al. Thermal, surface and mechanical properties of PCL/PLA composites with coconut fibres as an alternative material to photopolymer printing plates. *Tehnički glasnik* 2017; 11: 111–116.
- [107] Priselac D, Mahović Poljaček S, Tomašegović T, et al. Comparison of functional properties of polyoxymethylene and biodegradable materials in the production of printing plates for relief printing. In: *Printing and Design 2020*. Zagreb, Croatia, 2020, pp. 68–77.
- [108] Mahović Poljaček S, Priselac D, Stanković Elesini U, et al. Preparation, properties, and laser processing of poly(ϵ -caprolactone)/poly(lactic acid) blends with addition of

- natural fibers as a potential for printing plates application. *Polym Eng Sci* 2021; 61: 2295–2310.
- [109] Priselac D, Mahović Poljaček S, Tomašegović T, et al. Blends Based on Poly(ϵ -Caprolactone) with Addition of Poly(Lactic Acid) and Coconut Fibers: Thermal Analysis, Ageing Behavior and Application for Embossing Process. *Polymers (Basel)* 2022; 14: 1792.
- [110] Mahović Poljaček S, Priselac D, Tomašegović T, et al. Effect of the Addition of Nano-Silica and Poly(ϵ -caprolactone) on the Mechanical and Thermal Properties of Poly(lactic acid) Blends and Possible Application in Embossing Process. *Polymers (Basel)* 2022; 14: 4861.
- [111] Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, et al. *Introduction to spectroscopy*. Cengage learning, 2014.
- [112] Gauglitz G, Moore DS. *Handbook of spectroscopy*. Wiley Online Library, 2014.
- [113] Stuart B. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. 1st ed. J. Wiley, 2004.
- [114] Griffiths PR., De Haseth JA. *Fourier transform infrared spectrometry*. 2nd ed. John Wiley & Sons, 2007.
- [115] Smith B. *Infrared Spectral Interpretation*. 1st Edition. CRC Press, 1999. Epub ahead of print 1999. DOI: 10.1201/9780203750841.
- [116] Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3rd ed. New York: Kluwe Academic / Plenum Publishers, 2003.
- [117] Worsfold P, Townshend A, Poole C (eds). *Encyclopedia of Analytical Science*. 2nd ed. Elsevier, 2005.
- [118] Mužina K. *BW kao kompatibilizator PCL/PLA mješavina*. Diplomski Rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
- [119] Domagoj Vrsaljko. *Studij fenomena međupovršina u kompozitima i polimernim mješavinama*. Doktorska Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2008.
- [120] Israelachvili JN. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 2011.
- [121] Steinmann S, Gronski W, Friedrich C. Influence of selective filling on rheological properties and phase inversion of two-phase polymer blends. *Polymer (Guildf)* 2002; 43: 4467–4477.
- [122] HOBBS S, DEKKERS M, WATKINS V. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. *Polymer (Guildf)* 1988; 29: 1598–1602.
- [123] Ravati S, Favis BD. Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting. *Polymer (Guildf)* 2010; 51: 4547–4561.

- [124] Franck A. *Viscoelasticity and dynamic mechanical testing*.
- [125] ASTM International. *ASTM D2240-15 Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness*. 2021.
- [126] Chieng B, Ibrahim N, Yunus W, et al. Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets. *Polymers (Basel)* 2013; 6: 93–104.
- [127] Sundar N, Keerthana P, Kumar SA, et al. Dual purpose, bio-based polylactic acid (PLA)-polycaprolactone (PCL) blends for coated abrasive and packaging industrial coating applications. *Journal of Polymer Research* 2020; 27: 386.
- [128] George Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3rd ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 20001.
- [129] Mina Hernandez JH. Effect of the Incorporation of Polycaprolactone (PCL) on the Retrogradation of Binary Blends with Cassava Thermoplastic Starch (TPS). *Polymers (Basel)* 2020; 13: 38.
- [130] Medeiros GS, Muñoz PAR, de Oliveira CFP, et al. Polymer Nanocomposites Based on Poly(ϵ -caprolactone), Hydroxyapatite and Graphene Oxide. *J Polym Environ* 2020; 28: 331–342.
- [131] Ali S, Khatri Z, Oh KW, et al. Preparation and characterization of hybrid polycaprolactone/cellulose ultrafine fibers via electrospinning. *Macromol Res* 2014; 22: 562–568.
- [132] Solechan S, Suprihanto A, Widyanto SA, et al. Investigating the Effect of PCL Concentrations on the Characterization of PLA Polymeric Blends for Biomaterial Applications. *Materials* 2022; 15: 7396.
- [133] Zhuo R, Zhang Y, Li G, et al. Structural evolution of poly(lactic acid) upon uniaxial stretching investigated by in situ infrared spectroscopy. *Vib Spectrosc* 2016; 86: 262–269.
- [134] Radjabian M, Kish MH, Mohammadi N. Characterization of poly(lactic acid) multifilament yarns. I. The structure and thermal behavior. *J Appl Polym Sci* 2010; 117: 1516–1525.
- [135] Opaprakasit P, Opaprakasit M, Tangboriboonrat P. Crystallization of Polylactide and its Stereocomplex Investigated by Two-Dimensional Fourier Transform Infrared Correlation Spectroscopy Employing Carbonyl Overtones. *Appl Spectrosc* 2007; 61: 1352–1358.
- [136] Leroy A, Ribeiro S, Grossiord C, et al. FTIR microscopy contribution for comprehension of degradation mechanisms in PLA-based implantable medical devices. *J Mater Sci Mater Med* 2017; 28: 87.

- [137] Wu N, Wang H, Ding M, et al. Cold-crystallization behavior of poly(L-lactide)/ACR blend films investigated by *in situ* FTIR spectroscopy. *J Appl Polym Sci* 2013; 127: 4617–4623.
- [138] Vyavahare O, Ng D, Hsu SL. Analysis of Structural Rearrangements of Poly(lactic acid) in the Presence of Water. *J Phys Chem B* 2014; 118: 4185–4193.
- [139] Herrera-Gómez A, Velázquez-Cruz G, Martín-Polo MO. Analysis of the water bound to a polymer matrix by infrared spectroscopy. *J Appl Phys* 2001; 89: 5431–5437.
- [140] Seng CT, A/L Eh Noum SY, A/L Sivanesan SK, et al. Reduction of hygroscopicity of PLA filament for 3D printing by introducing nano silica as filler. 2020, p. 020024.
- [141] Moldovan A, Cuc S, Prodan D, et al. Development and Characterization of Polylactic Acid (PLA)-Based Nanocomposites Used for Food Packaging. *Polymers (Basel)* 2023; 15: 2855.
- [142] Cyran JD, Donovan MA, Vollmer D, et al. Molecular hydrophobicity at a macroscopically hydrophilic surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2019; 116: 1520–1525.
- [143] Hassanali AA, Singer SJ. Model for the Water–Amorphous Silica Interface: The Undissociated Surface. *J Phys Chem B* 2007; 111: 11181–11193.
- [144] Bolis V, Cavenago A, Fubini B. Surface Heterogeneity on Hydrophilic and Hydrophobic Silicas: Water and Alcohols as Probes for H-Bonding and Dispersion Forces. *Langmuir* 1997; 13: 895–902.
- [145] Bolis V, Fubini B, Marchese L, et al. Hydrophilic and hydrophobic sites on dehydrated crystalline and amorphous silicas. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1991; 87: 497.
- [146] Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté J-C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends. *Polymer (Guildf)* 2009; 50: 1333–1350.
- [147] Zaikin AE, Karimov R.R., Arkhireev V.P. A Study of the Redistribution Conditions of Carbon Black Particles from the Bulk to the Interface in Heterogeneous Polymer Blends. *Colloid Journal* 2001; 63: 53–59.
- [148] Elias L, Fenouillot F, Majeste JC, et al. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. *Polymer (Guildf)* 2007; 48: 6029–6040.
- [149] Elias L, Fenouillot F, Majesté J-C, et al. Migration of nanosilica particles in polymer blends. *J Polym Sci B Polym Phys* 2008; 46: 1976–1983.
- [150] Yu F, Huang H-X. Simultaneously toughening and reinforcing poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blend via enhancing interfacial adhesion by hydrophobic silica nanoparticles. *Polym Test* 2015; 45: 107–113.

- [151] de Aguiar J, Decol M, Pachekoski WM, et al. Mixing-sequence controlled selective localization of carbon nanoparticles in PLA/PCL blends. *Polym Eng Sci* 2019; 59: 323–329.
- [152] Chuaponpat N, Ueda T, Ishigami A, et al. Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Co-Continuous Porous Structure of PLA/PVA Blends by Phase Separation. *Polymers (Basel)* 2020; 12: 1083.
- [153] Fukushima K, Tabuani D, Abbate C, et al. Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica. *Eur Polym J* 2011; 47: 139–152.
- [154] Zhang C, Lan Q, Zhai T, et al. Melt Crystallization Behavior and Crystalline Morphology of Polylactide/Poly(ϵ -caprolactone) Blends Compatibilized by Lactide-Caprolactone Copolymer. *Polymers (Basel)* 2018; 10: 1181.
- [155] Mamun MA Al, Kasahara Y, Tasaki T, et al. Spherulitic formation and characterization of partially fluorinated copolymers and their nanohybrids with functional fillers. *Polym Eng Sci* 2017; 57: 161–171.
- [156] Zhou W, Yuan S, Tan L, et al. Crystallization, morphology, and mechanical properties of poly(butylene succinate)/poly(ethylene oxide)-polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. *Polym Eng Sci* 2012; 52: 2063–2070.
- [157] Laoutid F, Estrada E, Michell RM, et al. The influence of nanosilica on the nucleation, crystallization and tensile properties of PP–PC and PP–PA blends. *Polymer (Guildf)* 2013; 54: 3982–3993.
- [158] Przybysz-Romatowska M, Haponiuk J, Formela K. Poly(ϵ -Caprolactone)/Poly(Lactic Acid) Blends Compatibilized by Peroxide Initiators: Comparison of Two Strategies. *Polymers (Basel)* 2020; 12: 228.
- [159] Fenni SE, Müller AJ, Cavallo D. Understanding polymer nucleation by studying droplets crystallization in immiscible polymer blends. *Polymer (Guildf)* 2023; 264: 125514.
- [160] Dadras Chomachayi M, Jalali-arani A, Beltrán FR, et al. Biodegradable Nanocomposites Developed from PLA/PCL Blends and Silk Fibroin Nanoparticles: Study on the Microstructure, Thermal Behavior, Crystallinity and Performance. *J Polym Environ* 2020; 28: 1252–1264.
- [161] Nematollahi M, Jalali-Arani A, Modarress H. Effect of nanoparticle localization on the rheology, morphology and toughness of nanocomposites based on poly(lactic acid)/natural rubber/nanosilica. *Polym Int* 2019; 68: 779–787.
- [162] Ocelić Bulatović V, Govorčin Bajsić E, Kučić Grgić D, et al. Toplinska svojstva biorazgradljivih mješavina PLA/TPS. *Kemija u industriji* 2018; 67: P33–P42.
- [163] Bai H, Xiu H, Gao J, et al. Tailoring Impact Toughness of Poly(lactide)/Poly(ϵ -caprolactone) (PLLA/PCL) Blends by Controlling Crystallization of PLLA Matrix. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012; 4: 897–905.

- [164] Ostafinska A, Fortelny I, Nevoralova M, et al. Synergistic effects in mechanical properties of PLA/PCL blends with optimized composition, processing, and morphology. *RSC Adv* 2015; 5: 98971–98982.
- [165] Jin F-L, Hu R-R, Park S-J. Improvement of thermal behaviors of biodegradable poly(lactic acid) polymer: A review. *Compos B Eng* 2019; 164: 287–296.
- [166] Aliotta L, Cinelli P, Coltelli MB, et al. Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of poly (lactic acid) (PLA). *Eur Polym J* 2017; 93: 822–832.
- [167] Nagarajan V, Mohanty AK, Misra M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. *ACS Sustain Chem Eng* 2016; 4: 2899–2916.
- [168] Ma Q, Georgiev G, Cebe P. Constraints in semicrystalline polymers: Using quasi-isothermal analysis to investigate the mechanisms of formation and loss of the rigid amorphous fraction. *Polymer (Guildf)* 2011; 52: 4562–4570.
- [169] Arnoult M, Dargent E, Mano JF. Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: Comparison of PET and PLLA. *Polymer (Guildf)* 2007; 48: 1012–1019.
- [170] Wang L, Wang Y, Huang Z, et al. Heat resistance, crystallization behavior, and mechanical properties of polylactide/nucleating agent composites. *Materials & Design (1980-2015)* 2015; 66: 7–15.
- [171] Wu S, Chen X, Yi M, et al. Improving Thermal, Mechanical, and Barrier Properties of Feather Keratin/Polyvinyl Alcohol/Tris(hydroxymethyl)aminomethane Nanocomposite Films by Incorporating Sodium Montmorillonite and TiO₂. *Nanomaterials* 2019; 9: 298.
- [172] Abdelrazek EM, Abdelghany AM, Badr SI, et al. Structural, optical, morphological and thermal properties of PEO/PVP blend containing different concentrations of biosynthesized Au nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology* 2018; 7: 419–431.
- [173] Abdelrazek EM, Elashmawi IS, El-khodary A, et al. Structural, optical, thermal and electrical studies on PVA/PVP blends filled with lithium bromide. *Current Applied Physics* 2010; 10: 607–613.
- [174] Fakhri V, Monem M, Mir Mohamad Sadeghi G, et al. Impact of poly(ϵ -caprolactone) on the thermal, <sc>dynamic-mechanical</sc> and crystallization behavior of polyvinylidene fluoride/poly(ϵ -caprolactone) blends in the presence of <sc>KIT</sc> -6 mesoporous particles. *Polym Adv Technol* 2021; 32: 4424–4439.
- [175] Bulatović VO, Mandić V, Grgić DK, et al. Biodegradable Polymer Blends Based on Thermoplastic Starch. *J Polym Environ* 2020; 29: 492–508.
- [176] Navarro-Baena I, Sessini V, Dominici F, et al. Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior. *Polym Degrad Stab* 2016; 132: 97–108.

- [177] Ferri JM, Fenollar O, Jorda-Vilaplana A, et al. Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/ polycaprolactone blends. *Polym Int* 2016; 65: 453–463.
- [178] Patrício T, Bártolo P. Thermal Stability of PCL/PLA Blends Produced by Physical Blending Process. *Procedia Eng* 2013; 59: 292–297.
- [179] Mofokeng JP, Luyt AS. Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(lactic acid) (PLA)/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO₂ as filler. *Polym Test* 2015; 45: 93–100.
- [180] Fragiadakis D, Pissis P, Bokobza L. Glass transition and molecular dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites. *Polymer (Guildf)* 2005; 46: 6001–6008.
- [181] Patrício T, Bártolo P. Thermal Stability of PCL/PLA Blends Produced by Physical Blending Process. *Procedia Eng* 2013; 59: 292–297.
- [182] Matta AK, Rao RU, Suman KNS, et al. Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends. *Procedia Materials Science* 2014; 6: 1266–1270.
- [183] Jeong H, Rho J, Shin J-Y, et al. Mechanical properties and cytotoxicity of PLA/PCL films. *Biomed Eng Lett* 2018; 8: 267–272.
- [184] Pilic B, Radusin T, Ristic I, et al. Hydrophobic silica nanoparticles as reinforcing filler for poly (lactic acid) polymer matrix. *Hem Ind* 2016; 70: 73–80.
- [185] Dorigato A, Sebastiani M, Pegoretti A, et al. Effect of Silica Nanoparticles on the Mechanical Performances of Poly(Lactic Acid). *J Polym Environ* 2012; 20: 713–725.
- [186] Horák Z, Fortelný I, Kolařík J, et al. Polymer Blends. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005. Epub ahead of print 15 April 2005. DOI: 10.1002/0471440264.pst276.
- [187] Wu C-S. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. *Polym Degrad Stab* 2003; 80: 127–134.
- [188] Delgado-Aguilar M, Puig R, Szadovski I, et al. Polylactic Acid/Polycaprolactone Blends: On the Path to Circular Economy, Substituting Single-Use Commodity Plastic Products. *Materials* 2020; 13: 2655.
- [189] Luyt AS, Antunes A, Popelka A, et al. Effect of poly(ϵ -caprolactone) and titanium (<scp>IV</scp>) dioxide content on the <scp>UV</scp> and hydrolytic degradation of poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends. *J Appl Polym Sci* 2021; 138: 51266.
- [190] Fortelny I, Ujcic A, Fambri L, et al. Phase Structure, Compatibility, and Toughness of PLA/PCL Blends: A Review. *Front Mater*; 6. Epub ahead of print 27 August 2019. DOI: 10.3389/fmats.2019.00206.

- [191] Urquijo J, Guerrica-Echevarría G, Eguiazábal JI. Melt processed PLA/PCL blends: Effect of processing method on phase structure, morphology, and mechanical properties. *J Appl Polym Sci* 2015; 132: n/a-n/a.
- [192] Imre B, Pukánszky B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *Eur Polym J* 2013; 49: 1215–1233.
- [193] Wachirahuttapong S, Thongpin C, Sombatsompop N. Effect of PCL and Compatibility Contents on the Morphology, Crystallization and Mechanical Properties of PLA/PCL Blends. *Energy Procedia* 2016; 89: 198–206.
- [194] Awad SA, Jawaid M, Fouad H, et al. A comparative assessment of chemical, mechanical, and thermal characteristics of treated oil palm/pineapple fiber/bio phenolic composites. *Polym Compos* 2022; 43: 2115–2128.
- [195] NETZSCH. POM (homo): Polyoxymethylene (Homopolymer). <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/polymers-netzsch-com/engineering-thermoplastics/pom-homo-polyoxymethylene-homopolymer>.
- [196] DuPontTM. DuPontTM Delrin® 100P BK602 ACETAL RESIN - Product Information. 2017.
- [197] CUTWISE. *CutWise Datasheet POM-C*.
- [198] Khan MMA, Saha S, Romoli L, et al. Optimization of Laser Engraving of Acrylic Plastics from the Perspective of Energy Consumption, CO2 Emission and Removal Rate. *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 2021; 5: 78.
- [199] Lyme Bay Press. Hot Foil Photopolymer Plates. <https://main.lymebaypress.co.uk/hot-foil-photopolymer-plates/>.

Popis slika

Slika 1: Prikaz tiskovne forme za visoki tisak	8
Slika 2 - Princip a) reljefnog tiska i b) dekorativnog foliotiska	9
Slika 3: Presjeci različitih tiskovnih formi za visoki tisak: a) jednoslojna tiskovna forma, b) višeslojna tiskovna forma, c) polimerna tiskovna forma s maskom za digitalne sustave izrade, d) tiskovna forma za lasersko graviranje.....	11
Slika 4: Shematski prikaz izrade fotopolimerne tiskovne forme od tekućeg fotopolimera: a) predekspozicija, b) glavna ekspozicija, c) razvijanje, d) sušenje, e) postekspozicija, f) izrađena tiskovna forma.....	13
Slika 5: Shematski prikaz izrade fotopolimerne tiskovne forme od krutog fotopolimera: a) glavna ekspozicija, b) razvijanje, c) sušenje, d) postekspozicija, e) izrađena tiskovna forma	14
Slika 6: Shematski prikaz CtP postupka s LAMS maskom: a) predekspozicija, b) laserska ablacija, c) glavna ekspozicija, d) razvijanje, e) sušenje, f) postekspozicija i g) izrađena tiskovna forma.....	15
Slika 7: Shematski prikaz CtP postupka s TIL filmom: a) laserska ablacija TIL filma, b) laminiranje TIL filma, c) predekspozicija, d) glavna ekspozicija, e) uklanjanje TIL filma, f) razvijanje, g) sušenje, h) postekspozicijam i i) izrađena tiskovna forma	16
Slika 8:Prikaz laserskog graviranja tiskovne forme: a) presjek tiskovne forme, b) lasersko graviranje tiskovne forme, c) usisavanje ili ispiranje u vodi i d) izrađena tiskovna forma.....	17
Slika 9: Podjela biorazgradivih materijala prema izvoru sirovina	19

Slika 10 - Prikaz plana rada.....	39
Slika 11 - Materijali: a) PLA (lijevo) i PCL (desno), b) nanočestice SiO ₂ (pri povećanju 1600x).....	40
Slika 12 - Izrada pločica: a) rezanje uzoraka nakon završetka miješanja u gnjetelici, b) priprema izrade pločice u kalupu, c) izrađena pločica	42
Slika 13 - Prikaz uređaja korištenih za izradu uzoraka: a) Brabender gnjetelica, b) hidraulička preša Fontune i c) uređaj za hlađenje Dake.....	42
Slika 14 – Priprema uzoraka za SEM analizu	47
Slika 15 - FTIR-ATR spektar PLA/PCL uzoraka: a) bez dodatka SiO ₂ , b) 1% SiO ₂ i c) 3% SiO ₂	59
Slika 16 - FTIR-ATR spektar PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka: a) 50/50, b) 70/30,c) 90/10 i d) 100 .	60
Slika 17 - Kontaktni kutovi referentnih kapljevina na PLA/PCL uzorcima: a) bez dodatka SiO ₂ , b) 1% SiO ₂ i c) 3% SiO ₂	62
Slika 18 – Ukupna slobodna površinska energija na PLA/PCL/ SiO ₂ uzorcima	64
Slika 19 - SEM snimke PLA/PCL/SiO ₂ površina uzoraka: a) 50/50/0, b) 50/50/1, c) 50/50/3, d) 60/40/0, e) 60/40/1, f) 60/40/3, g) 70/30/0, h) 70/30/1, i) 70/30/3, j) 80/20/0, k) 80/20/1, l) 80/20/3, m) 90/10/0, n) 90/10/1, o) 90/10/3, p) 100/0/0, q) 100/0/1, r) 100/0/3 (povećanje 300×)	69
Slika 20 - SEM snimke PLA/PCL/SiO ₂ presjeka uzoraka: a) 50/50/0, b) 50/50/1, c) 50/50/3 (povećanje 50×), d) 50/50/0, e) 50/50/1, f) 50/50/3 (povećanje 1000×).....	70
Slika 21 - SEM snimke PLA/PCL/SiO ₂ presjeka uzoraka: a) 60/40/0, b) 60/40/1, c) 60/40/3 (povećanje 50×), d) 60/40/0, e) 60/40/1, f) 60/40/3 (povećanje 1000×).....	71
Slika 22 - SEM snimke PLA/PCL/SiO ₂ presjeka uzoraka: a) 70/30/0, b) 70/30/1, c) 70/30/3 (povećanje 50×), d) 70/30/0, e) 70/30/1, f) 70/30/3 (povećanje 1000×).....	72
Slika 23 - SEM snimke PLA/PCL/SiO ₂ presjeka uzoraka: a) 80/20/0, b) 80/20/1, c) 80/20/3 (povećanje 50×), d) 80/20/0, e) 80/20/1, f) 80/20/3 (povećanje 1000×).....	72
Slika 24 - SEM snimke PLA/PCL/SiO ₂ presjeka uzoraka: a) 90/10/0, b) 90/10/1, c) 90/10/3 (povećanje 50×), d) 90/10/0, e) 90/10/1, f) 90/10/3 (povećanje 1000×).....	73
Slika 25 - SEM snimke PLA/SiO ₂ presjeka uzoraka: a) 100/0, b) 100/1, c) 100/3 (povećanje 50×), d) 100/0, e) 100/1, f) 100/3 (povećanje 1000×).....	73
Slika 26 - SEM-EDS snimka uzorka PLA/SiO ₂ 100/1	75
Slika 27 - SEM–EDS linijski profil uzorka PLA/SiO ₂ 100/1 (svjetlo obojeni graf prikazuje sirovu liniju intenziteta signala, dok tamno obojeni graf označava prosječnu liniju intenziteta)	76

Slika 28 - EDS mapa raspodjele elemenata uzorka PLA/SiO ₂ 100/3 sa gustim nakupinama silicija (strelice označavaju područja bogata silicijem).....	77
Slika 29 – Površinska morfologija uzoraka PLA/PCL 90/10 s: a) 1% SiO ₂ i b) 3% SiO ₂	78
Slika 30 – Morfologija površine uzoraka PLA/PCL 70/30 s: a) 1% SiO ₂ i b) 3% SiO ₂	79
Slika 31 - Matrica PLA (svijetla područja) i komponenta PCL (tamna područja) u uzorku PLA/PCL 50/50 s dodatkom (a) 1% SiO ₂ i (b) 3% SiO ₂ (povećanje 350×)	80
Slika 32 – Linijski profil uzorka PLA/PCL/SiO ₂ 50/50/3 (svjetlo obojeni graf prikazuje sirovu liniju intenziteta signala, dok tamno obojeni graf označava prosječnu liniju intenziteta)	81
Slika 33 - DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PLA/PCL uzoraka: a) bez SiO ₂ , b) 1% SiO ₂ i c) 3% SiO ₂	84
Slika 34 - DSC termogrami hlađenja PLA/PCL uzoraka: a) bez SiO ₂ , b) 1% SiO ₂ i c) 3% SiO ₂	86
Slika 35 – Krivulje PLA/PCL/SiO ₂ uzorka 50/50/0, 50/50/1 i 50/50/3 a) TG i b) DTG	91
Slika 36 - Krivulje PLA/PCL/SiO ₂ uzorka 60/40/0, 60/40/1 i 60/40/3 a) TG i b) DTG.....	91
Slika 37 - Krivulje PLA/PCL/SiO ₂ uzorka 70/30/0, 70/30/1 i 70/30/3 a) TG i b) DTG.....	91
Slika 38 - Krivulje PLA/PCL/SiO ₂ uzorka 80/20/0, 80/20/1 i 80/20/3 a) TG i b) DTG.....	92
Slika 39 - Krivulje PLA/PCL/SiO ₂ uzorka 90/10/0, 90/10/1 i 90/10/3 a) TG i b) DTG.....	92
Slika 40 - Krivulje PLA/SiO ₂ uzoraka 100/0, 100/1 i 100/3 a) TG i b) DTG.....	93
Slika 41 - DMA krivulja PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka a) 50/50/0, b) 50/50/1, c) 50/50/3	97
Slika 42 - DMA krivulja PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka a) 60/40/0, b) 60/40/1, c) 60/40/3	98
Slika 43 - DMA krivulja PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka a) 70/30/0, b) 70/30/1, c) 70/30/3	99
Slika 44 - DMA krivulja PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka: a) 80/20/0, b) 80/20/1, c) 80/20/3	100
Slika 45 - DMA krivulja PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka: a) 90/10/0, b) 90/10/1, c) 90/10/3	101
Slika 46 - DMA krivulja PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka: a) 100/0/0, b) 100/0/1, c) 100/0/3	102
Slika 47 – Prikaz razlika u temperaturi staklastog prijelaza između PLA-a i PCL-a dobivenih iz: a) pregiba krivulje elastičnog modula (E'), b) vrha krivulje modula gubitka (E''), c) vrhu krivulje tangens delta ($\tan\Delta$)	104
Slika 48 - Modul elastičnosti PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka	106
Slika 49 – Rastezna prekidna čvrstoća PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka.....	107
Slika 50 – Rastežno prekidno istežanje PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka	108

Slika 51 - Prikaz rezultata rada loma PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka	109
Slika 52 - Prikaz ovisnosti dijametra sfernih čestica PCL-a i rada loma	110
Slika 53 - Rezultati mjerenja tvrdoće uzoraka prema Shore D skali	111
Slika 54 - Digitalni zapis motiva za reprodukciju (širina linija, s lijeva: 1, 3 i 5 mm)	114
Slika 55 - Visina tiskovne forme, tiskovnih elemenata i slobodnih površina	115
Slika 56 - Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/PCL/SiO ₂ : a) 50/50/0, b) 50/50/1 i c) 50/50/3	115
Slika 57 - Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/PCL/SiO ₂ : a) 60/40/0, b) 60/40/1 i c) 60/40/3	116
Slika 58 - Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/PCL/SiO ₂ : a) 70/30/0, b) 70/30/1 i c) 70/30/3	117
Slika 59 - Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/PCL/SiO ₂ : a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3	117
Slika 60 - Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/PCL/SiO ₂ : a) 90/10/0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3	118
Slika 61 - Tiskovne forme izrađene od polimernih mješavina PLA/SiO ₂ : a) 100/0, b) 100/1 i c) 100/3.....	118
Slika 62 - Rezultati mjerenja visine tiskovnih elemenata (h_{TE}) na PLA/PCL/SiO ₂ uzorcima: a) 0% SiO ₂ , b) 1% SiO ₂ i c) 3% SiO ₂	121
Slika 63 - Geometrijska razlika između tiskovnih elemenata i slobodnih površina na PLA/PCL/SiO ₂ uzorcima: a) 0% SiO ₂ , b) 1% SiO ₂ , i c) 3% SiO ₂	122
Slika 64 - Prikaz rezultata mjerenja širine linija dobivenih laserskim graviranjem PLA/PCL/SiO ₂ uzoraka: a) 0% SiO ₂ , b) 1% SiO ₂ , i c) 3% SiO ₂	124
Slika 65 - Motiv za repordukciju u negativu i kontra-forma.....	125
Slika 66 - Probni otisci na recikliranom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 50/50/0, b) 50/50/1 i c) 50/50/3.....	126
Slika 67 - Probni otisci na uredskom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 50/50/0, b) 50/50/1 i c) 50/50/3	126
Slika 68 - Probni otisci na kartonu s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 50/50/0, b) 50/50/1 i c) 50/50/3	126
Slika 69 - Probni otisci na recikliranom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 60/40/0, b) 60/40/1 i c) 60/40/3.....	127

Slika 70 - Probni otisci na uredskom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 60/40/0, b) 60/40/1 i c) 60/40/3	127
Slika 71 - Probni otisci na kartonu s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 60/40/0, b) 60/40/1 i c) 60/40/3	127
Slika 72 - Probni otisci na recikliranom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 70/30/0, b) 70/30/1 i c) 70/30/3	127
Slika 73 - Probni otisci na uredskom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 70/30/0, b) 70/30/1 i c) 70/30/3	128
Slika 74 - Probni otisci na kartonu s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 70/30/0, b) 70/30/1 i c) 70/30/3	128
Slika 75 - Probni otisci na recikliranom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3	129
Slika 76 - Probni otisci na uredskom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3	129
Slika 77 - Probni otisci na kartonu s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3	129
Slika 78 - Probni otisci na recikliranom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 90/10/0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3	130
Slika 79 - Probni otisci na uredskom papiru s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 90/10/0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3	130
Slika 80 - Probni otisci na kartonu s tiskovnom formom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 90/10/0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3	130
Slika 81 - Probni otisci na recikliranom papiru s tiskovnom formom PLA/SiO ₂ : a) 100/0, b) 100/1 i c) 100/3	131
Slika 82 - Probni otisci na uredskom papiru s tiskovnom formom PLA/SiO ₂ : a) 100/0, b) 100/1 i c) 100/3	131
Slika 83 - Probni otisci na kartonu s tiskovnom formom PLA/SiO ₂ : a) 100/0, b) 100/1 i c) 100/3	131
Slika 84 – Probni otisci na recikliranom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 70/30/0, b) 70/30/1 i c) 70/30/3	133
Slika 85 - Probni otisci na uredskom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 70/30/1, b) 70/30/1 i c) 70/30/3	134
Slika 86 - Probni otisci na kartonu izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 70/30/1, b) 70/30/1 i c) 70/30/3	134

Slika 87 – Probni otisci na recikliranom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3	134
Slika 88 - Probni otisci na uredskom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3	135
Slika 89 - Probni otisci na kartonu izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 80/20/0, b) 80/20/1 i c) 80/20/3	135
Slika 90 - Probni otisci na recikliranom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 90/10/0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3	135
Slika 91 - Probni otisci na uredskom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 90/10/0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3	136
Slika 92 - Probni otisci na kartonu izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 90/10/0, b) 90/10/1 i c) 90/10/3	136
Slika 93 - Probni otisci na recikliranom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 100/0/0, b) 100/0/1 i c) 100/0/3	136
Slika 94 - Probni otisci na uredskom papiru izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 100/0/0, b) 100/0/1 i c) 100/0/3	137
Slika 95 - Probni otisci na kartonu izrađeni s polimernom mješavinom PLA/PCL/SiO ₂ : a) 100/0/0, b) 100/0/1 i c) 100/0/3	137

Popis tablica

Tablica 1 - Prikaz fizičkih svojstava korištenih polimera PLA i PCL i svojstava nanočestica SiO ₂	40
Tablica 2: Popis uzoraka i komponenti u uzorku	41
Tablica 3: Popis korištenih uređaja i njihovih karakteristika	43
Tablica 4 - Površinske napetosti referentnih kapljevina.....	49
Tablica 5 - Kontaktni kutovi referentnih kapljevina na mješavinama PLA/PCL/ SiO ₂	63
Tablica 6 - Ukupna slobodna površinska energija (γ_{uk}), disperzijska (γ_D) i polarna (γ_P) komponenta slobodne površinske energije.....	65
Tablica 7 - Ukupna slobodna površinska energija (γ_{uk}), disperzijska (γ_D) i polarna (γ_P) komponenta slobodne površinske energije za čisti PLA, čisti PCL i nanočestice SiO ₂ (Aerosil 200).....	66
Tablica 8 - Parametari adhezije u dvokomponentnim i trokomponentnim sustavima	66

Tablica 9 – Prosječni dijametar (d) sfernih čestica PCL-a u PLA/PCL/SiO ₂ uzorcima: 70/30/0, 70/30/3, 80/20/0, 80/20/1, 90/10/0, 90/10/1.....	74
Tablica 10 - Udio C, O i Si atoma u uzorku PLA/SiO ₂ 100/1.....	76
Tablica 11 - Udio C, O i Si u uzorku PLA/SiO ₂ 100/3.....	77
Tablica 12 - Sadržaj C, O i Si u uzorcima PLA/PCL/SiO ₂ 90/10/1 i 90/10/3	78
Tablica 13 - Sadržaj C, O i Si u uzorcima PLA/PCL/SiO ₂ 70/30/1 i 70/30/3	79
Tablica 14 - Sadržaj C, O i Si u uzorcima PLA/PCL/SiO ₂ 50/50/1 i 50/50/3	81
Tablica 15 - DSC analiza, 2. ciklus zagrijavanja.....	84
Tablica 16 - DSC analiza, ciklus hlađenja.....	86
Tablica 17 – Stupanj kristalnost uzoraka.....	88
Tablica 18 - Rezultati TGA analize (TG krivulja).....	93
Tablica 19 - Rezultati TGA analize (DTG krivulja).....	93
Tablica 20 - Rezultati DMA analize	103
Tablica 21 - Rezultati krivulje naprezanja - istezanja (modul elastičnosti (E), prekidna čvrstoća (σ), prekidno istezanje (ϵ_b) i rad loma (W)).....	109
Tablica 22 - Usporedba toplinskih i mehaničkih svojstava mješavina PLA/PCL/SiO ₂ 80/20/3, 90/10/3 i POM-a.....	112

PRILOZI

Prilog 1 - Rezultati mjerenja visine tiskovne forme, visine podloge i visine tiskovnih elemenata

PLA/PCL (%)	SiO ₂ (%)	h _{TF} (mm)	h _P (mm)	h _{TE} (mm)
50/50	0	1.34	1.09	0.25
	1	1.35	1.04	0.31
	3	1.32	1.10	0.22
60/40	0	1.28	1.06	0.22
	1	1.30	1.09	0.21
	3	1.29	1.09	0.21
70/30	0	1.30	1.09	0.22
	1	1.30	1.08	0.21
	3	1.29	1.04	0.26
80/20	0	1.27	1.08	0.18
	1	1.30	1.06	0.24
	3	1.31	1.05	0.26
90/10	0	1.29	1.06	0.24
	1	1.29	1.04	0.25
	3	1.30	1.03	0.26
100/0	0	1.24	1.02	0.22
	1	1.33	1.05	0.28
	3	1.32	1.05	0.27

Prilog 2 - Prikaz rezultata mjerenja širina linija dobivenih laserskim graviranjem uzoraka (nominalna vrijednost širine linija je 1000 μm)

Udio PLA/PCL (%)	Udio SiO ₂ (%)	Širina linije (μm)
50/50	0	694.02
	1	755.94
	3	801.1
60/40	0	650.16
	1	767.56
	3	816.57
70/30	0	612.75
	1	728.87
	3	900.42
80/20	0	598.56
	1	761.1
	3	985.56
90/10	0	666.93

	1	746.91
	3	838.53
100/0	0	710.79
	1	677.25
	3	942.99

ŽIVOTOPIS

Dino Priselac rođen je 25. listopada 1993. u Karlovcu. Nakon završene Gimnazije Karlovac, gdje je pohađao prirodoslovno-matematički smjer, 2012. godine na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisuje preddiplomski studij grafičke tehnologije, smjer tehničko-tehnološki, koji završava 2015. Potom upisuje diplomski studij grafičke tehnologije, a završava ga 2017. Krajem iste godine započinje poslijediplomski sveučilišni doktorski studij Grafičko inženjerstvo i oblikovanje grafičkih proizvoda na Grafičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Po završetku studija zapošljava se u poduzeću Prodigital d.o.o. gdje je radio kao grafičar pripreme. U akademskoj godini 2022./2023. zapošljava se kao asistent na zamjeni na Katedri za grafičke materijale i tiskovne forme Grafičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu gdje drži vježbe iz kolegija Tiskovne forme 1 i Tiskovne forme 2. Trenutačno je zaposlen na istome fakultetu kao suradnik na projektu *Strateško partnerstvo za istraživanje i razvoj pametnih proizvoda i usluga za povećanje učinkovitosti proizvodnje, rada i korištenja resursa upotrebnom naprednih digitalnih tehnologija – GrafIT*.

Dobitnik je Rektorove nagrade za akademsku godinu 2015./2016. za rad *Programsko upravljanje i manipulacija portretom u računarskoj grafici* te Dekanove nagrade za akademsku godinu 2016./2017. za objavljeni znanstveni rad u časopisu A kategorije. 2018. godine je u suradnji sa Silvijom Robertom Zaplatić sudjelovao na godišnjoj izložbi *HT nagrada za hrvatsku suvremenu umjetnost s radom 4 godišnja doba*.

Popis objavljenih radova

Radovi objavljeni u časopisima

Mahović Poljaček, Sanja; Priselac, Dino; Tomašegović, Tamara; Leskovac, Mirela; Šoster, Aleš; Stanković Elesini, Urška Quantitative analysis of morphology and surface properties of poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone)/hydrophilic nano-silica blends // *Polymers*, 16 (2024), 12; 1739, 21. doi: 10.3390/polym16121739

Mahović Poljaček, Sanja; Priselac, Dino; Tomašegović, Tamara; Stanković Elesini, Urška; Leskovšek, Mirjam; Leskovac, Mirela Effect of the addition of nano-silica and poly(ϵ -caprolactone) on the mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) blends and possible application in embossing process // *Polymers*, 14 (2022), 22; 4861, 17. doi: 10.3390/polym14224861

Priselac, Dino; Mahović Poljaček, Sanja; Tomašegović, Tamara; Leskovac, Mirela Blends based on poly(ϵ -caprolactone) with addition of poly(lactic acid) and coconut fibers: Thermal analysis, ageing behavior and application for embossing process // *Polymers*, 14 (2022), 9; 1792, 20. doi: 10.3390/polym14091792

Mahović Poljaček, Sanja; Priselac, Dino; Stanković Elesini, Urška; Leskovšek, Mirjam; Leskovac, Mirela Preparation, properties and laser processing of poly(ϵ -caprolactone)/poly(lactic acid) blends with addition of natural fibres as a potential for printing plates application // *Polymer engineering and science*, 61 (2021), 9; 2295-2310. doi: 10.1002/pen.25758

Priselac, Dino; Tomašegović, Tamara; Mahović Poljaček, Sanja; Cigula, Tomislav; Leskovac, Mirela Thermal, surface and mechanical properties of PCL/PLA composites with coconut fibres as an alternative material to photopolymer printing plates // *Tehnički glasnik*, 11 (2017), 3; 111-116

Radovi objavljeni u zbronicima radova

Priselac, Dino; Mahović Poljaček, Sanja; Tomašegović, Tamara; Maričević, Marko; Matijašić, Gordana; Gretić, Matija; Leskovac, Mirela Properties of PLA/PCL/SiO₂ Composites Produced by Pressing Method and FDM Additive Manufacturing // *MATRIB 2023 - International conference on Materials, Tribology, Recycling : conference proceedings* / Džijan, Ivo ; Šolić,

Sanja ; Tropša, Vlado (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju (HDMT), 2023. str. 306-315

Priselac, Dino; Mahović Poljaček, Sanja; Stanković Elesini, Urška; Leskovšek, Mirjam; Leskovac, Mirela Influence of silica nanoparticles on the chemical, surface and morphological properties of pla and pcl mixtures // Proceedings of the 2nd International Conference on Circular Packaging. Ljubljana: Pulp and Paper Institute, Faculty of Polymer Technology, 2021. str. 25-35. doi: 10.5281/zenodo.5255458

Priselac, Dino; Mahović Poljaček, Sanja; Tomašegović, Tamara; Leskovac, Mirela Comparison of functional properties of polyoxymethylene and biodegradable materials in the production of printing plates for relief printing // Printing & Design 2020: zbornik radova / Žiljak Gršić, Jana (ur.). Zagreb: Fotosoft, 2020. str. 68-77