

Utjecaj titanijevog dioksida na toplinska, mehanička i barijerna svojstva poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerata)

Čemerika, Ema

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:657197>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-30**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ema Čemerika

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Emma Čemerika**

Predala je izraden diplomski rad dana: 10. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 13. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ema Čemerika

**UTJECAJ TITANIJEVOG DIOKSIDA NA TOPLINSKA, MEHANIČKA I
BARIJERNA SVOJSTVA POLI(3-HIDROKSIBUTIRAT-KO-3-
HIDROKSIVALERATA)**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Zagreb, rujan 2024.



Financira
Europska unija
NextGenerationEU

Ovo istraživanje provedeno je u sklopu projekta „Proizvodnja i razvoj kompostabilne ambalaže iz otpadne biomase za pakiranje industrijski prerađenih prehrambenih proizvoda” (NPOO.C3.2.R3-II.04.0059) financiranog iz Nacionalnog plana oporavka i otpornosti (financiranog od strane Europske unije, NextGenerationEU).

Prije svega, posebno se želim zahvaliti svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Vesni Ocelić Bulatović, na nesebičnoj pomoći, strpljenju, vremenu, trudu te svim stručnim savjetima tijekom izrade ovog diplomskog rada. Profesorice, hvala Vam na mentorstvu tijekom završnog i diplomskog rada, i što ste uvijek bili tu da me usmjerite i podržite. Vaše vodstvo, ohrabrenje i inspiracija bili su ključni za ostvarenje ovog postignuća.

Zahvaljujem se i svim prijateljima i kolegama, koji su uvijek bili uz mene, pomogli mi i dijelili svoje znanje. Hvala na svim ispijenim kavama, smijehu i druženju. Veliko hvala kolegici Dori M. koja mi je uljepšala studiranje.

Posebnu i najveću zahvalnost dugujem svojoj obitelji, koja mi je neizmjereno pomagala tijekom cijelog mog studiranja. Vaša ljubav i podrška, žrtve koje ste činili za mene, vaša vjera u mene dali su mi snagu i motivaciju da ustrajem kroz sve izazove koji mi se nađu na putu. Bez vas ovo ne bi bilo moguće, hvala vam od srca na svemu!

SAŽETAK

Rastuća zabrinutost za očuvanje okoliša i smanjenje onečišćenja dovela je do sve većih izazova u razvoju i istraživanju prihvatljivih materijala. U ovom radu pripremljeni su nanokompoziti na bazi poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerata) (PHBV) kao polimerne matrice i nanočestica titanova dioksida (TiO_2) kao punila. PHBV je netoksičan polimer s visokim stupnjem kristalnosti, otporan je na ultraljubičasto zračenje, biokompatibilan je i biorazgradiv. S druge strane karakteriziraju ga slabija mehanička svojstva, izrazito je krut i krt. Iz tog razloga se PHBV-u dodaju nanočestice TiO_2 , koje doprinose poboljšanju mehaničkih svojstava, poput čvrstoće i elastičnosti te utječu na povećanje toplinske stabilnosti.

Da bi se odredila svojstva nanokompozita kao potencijalnih materijala za industriju pakiranja hrane, provedena su ispitivanja na PHBV/ TiO_2 nanokompozitima s različitim udjelima TiO_2 (1, 3, 5, 7 i 10 mas. %) te na čistoj PHBV matrici. Nanokompoziti su pripremljeni miješanjem u Brabender gnjetalici i prešanjem na hidrauličkoj preši. Toplinska svojstva ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Morfologija uzoraka određena je pretražnim elektronskim mikroskopom s disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDX). Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama i prigušenom totalnom refleksijom (FTIR-ATR) korištena je za određivanje vibracija funkcionalnih skupina. Mjerenjem kontaktnog kuta dobivene su informacije o slobodnoj površinskoj energiji, dok su mehanička svojstva ispitana mehaničkom kidalicom. Propusnost vodene pare određena je aparaturom po Herfeldu.

Rezultati istraživanja su pokazali da TiO_2 nanočestice utječu na fazne prijelaze PHBV matrice, smanjujući temperaturu taljenja i temperaturu kristalizacije, te povećavaju toplinsku stabilnost. Morfologija površina nanokompozita pokazuje ravnomjernu raspodjelu nanočestica. FTIR spektri pokazuju vibracije karakteristične za PHBV matricu i Ti-O-Ti veze. Izmjerene vrijednosti kontaktnih kutova pokazuju povećanje hidrofilnosti nanokompozita pri udjelu TiO_2 većim od 5 mas. %. Povećanjem udjela TiO_2 smanjuje se propusnost vodene pare te prekidna čvrstoća, prekidno istezanje i Youngov modul, ukazujući na lošija mehanička svojstva nanokompozita u odnosu na čistu PHBV matricu.

Ključne riječi: nanokompoziti, poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV), titanov dioksid (TiO_2), ambalaža za pakiranje hrane

ABSTRACT

The increasing concern for environmental preservation and pollution reduction has led to growing challenges in the development and research of sustainable materials. In this study, nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) as the polymer matrix and titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles as the filler were prepared. PHBV is a non-toxic polymer with a high degree of crystallinity, resistant to ultraviolet radiation, and is both biocompatible and biodegradable. However, it is characterized by weaker mechanical properties and is extremely rigid and brittle. Therefore, TiO_2 nanoparticles are added to PHBV to improve its mechanical properties, such as strength and elasticity, and to enhance its thermal stability.

To determine the properties of nanocomposites as potential materials for the food packaging industry, tests were conducted on PHBV/ TiO_2 nanocomposites with different TiO_2 contents (1, 3, 5, 7, and 10 wt. %) as well as on pure PHBV matrix. The nanocomposites were prepared by mixing in a Brabender kneader and pressing on a hydraulic press. Thermal properties were examined using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The morphology of the samples was determined using a scanning electron microscope with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR) analyzed the vibrations of functional groups. Contact angle measurements provided information about the free surface energy, while mechanical properties were tested using a mechanical tester. Water vapor permeability was determined using Herfeld equipment.

The results showed that TiO_2 nanoparticles influence the phase transitions of the PHBV matrix, reducing the melting temperature and the crystallization temperature, as well as enhancing thermal stability. The morphology of the nanocomposite surfaces shows a uniform distribution of nanoparticles. FTIR spectra reveal vibrations characteristic of the PHBV matrix and Ti-O-Ti bonds. The measured contact angle values indicate an increase in nanocomposite hydrophilicity with TiO_2 content greater than 5 wt. %. Increasing TiO_2 content decreases water vapor permeability, tensile strength, elongation at break and Young's modulus, indicating poorer mechanical properties of the nanocomposites compared to the pure PHBV matrix.

Keywords: nanocomposites, poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), titanium dioxide (TiO_2), food packaging

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Problemi plastike u okolišu.....	2
2.1.1. Bioplastika.....	4
2.1.2. Biorazgradnja plastike	5
2.2. Nova ambalaža u prehrambenoj industriji.....	6
2.2.1. Proizvodnja nanokompozita za pakiranje hrane	8
2.2.2. Vrste pakiranja.....	8
2.2.2.1. Antimikrobno pakiranje	9
2.2.2.2. Antioksidativno pakiranje	9
2.2.3. Biorazgradivi nanopremazi.....	10
2.3. Polihidroksialkanoati (PHA).....	11
2.3.1. Sinteza PHA	12
2.3.2. Svojstva PHA	15
2.3.3. Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV)	16
2.4. Titanov dioksid (TiO ₂).....	18
2.4.1. Nanočestice TiO ₂	19
2.4.1.1. Priprava nanočestica TiO ₂	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1. Materijali.....	23
3.2. Priprema nanokompozita PHBV/TiO ₂	24
3.3. Karakterizacija.....	26
3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	26
3.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)	27
3.3.3. Pretražni elektronski mikroskop (SEM).....	28
3.3.4. Infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama (FTIR)	28
3.3.5. Kontaktni kut.....	29
3.3.6. Barijerna svojstva	30
3.3.7. Mehanička svojstva.....	31
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	32

4.1.	Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)	32
4.2.	Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)	38
4.3.	Morfologija nanokompozita	43
4.4.	Struktura nanokompozita	46
4.5.	Slobodna energija površine nanokompozita	49
4.6.	Analiza propusnosti nanokompozita	54
4.7.	Mehanička svojstva nanokompozita	58
5.	ZAKLJUČAK	63
6.	LITERATURA	64

1. UVOD

Tijela Europske unije predviđaju porast broja stanovništva, što će rezultirati većom potražnjom za hranom, stoga predlažu primjenu održivih rješenja za osiguranje buduće proizvodnje i opskrbe hranom. Potrebno je opisati održive tehnike koje mogu povećati poljoprivredne prinose, a istovremeno smanjiti opterećenje i onečišćenje okoliša uzrokovano plastičnom ambalažom za hranu. Kao alternativa dosad korištenim polimerima dobivenima iz nafte, sve se više proučavaju polimeri na biološkoj bazi. Ipak, materijale koji će se koristiti za pakiranje hrane treba odabrati prema njihovim dobrim mehaničkim, toplinskim i antimikrobnim svojstvima. Primjer takvog polimera predstavlja poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV), polimer skupine polihidroksialkanoata (PHA). PHBV unatoč svojstvima poput biorazgradivosti, biokompatibilnosti, otpornosti na ultraljubičasto zračenje, alkohole, masti i ulja, pokazuje visoku krhkost, nisku otpornost na udarce i lošu toplinsku stabilnost. Iz tog razloga, PHBV-u se dodaje drugi materijal s ciljem poboljšanja njegovih svojstava.

Dodatak polimeru mogu biti nanočestice, primjerice nanočestice TiO_2 . Punilo na nanometarskoj skali ima strukturnu ulogu, djelujući kao pojačanje za poboljšavanje mehaničkih, barijernih i fizikalno-kemijskih svojstava polimerne matrice. Također, nanočestice mogu djelovati kao indikatori za plinove, kemijske i biološke kontaminante te promjene u okolišu. U ovom radu naglasak je stavljen na pripremu i karakterizaciju nanokompozita PHBV/ TiO_2 kao materijala za pakiranje hrane. Pripremljeni su nanokompoziti s udjelom TiO_2 od 1, 3, 5, 7 i 10 mas. %. Ispitana su njihova toplinska svojstva diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Morfologija prijelomne površine uzoraka provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom kombiniranim s disperzivnom energetsom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDX), a vibracije funkcionalnih skupina infracrvenom spektrometrijom s Fourierovim transformacijama i prigušenom totalnom refleksijom (FTIR-ATR). Slobodna površinska energija nanokompozita određena je mjerenjem kontaktnih kutova. Propusnost vodene pare ispitana je aparaturom po Herfeldu, te informacije o mehaničkim svojstvima dobivene su mjerenjem na mehaničkoj kidalici.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Problemi plastike u okolišu

Plastika predstavlja prijetnju okolišu. Preveliko korištenje plastičnih proizvoda i njihovo neprikladno odlaganje stvara veliki ekološki problem. Plastično smeće se prema Baselovoj konvenciji definira kao otrovni otpad pa je prekoračeni prijevoz takvog materijala zabranjen. [1] Razgradnja plastike je dugotrajan proces i plastični otpad opterećuje ekosustav stotinama godina. Primjerice, za obične polietilen tereftalat (PET) boce potrebno je između 200 i 400 godina da se potpuno razgrade u okolišu. Međutim, većina plastike se ne razgradi u potpunosti, već se samo razgradi na manje komponente, mikroplastiku. Mikroplastika se nakuplja u izvorima vode i time dospjeva u hranidbenu mrežu. Zbog velike koncentracije mikroplastike u tlu, dolazi do akumulacije određenih toksičnih spojeva iz sastava mikroplastike u životinje i biljke. Štoviše, fragmentirani plastični otpad pridonosi povećanju toksina u tlu i uzrokuje značajne promjene u sastavu i aktivnosti enzima u tlu. Nedavno je otkriveno da se čestice mikroplastike nalaze i u ljudskoj krvi, u vrijednosti od 1,6 g/ml. Aditivi koji se koriste u plastici drugi su značajan problem kod povećanja toksičnosti uzrokovane plastikom. Dodaci plastici oštećuju funkciju organa kod kralježnjaka i izrazito su kancerogeni. [1]

Brza proizvodnja i stalni porast upotrebe plastičnih proizvoda premašuju sposobnost društva da se nosi s tim problemom. U plastici se koristi oko 13000 kemikalija, od kojih je više od 3000 klasificirano kao opasno. To znači da su te tvari službeno priznate kao toksične ili posjeduju druga zabrinjavajuća svojstva. Negativni utjecaj plastike na okoliš očituje se kroz cijeli njezin životni ciklus, od sirovine, preko proizvodnje i korištenja, do konačnog odlaganja. [2] Jednokratni plastični proizvodi, a posebno folije za pakiranje hrane ključne su kao ambalaža u prehrambenoj industriji. Procjenjuje se da se svaki dan upotrebi milijun jednokratnih plastičnih proizvoda, što u konačnici rezultira s oko 480 milijardi godišnje. Samo 10 % ovih proizvoda za jednokratnu upotrebu se reciklira, unatoč tome što se koristi PET, koji je jedan od lakših materijala za recikliranje. Jednokratna plastična pakiranja, s druge strane, pokazuju i određene prednosti, te kod pakiranja osjetljivih namirnica sprječavaju kontaminaciju pakiranog proizvoda, čuvaju hranu i održavaju je svježom. Zbog svoje sigurnosti, fleksibilnosti i isplativosti, plastika je najbolji izbor materijala za ovakve vrste proizvoda. Također, jednokratna plastična ambalaža relativno je niske cijene i može se koristiti u različitim veličinama i oblicima. [3]

Gotovo 50 % cjelokupnog plastičnog otpada nastaje u industrijski razvijenim zemljama, poput Sjedinjenih Američkih Država, Europe i Japana, a količina plastičnog otpada godišnje po

osobi varira od 69 do 221 kg [3]. Većina proizvedenog plastičnog otpada odlaže se na odlagališta/deponije ili u okoliš, a predviđa se da će se trend neprimjerenog odlaganja otpada u okoliš samo povećavati. [4] Zbog toga je važan prethodno spomenuti sporazum između političkih tijela, proizvođača i potrošača, s ciljem promicanja održivih alternativa. [5] Trenutno linearno gospodarstvo vođeno parolom „napravi-upotrijebi-odloži“ dovodi do značajnih negativnih učinaka – iscrpljivanje resursa, emisija stakleničkih plinova, šteta u ekosustavima i manje bioraznolikosti. [5]

Skupština Ujedinjenih naroda za okoliš (*United Nations Environmental Assembly*, UNEA) jednoglasno je usvojila rezoluciju o stvaranju globalnog i obvezujućeg pravnog ugovora za rješavanje plastičnog otpada u okolišu. Navodi važnost održive proizvodnje i potrošnje plastike kroz primjenu kružnog gospodarstva. Jedan od načina za rješavanje onečišćenja plastikom je fokusiranje na sprječavanje nastanka plastičnog otpada, što se ostvarilo ograničavanjem stavljanja na tržište određenih plastičnih proizvoda, najčešće za jednokratnu upotrebu, za koje su dostupne održivije alternative (štapići za uši, pribor za jelo, tanjuri, štapići za balone, čaše). Potrebno je pozornost obratiti i na projektiranje, odnosno dizajniranje plastičnih proizvoda, jer je ta faza važna za provedbu mjera za prijelaz na održivije proizvode. Proizvod mora biti takvog dizajna da je moguće njegovo recikliranje i ponovno korištenje. U kružnoj ekonomiji spominje se i proširena odgovornost proizvođača, koja se temelji na ideji da su proizvođači odgovorni za utjecaj svojih proizvoda na okoliš. Zadaća proizvođača je zbrinjavanje svojih proizvoda nakon potrošnje, što uključuje recikliranje i pravilno odlaganje. [4]

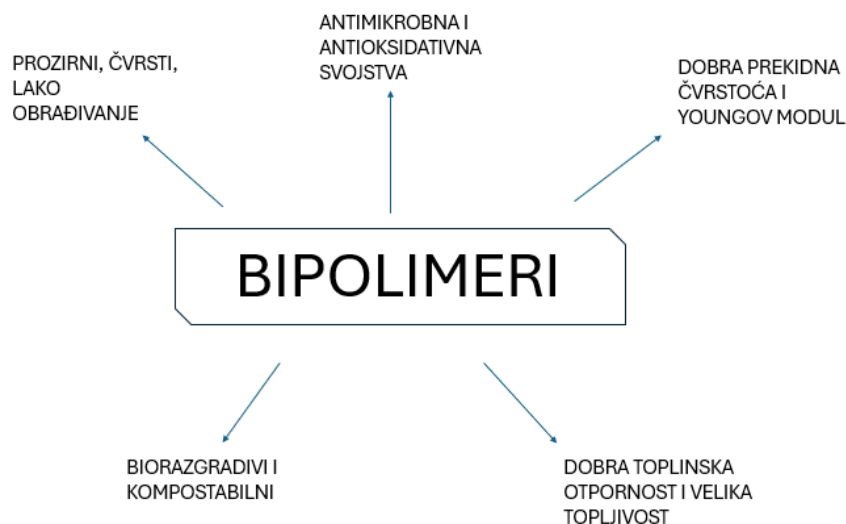
Prvi Paket za kružno gospodarstvo (*Circular Economy Package*, CEP) iznijela je 2015. godine Europska unija, a on uključuje revidirane zakonske prijedloge o otpadu, kao i sveobuhvatni akcijski plan za promicanje kružnog gospodarstva. Kružno gospodarstvo opisano je kao ekonomski sustav, gdje se vrijednost proizvoda, materijala i resursa održava u gospodarstvu što je duže moguće, a stvaranje otpada svedeno je na minimum. Akcijski plan Europske unije za kružno gospodarstvo također uspostavlja prioritetna područja poput plastike, hrane, kritičnih sirovina, građevinskih materijala, materijala za sušenje, biomasa i proizvoda na bazi biomase, a završava postavljanjem vremenskog okvira za dovršetak radnji zbrinjavanja navedenih materijala. [3] Prema Ženevskoj mreži za okoliš (*Geneva Environment Network*) (2023.), oslanjanje samo na recikliranje nije dovoljno rješenje, jer se za tu namjenu prikuplja samo 14 % plastičnog otpada. Prema Europskoj komisiji (2023.) i Europskoj strategiji za plastiku u kružnoj ekonomiji (2018.), proizvodnja plastike i spaljivanje plastičnog otpada doprinose povećanju emisije ugljikova dioksida za čak 400 milijuna tona godišnje. [5] Da bi se

pridonijelo smanjenju ovisnosti o korištenju fosilnih goriva, a samim time i smanjenje emisije ugljikova dioksida, preporuča se korištenje reciklirane plastike. [5] Postavljeni su i zajednički ciljevi Europske unije: do 2030. u Europskim zemljama 65 % komunalnog i 70 % ambalažnog otpada treba reciklirati, a samim time će se odlaganje komunalnog otpada smanjiti na 10 %. Ciljeve je potrebno uskladiti, definirati i pojasniti pravni status za recikliranje plastičnih materijala, a Europska unija će postaviti stroža pravila i nove obveze o prikupljanju otpada. [3]

2.1.1. Bioplastika

Pojačana svijest o zaštiti okoliša potaknula je razvoj različitih polimera na biološkoj bazi, proizvedenima iz obnovljivih izvora, kao alternative polimerima dobivenima iz nafte. Glavna fizikalno-kemijska i funkcionalna svojstva takvih biopolimera (bioplastike) prikazana su na slici 1. [6] Plastika se smatra biorazgradivom ako se može razgraditi na vodu, ugljikov dioksid i biomasu u određenom vremenskom okviru. Važno je naglasiti da nije sva plastika na biološkoj bazi biorazgradiva i da nije sva biorazgradiva plastika proizvedena na biološkoj bazi. Bioplastika ima manji ugljični otisak, čime se smanjuje emisija stakleničkih plinova. U određenim okolnostima, biorazgradiva plastika se može razgraditi prirodnim putem, što pomaže u smanjenju količine plastičnog otpada. Biorazgradiva plastika može se koristiti za zamjenu konvencionalne plastike kako bi se riješio problem onečišćenja okoliša plastikom, a istodobno osigurava dugoročnu dostupnost naftnih resursa. [3]

Tako se u posljednjih dvadesetak godina kao proizvodi za pakiranje hrane predlažu brojni polimeri na biološkoj bazi, biorazgradivi i jestivi polimeri. Nažalost, korištenje bioplastike za pakiranje hrane do sada je bilo ograničeno njihovim lošim barijernim i mehaničkim svojstvima. Općenito je zamjena plastične ambalaže za hranu proizvedena samo od jednog potpuno čistog biopolimera teško dostižan cilj. Zbog ovog razloga biopolimeri se često miješaju s drugim polimerima ili im se dodaju različita punila kako bi im se poboljšala svojstva. [6]



Slika 1. Svojstva biopolimera [6]

2.1.2. Biorazgradnja plastike

Biorazgradnja opisuje razgradnju plastike tijekom određenog vremenskog razdoblja pomoću djelovanja mikroorganizama i enzima. Selekcijom i izolacijom mikroorganizama koji razgrađuju plastiku iz okolišnih rezervoara pravilnom kvantifikacijom analitičkim metodama, može se ispitivati biorazgradnja plastike *in situ* ili u laboratorijskim uvjetima. Mikroorganizmi koriste plastiku kao izvor energije, hrane i za reprodukciju. Aerobni mikroorganizmi koriste ugljik iz plastike za proizvodnju ugljikovog dioksida, vode i novih stanica. Anaerobni mikroorganizmi s druge strane troše ugljik za proizvodnju biomase, metana, sumporovodika i plina dušika. [1]

Plastika se razgrađuje zbog niza razloga, a vrijeme i način razgradnje ovise o mobilnosti, kristalnosti, molekulskoj masi, tipovima funkcionalnih skupina i aditiva dodanih u polimerne lance. Pojava mikroorganizama na površini plastike dovodi do smanjenja njezine molekulske mase zbog procesa biorazgradnje. U procesu poznatom kao mineralizacija, polimer se razgrađuje na svoje monomere, a zatim se ti monomeri razgrađuju na ugljikov dioksid, vodu i metan. Postoje brojne metode razgradnje plastike, a jedna od njih je enzimska razgradnja, koja uključuje hidrolizu i napad enzima na polimerni supstrat nakon hidrolitičkog cijepanja. Izvanstanični enzimi koje oslobađaju mikroorganizmi za biorazgradnju, razlažu polimere na manje molekule – monomere, dimere i oligomere. Prvenstveno su enzimi lipaza, proteinaza K i dehidrogenaza ključni za biorazgradnju plastike. Druga metoda razgradnje uključuje stvaranje

čistih zona, a u tom slučaju razgrađuju se emulgirani polimeri koji sadržavaju agar ploče za razgradnju plastike. Izvanstanični enzimi mikroorganizama difundiraju preko agra i raspadaju se te postaju topljivi u vodi. Ovim procesom razgrađuju se polimeri poput poli (hidroksi-butirata) (PHB), polipropiolaktona (PPL) i polikaprolaktona (PCL). Bakterije poput *Pseudomonas lemoignei* i *Streptomyces* sp. te gljivice proizvode enzime koji razgrađuju PHB. PHB koriste bakterije za skladištenje energije i ugljika. PHB može biti biorazgradivi u anaerobnim i aerobnim uvjetima bez stvaranja toksičnih nusprodukata. Smatra se da mikroorganizmi koji razgrađuju PHB čine 0,5 do 9,6 % svih mikroorganizama, a mnogi od njih mogu se izolirati pri sobnoj temperaturi. [1]

2.2. Nova ambalaža u prehrambenoj industriji

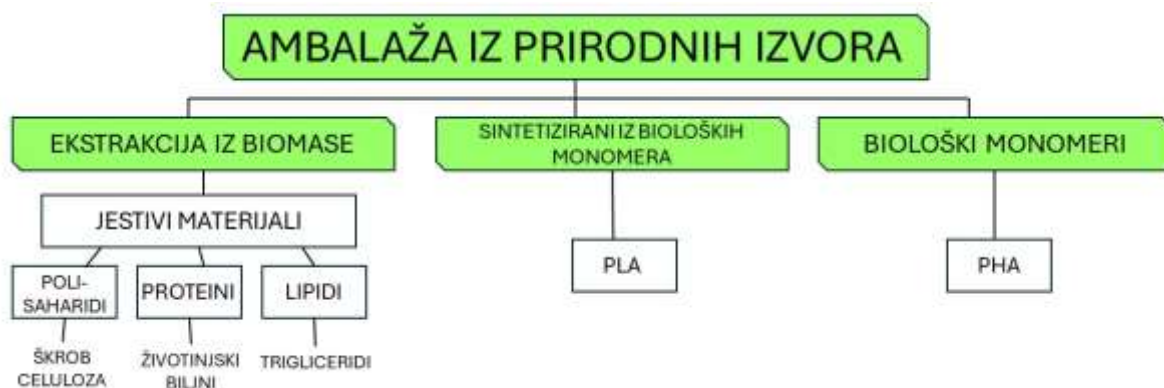
Trenutna globalna kriza u poljoprivredi izaziva ozbiljnu zabrinutost, a doprinosi joj iscrpljivanje prirodnih resursa, gubitak i rasipanje hrane, rast stanovništva te klimatske promjene. Ujedinjeni narodi procjenjuju da bi porast stanovništva moglo doseći broj od 9,15 milijardi ljudi do 2050. godine, stoga je nužno početi primjenjivati održiva rješenja kako bi se osigurala budućnost proizvodnje i opskrbe hranom, jer se predviđa povećanje potražnje za poljoprivrednim dobrima za 60 %. Potrebno je adekvatno opisati i definirati sveobuhvatne i održive tehnike koje mogu povećati poljoprivredne prinose, a istovremeno smanjiti onečišćenje okoliša povezano s poljoprivredom. [7]

Pakiranje hrane u tome igra važnu ulogu jer mora osigurati kvalitetu i sigurnost hrane u cijelom distribucijskom lancu. Glavna funkcija ambalaže za hranu je zaštita od patogenih mikroorganizama ili kemijske kontaminacije, kao i od nepovoljnih uvjeta okoliša (kisik, ugljikov dioksid, vlaga, svjetlost). Tijekom proizvodnje pakiranja za hranu u obzir se uzimaju i troškovi energije i materijala, mogućnost recikliranja, održivost i raspoloživost. Stoga materijale za pakiranje treba pažljivo birati kako bi se osigurala predviđene karakteristike, u smislu mehaničke, fizičke i toplinske otpornosti, barijernih i antimikrobnih svojstava. [8] Korištenje sintetičke plastike u ambalaži za hranu nastoji se odbaciti i povećati potražnja za ekološkim pakiranjem. Podjela ambalaže proizvedene iz prirodnih izvora prikazana je na slici 2. [7]

Jedna od mogućih alternativa su bio-nanokompoziti. Nanokompoziti na biološkoj osnovi višefazni su materijali dobiveni kombinacijom dviju ili više komponenata, uključujući matricu, kao kontinuiranu fazu, i diskontinuiranu fazu na nanometarskoj skali. Nanopunila imaju strukturnu ulogu, djelujući kao pojačanje za poboljšavanje mehaničkih, barijernih i

fizikalno-kemijskih svojstava biopolimerne matrice. Nanopunila mogu se podijeliti u tri glavne kategorije prema dimenzijama nanoveličina: (1) nanokristali, nanosfere ili nanočestice s tri nanometrijske dimenzije, (2) nanoštapići, nanofibrile ili nanocijevi koje prikazuju dvije nanometarske dimenzije, i (3) nanoplohe ili nanopločice sa samo jednom dimenzijom nanoveličine. [8]

Anorganske nanočestice u polimerima i kompozitima predstavljaju napredak u istraživanju ovih područja jer nude značajne prednosti za sigurnost i održivost hrane. Dakle, aktivni i pametni materijali koji se koriste u pakiranju hrane uključuju biorazgradive polimere, nanokompozitne materijale, nanostrukturirane materijale i prilagođene nanočestice. [7] Glavni doprinosi nanotehnologije u pakiranjima hrane su potpomaganje funkcionalnih prednosti materijala i djelovanje kao indikatori za plinove, kemijske i biološke kontaminante te promjene u okolišu. Najčešće korištene nanočestice su srebro, cinkov oksid, grafemski materijali i titanov dioksid. Nanočestice na bazi srebra proučavaju se zbog njihovog zaštitnog učinka protiv bakterija, gljivica i virusa. Nanočestice cinkovog oksida pružaju zaštitu od ultraljubičastih zraka, zaštitu od oksidacije, zaštitu od nekih vrsta bakterija, gljiva i spora te daju bolja mehanička i barijerna svojstva. Pokazalo se da prisutnost nanočestica pridonosi produljenoj svježini hrane podizanjem toplinske stabilnosti materijala za pakiranje čak do 350 %. Bio-nanokompozitni film za pakiranje hrane na bazi nanočestica titanijevog dioksida ima smanjenu propusnost vodene pare i manju topljivost u vodi, ali povećanu vlačnu čvrstoću. Titanijev dioksid se tako može i kombinirati s drugim materijalima, poput izolata proteina sezama, koji zajedno smanjuju propusnost pakiranja za vodenu paru i topljivost filmova, a povećavaju prekidnu čvrstoću, hidrofobnost i neprozirnost. [9]



Slika 2. Podjela ambalaže dobivene iz prirodnih izvora u tri kategorije [8]

2.2.1. Proizvodnja nanokompozita za pakiranje hrane

Formulacija materijala za pakiranje mora sadržavati najmanje jedan polimer koji služi kao matrica. Kako bi se postigla željena svojstva, većinom se dodaje i drugi materijal, primjerice nanočestice. Također, moguće je dodati i plastifikator koji će poboljšati sposobnost obrade, krtoš i toplinska svojstva materijala. Plastifikatori se mogu dodati tijekom procesa polimerizacije ili tijekom postupka spajanja ili miješanja. Ambalažni materijali mogu se proizvesti iz dvije metode, takozvanim mokrim i suhim postupcima. Mokri postupak uključuje lijevanje i isparavanje otapala iz otopine u kojoj se nalazi biopolimer. Ova metoda vrlo je česta u laboratorijskim procesima, a poznata je kao metoda lijevanja otapala. Često se koristi za dobivanje bio-nanokompozita koji se koriste kao premazi, budući da se otopina s polimerom nanosi na površinu i formira se sloj filma. Otapalo će ispariti i film će se osušiti, na što će utjecati protok zraka, temperatura, relativna vlažnost zraka i vrijeme sušenja. Suhi postupak temelji se na termoplastičnim svojstvima materijala, uključuje miješanje i taljenje te prešanje biopolimera. Ova metoda je ekološki prihvatljivija jer ne koristi toksična organska otapala. [8]

2.2.2. Vrste pakiranja

Pakiranje hrane klasificira se u četiri kategorije na temelju funkcionalnosti: (1) ergonomsko, (2) informativno, (3) aktivno i (4) inteligentno. Informativno, aktivno i inteligentno pakiranje nudi potrošaču zaštitu i komunikaciju. Ergonomsko pakiranje povećava praktičnost i rukovanje istim, čineći ambalažu lakšu za korištenje i transport. Aktivna ambalaža je u interakciji s pakiranom hranom i okolnim okolišem, igrajući pritom dinamičku ulogu produljenja roka trajanja hrane i poboljšanja njezine sigurnosti, uz održavanje kvalitete. Cilj aktivne ambalaže je spriječiti ili odgoditi mehanizme odgovorne za razgradnju prehrambenih proizvoda. Obično se aktivno pakiranje postiže umetanjem aktivnih spojeva u materijale za pakiranje, koji se iz pakiranja oslobađaju u hranu ili apsorbiraju komponente iz okoline. Postoje različite kategorije aktivne ambalaže za hranu, na primjer antimikrobna, antioksidativna, hvatač vlage i kisika te ultraljubičaste barijere. Inteligentna ambalaža ima širu primjenu od aktivne, a obično se odnosi na dva različita pojma. Prvi koncept odnosi se na praćenje informacija o kvaliteti hrane, gdje materijali mogu otkriti kvarenje hrane mikroorganizmima i potaknuti promjene kako bi upozorili potrošača da prehrambeni proizvod nije u stanju za konzumaciju. Drugi koncept odnosi se na respozivno pakiranje, koje će pružiti mogućnost oslobađanja bioaktivnog spoja (npr. antimikrobnog spoja) ako se hrana počne kvariti. Ovakvo pakiranje

moglo bi reagirati na specifične promjene okoliša, poput temperature, pH i plinova, a posljedično može otpustiti antimikrobna sredstva, antioksidanse i druge spojeve za kontrolu nastalih modifikacija. Nanostrukture se mogu primijeniti kao reaktivne komponente u ambalažnim materijalima, jer mogu dati informacije o stanju pakiranja detekcijom plinova, aroma, kemikalija i patogena, koje su korisne za kontrolu kvalitete. Razvijena je inteligentna ambalaža poput senzora, indikatora i radiofrekventnih identifikacijskih sustava. Senzori, antitijela ili nanožice, imaju sposobnost mijenjanja boje kada se pojave plinovi oslobođeni zbog kontaminacije hrane, čime potrošači dobivaju informacije da prehrambeni proizvod nije siguran za konzumaciju. Indikatori se koriste za izravno ukazivanje na kvalitetu hrane kroz reakciju između metabolita nastalih tijekom rasta mikroorganizama i indikatora. [8]

2.2.2.1. Antimikrobno pakiranje

Antimikrobno pakiranje može imati nekoliko oblika, uključujući izravnu ugradnju bioaktivnog spoja u polimernu matricu, oblaganje na površinu pakiranja ili imobiliziranjem u vrećicama. Ova vrsta pakiranja mogla bi olakšati kontrolu rasta mikroorganizama koji uzrokuju kvarenje hrane. Štoviše, antimikrobno pakiranje ima sposobnost održavanja visokih koncentracija bioaktivnih spojeva na površini hrane. Nanočestice metala i metalnih oksida široko su korišteni nanomaterijali za antimikrobnu primjenu u nanokompozitnim pakiranjima. Nanočestice srebra, bakra i cinka pokazuju obećavajuću antimikrobnu aktivnost protiv Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija. Međutim, anorganski spojevi prisutni u pakiranju hrane predstavljaju rizik jer mogu migrirati u prehrambene proizvode, što može izazvati citotoksičnost za ljudske stanice. Zbog toga postoji mnogo istraživanja koja se bave proučavanjem organskih dodataka, poput nanoglina. [8]

2.2.2.2. Antioksidativno pakiranje

Antioksidansi su molekule koje pružaju obranu od štetnog ishoda reakcije reaktivnih kisikovih vrsta i drugih slobodnih radikala s hranom, pridonoseći tako ljudskom zdravlju i tehnologiji dobrobiti hrane. Pronađeni su potencijalni izvori prirodnih antioksidansa u brojnim biljkama, poput povrća, voća, bilja, lišća i začina. Ti antioksidansi uključuju karotenoide, askorbinsku kiselinu, flavonoide i druge fenolne spojeve. Međutim, njihova uporaba ima određenih nedostataka, kao što je niska topljivost, osjetljivost na temperaturu i svjetlosnu razgradnju i hlapivost, čime se ograničava primjena. Stoga, dodatak prirodnih antioksidansa od poljoprivrednih ili morskih izvora nanokompozitnim filmovima na biološkoj bazi može

učinkovito prevladati ove probleme. Aktivna ambalaža će dozvoliti antioksidansima otpuštanje u hranu tijekom pohrane ili distribucije, čime bi se smanjio postotak kvarenja hrane. [8]

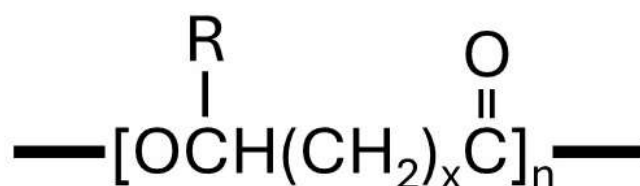
2.2.3. Biorazgradivi nanopremazi

Biorazgradivi nanopremazi pomažu produljiti rok trajanja kvarljive hrane pružajući zaštitnu barijeru protiv kisika, vlage i svjetlosti. Ovi premazi mogu usporiti propadanje minimiziranjem oksidativnih reakcija i inhibicijom rasta mikroorganizama. Kao rezultat toga, svježina i kvaliteta hrane mogu se dulje održati, smanjuje se bacanje hrane i poboljšava se ukupna održivost. Tradicionalni materijali za pakiranje, poput plastike, zahtijevaju uporabu fosilnih goriva i emitiraju stakleničke plinove. S druge strane, mogu se izraditi biorazgradivi nanopremazi iz obnovljivih izvora i time smanjuju ugljični otisak. Druge prednosti biorazgradivih nanopremaza su činjenice da su ekološki prihvatljivi, ekonomični i učinkoviti. [7]

Biorazgradivi nanopremazi sastoje se od sintetskih polimera ili drugih materijala koji se tijekom vremena mogu razgraditi prirodnim procesima. Primjer takvog polimera su polihidroksialkanoati (PHA), a pojam PHA odnosi se na niz biorazgradivih polimera koje proizvode različiti mikroorganizmi tijekom fermentacije. Ovi svestrani polimeri mogu se prilagoditi raznim specifičnim primjenama i zahtjevima. PHA nanopremazi posebno su učinkoviti u sprječavanju prodiranja plinova i vlage, što ih čini idealnim izborom za pakiranje hrane. Na proces razgradnje nanopremaza utječu različiti čimbenici kao što su vrsta materijala, specifični enzimi ili mikroorganizmi te okolni uvjeti okoliša. Mehanizmi biorazgradnje nanopremaza u pakiranju hrane složeni su procesi koji uključuju adsorpciju nanopremaza na materijal za pakiranje hrane i podvrgavanje kompostiranju. Na brzinu biorazgradnje utječu različiti čimbenici poput kemijske strukture, uvjeta okoliša i aditiva. Kristalnim ili umreženim polimerima potrebno je više vremena da se razgrade, dok aditivi mogu spriječiti ili ubrzati postupak. Važno je razmotriti i postojanje određenih enzima i mikroorganizama koji mogu razgraditi premaz. [7]

2.3. Polihidroksialkanoati (PHA)

Polihidroksialkanoati (PHA) obitelj su linearnih biopoliestera sastavljenih od hidroksialkanoatnih jedinica organiziranih u osnovnu strukturu koja se dobiva bakterijskom fermentacijom (slika 3). [10] PHA polimeri najčešće se sastoje od 600 do 35000 monomera (R)-hidroksi masnih kiselina. Svaki monomer obično sadržava zasićeni lanac kao granu polimera, ali to mogu biti i alkilne grupe. Obzirom na broj atoma ugljika u monomernim jedinicama, PHA se klasificira u tri glavne kategorije: kratki lanci PHA (3-5 atoma ugljika), lanci srednje duljine (6-14 atoma ugljika) i dugi lanci (15 ili više atoma ugljika). Također, PHA mogu biti klasificirani kao homopolimeri i kopolimeri (PHBV, PHBHx, PHBO, P3HB3HV3HHx...). Oni se akumuliraju u polimere koji su u tekućem agregatnom stanju, netopljivi u vodi, mobilni i amorfni te poprimaju oblik granula okruženih jednim slojem fosfolipida, u kojem se nalaze proteini, uključujući PHA sintazu i degradazu. Ostali proteini, takozvani fazini, uključeni su u stabilizaciju amorfnog hidrofobnog PHA unutar hidrofilne stanične citoplazme. [11,12] Oni su u bakterijskim stanicama, dakle, upakirani kao zrnate inkluzije (granule) u citoplazmi mikroorganizama koje imaju ulogu skladištenja energije za stanicu, a PHA se biosintetiziraju kod stresnih okolišnih uvjeta, uglavnom u suvišku ugljika i nedovoljne zalihe drugih bitnih hranjivih tvari za rast, poput fosfata i dušika. [11]



$$x=1,2,3,4 \quad n=200-12000$$

$$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7 \dots$$

Slika 3. Općenita struktura PHA [11]

Molekulska masa PHA ovisi o vrsti mikroorganizama i korištenog načina ekstrakcije. Prosječna molekulska masa P3HB-a proizvedenog divljim tipom bakterije, poput *Ralstonia eutropha*, kreću se od 100 do 1000 kDa s polidisperznošću od oko 2. *Echerichia coli*, koja sadrži *R. eutropha* PHA gene (phaCAB) proizvodi P3HB ultravisoke molekularne mase (1100-11000 kDa) iz glukoze. Na veličinu molekule u određenoj mjeri utječe i izvor ugljika, hranjive tvari i okolišni uvjeti, kao što su pH te omjer C/N. [12] Tako su znanstvenici [13] dobili manje

molekulske mase od 100000 kDa za PHBV iz *Pseudomonas putida*, dok su polimeri s visokom molekulskom masom od $1,5 - 1,5 \cdot 10^6$ kDa dobiveni iz metanotrofnih bakterija *Methylocystis* sp. S druge strane, opisano je kako metode ekstrakcije djeluju na konačnu molekulsku masu, posebice kako upotreba tvari poput natrijeva hipoklorita i površinski aktivnih tvari smanjuje molekulsku masu za 30 do 50 %. [14]

Prednosti koje PHA imaju u odnosu na plastiku na bazi nafte su to što se mogu sintetizirati iz obnovljivih izvora ugljika, biorazgrađivi su i biokompatibilni. Poznato je da kada PHA proizvode Gram-negativne bakterije, oni mogu sadržavati visoke razine endotoksina, koji mogu uzrokovati upalne, pirogene i druge reakcije, što može ograničiti njihovu primjenu kao biomaterijala, ako se ovi spojevi ne uklone tijekom pročišćavanja. [10]

Razgradnja PHA ukomponirana je u zatvoreni ciklus ugljika u prirodi, što navodi da njihova degradacija ne uzrokuje povećanje razine ugljikova dioksida u atmosferi. [11] Pripadnici rodova *Aspergillus*, *Streptomyces*, *Fusarium*, *Variovorax*, *Bacillus*, *Alcaligenes*, *Rhodospirillum*, *Acidovorax*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Paecilomyces* i *Comamonas* razgrađuju PHA putem abiotičkih i biotičkih hidroliza nakon koje slijedi bioasimilacija. Pojedinačni PHA polimeri ne mogu proći kroz staničnu stijenku bakterija zbog njihove velike veličine. Iz tog razloga bakterije proizvode ekstracelularni enzim hidrolazu za pretvorbu polimera u monomere i oligomere topljive u vodi i na kraju se proizvode voda i ugljikov dioksid u aerobnim, a metan u anaerobnim uvjetima. Stopa razgradnje PHA ovisna je o uvjetima okoline (pH, temperatura, vlaga, opskrba hranjivim tvarima, populacija mikroorganizama), molarnoj masi, stereokemiji, amfifilnosti, pokretljivosti lanaca, kristalnosti i monomernom sastavu. [15]

2.3.1. Sinteza PHA

Široki spektar bakterija koje proizvode PHA uključuje različite skupine, kao što su fototrofne bakterije, arheobakterije, Gram-pozitivne i Gram-negativne, te aerobne i anaerobne bakterije. Neke bakterijske vrste isključivo sintetiziraju kratkolančane PHA, dok druge imaju mogućnost stvaranja samo PHA lanaca srednje duljine. Bakterije sintetiziraju i pohranjuju PHA iz dovoljne zalihe ugljika kada hranjive tvari nisu dostupne za rast stanica. Biosinteza PHA potaknuta je nedostatkom jednog ili više nutrijenata – sulfata, magnezija, dušika, fosfata i kisika. PHA je idealan za pohranjivanje ugljika zbog svoje niske topljivosti i velike molarne mase. Jednom kad se poliesteri sintetiziraju, služe i kao ugljik i kao izvor energije tijekom gladovanja. Međutim, sadržaj PHA u većini bakterija je nizak, u rasponu od 1 do 30 mas. %. [12]

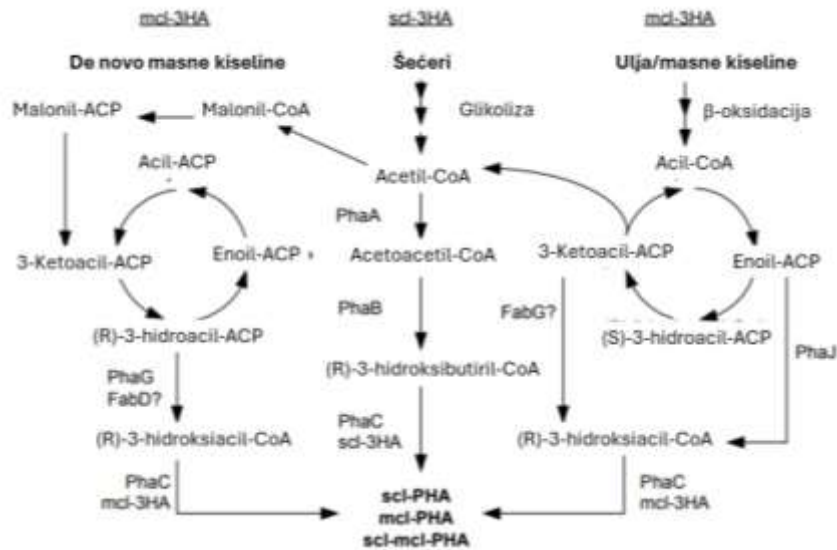
Biosinteza PHA u bakterijama kompliciran je proces, a njegova shema prikazana je na slici 4. Polazeći od dva uobičajena obnovljiva izvora ugljika, šećera i ulja, sintetizirani su kratkolančani PHA (scl-PHA), lanci PHA srednje duljine (mcl-PHA) i kopolimeri scl-mcl-PHA, ovisno o sojevima mikroorganizama. *R. eutropha* reprezentativni je proizvođač scl-PHA, koji koristi šećere i kratko lančane organske kiseline kao izvor ugljika. U biosintezi P3HB sudjeluju tri enzima *R. eutrophe* iz acetil-CoA: β -ketotiolaza (PhaA) (kondenzira dva dijela acetil-CoA u acetoacetyl-CoA), NADPH-ovisna reduktaza (PhaB) (reducira acetoacetyl-CoA u (R)-3-hidroksibutiril-CoA) i PHA sintaza (PhaC) (inkorporira 3-hidroksivalerat u strukturu PHA, stvarajući kopolimer poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksivalerat)). Druga β -ketotiolaza uključena je u kondenzaciju acetil-CoA i propionil-CoA u β -ketovaleril-CoA, prekursor za dobivanje 3-hidroksivaleratnih jedinica. *Pseudomonas*, posebno pripadnici rRna homologne grupe I, predstavnici su proizvodnje mcl-PHA. Monomerne jedinice od C6 do C14 dospjevaju β -oksidacijom acil-CoA, a enzimi koji pomažu u β -oskidaciji intermedijata u PHA prekursore su enoil-CoA hidrataza (PhaJ) i 3-ketoacil-CoA reduktaza (FabG). [12]

Količina proizvedenog PHA po volumenu tehnički je i ekonomski pokazatelj mikrobne fermentacije, a može se poboljšati povećanjem stanične reproduktivnosti i količine PHA po stanici. Ukupna volumetrijska produktivnost ovisi o tri čimbenika: supstrat, soj mikroba i tehnologija fermentacije. U velikoj mjeri soj mikroba određuje performanse fermentacije i svojstva PHA, ali trošak supstrata i rad bioreaktora također igraju važnu ulogu u ekonomiji procesa. Izvori ugljika većine fermentacije su čisti supstrati ili njihove mješavine, uključujući glukozu, saharozu, kratke- ili dugolančane masne kiseline. Nastoji se koristiti jeftine sirovine (otpad), a tokovi organskog otpada su obično tada smjese krutina i tekućina složenog kemijskog sastava. Tijekom komercijalne PHA fermentacije, soj mikroba trebao bi imati mogućnost brzog rasta na jednostavnim i jeftinim supstratima, imati visoku proizvodnju PHA, nisku potrošnju kisika, proizvodnju PHA željene molekulske veličine i sastava te akumulacija velike količine poliestera u svojim stanicama. Iako mnoge bakterije mogu sintetizirati i akumulirati PHA, malo ih ispunjava zahtjeve za komercijalnu fermentaciju PHA velikog kapaciteta. Na kraju PHA fermentacije (shema prikazana na slici 5) u kontroliranim uvjetima, mikrobne stanice akumuliraju veliku količinu PHA polimera, čak 50 do 80 % njihove stanične mase. Takve osušene „plastične“ stanice mogu biti izravno oblikovane u artikle koji, iako nisu izdržljivi, mogu imati neke primjene u poljoprivredi i akvakulturi. Razvijene su tehnologije oporavka za pročišćavanje dobivenog PHA za različite primjene. [12]

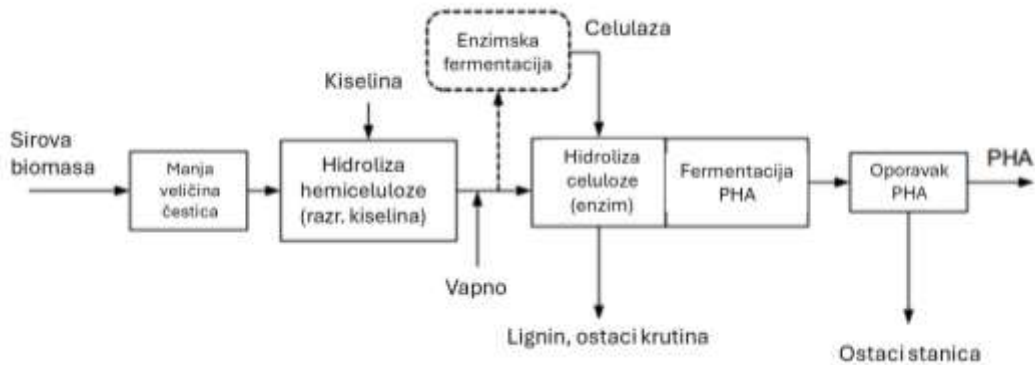
Obično se primjenjuju dvije strategije za odvajanje PHA inkluzija iz ne-PHA biomase: otapanje PHA ili otapanje ne-PHA biomase. U prvom se PHA otopi u odgovarajućem

organskom otapalu (kloroform, diklormetan), a u drugom ne-PHA stanične komponente otapaju se u kemijskim sredstvima. [12] Najveći troškovi u proizvodnji PHA su troškovi za održavanje i rast određenih kultura mikroorganizama te troškovi supstrata. Za proizvodnju PHBV-a se kao supstrat koristi glukoza ili propionat. Međutim, istražuje se može li se umjesto navedenih skupih supstrata koristiti organski otpad (otpadne vode, otpad od voća i povrća), te mogu li se kao alternativa koristiti miješane kulture mikroorganizama. Predložen je novi proces proizvodnje PHA iz otpada i u kombinaciji s anaerobnim i aerobnim koracima. U prvom koraku kiselom fermentacijom se visoko koncentrirani biorazgradivi otpad pretvara u smjesu organskih kiselina. U drugom koraku odvija se postupak s aktivnim muljem (potpuno aerobni uvjeti), gdje se radi periodično hranjenje u reaktoru. Periodično hranjenje stvara naizmjenični višak i nedostatak supstrata, što pogoduje rastu mikroorganizama koji su najsposobniji za brzo spremanje supstrata (u fazi viška) i ponovno ga koristiti za rast (u fazi nedostatka). Proizvedeni višak mulja iskorištava se u trećem koraku. Mulj bogat PHA teče nizvodno u obradi za ekstrakciju, pročišćavanje i karakterizaciju. Međutim, postavlja se pitanje jesu li svojstva PHA proizvedenog iz jedne kulture bakterija ili iz miješane kulture ista. Dobiveni rezultati ukazuju na razgradnju PHA u uskom temperaturnom području te da i PHA iz čiste i PHA iz miješane kulture sadržavaju samo organsku tvar. Uzorci PHA dobivenih iz miješane kulture toplinski su stabilniji, uz veće temperature početka razgradnje. Razlog većoj stabilnosti je razlika u makromolekularnoj konfiguraciji i/ili molekulskoj masi polimera. [16]

Mnogi PHA nastaju iz prekursora ili strukturno srodnih supstrata. Hidroksialkanoatni monomeri koji se unose putem prirodnog staničnog metabolizma obično su 3-hidroksialkanoati (3HA) i gotovo svi 3HA su u R konfiguraciji zbog stereospecifičnih enzima uključenih u biosintezu PHA. [12]



Slika 4. Shema biosinteze PHA [12]



Slika 5. Shema fermentacije i dobivanja PHA [12]

2.3.2. Svojstva PHA

Veličina bočnog lanca (R) uvelike utječe na svojstva PHA. Mali bočni lanci, kao što su metilne i etilne skupine, rezultiraju krutim materijalom visoke kristalnosti, visokim Youngovim modulom i niskim prekidnim istezanjem, dok veliki bočni lanci čine elastičan materijal s relativno niskom kristalnošću i temperaturom taljenja, ali poboljšanim prekidnim istezanjem. [12]

Toplinska svojstva polimera očituju se u temperaturi taljenja, T_m , temperaturi toplinske razgradnje, T_d , i temperaturi staklastog prijelaza, T_g . Navedene temperature jedne su od kritičnih faktora koji se uzimaju u obzir tijekom obrade i uporabe polimera. T_g za PHA kreće se u području od -52 do 4°C , T_m se ne uočava do 177°C , a T_d se kreće u rasponu od 227 do 256°C . Toplinska razgradnja PHA započinje neposredno iznad njegove temperature taljenja. [15]

Kristalnost PHA varira od visoko kristalnih struktura do fleksibilnih. Izotaktični PHB je polimer visoke kristalnosti i lako lomljiv. Lomljivost je posljedica formiranja sferolita i sekundarne kristalizacije polimera tijekom njegove pohrane pri sobnoj temperaturi. Sekundarna kristalizacija rezultira reorganizacijom kristalnih lamela, koje stežu amorfne lance između kristala. S druge strane, kristalnost PHBV-a smanjena je zbog poteškoća prilagođavanja etilne skupine u hidroksivaleratnim monomerima. Za smanjenje kristalnosti polimera koriste se razni plastifikatori, a u slučaju PHA koriste se polietilen glikol, tributil citrat, trietil citrat i drugi. [15]

Mehanička svojstva materijala podrazumijevaju Youngov modul elastičnosti, prekidno istezanje i prekidnu čvrstoću. Youngov modul određuje krutost polimera, a kod PHA vrijednosti se protežu od krutog scl-PHA ($3,5 \cdot 10^3$ MPa) do duktilnog mcl-PHA (0,008 MPa). Prekidno istezanje predstavlja nivo rastezljivosti materijala prije nego što pukne, a kod PHA vrijednosti se kreću od 2 do 1000 %. Ukupna količina sile potrebna za povlačenje materijala prije nego što pukne naziva se prekidna čvrstoća, koja se obično kreće od $8,8 \cdot 10^4$ MPa za PHA. [15]

Propusnost PHBV-a slična je onima poli vinil klorida (PVC) i PET-a. Općenito su PHA hidrofobni polimeri i ne bubre. Također, PHBV pokazuje manju propusnost za vodu u odnosu na PHB. PHBV i PHB pokazali su dobra svojstva vodonepropusnosti, visoku propusnost za kloroform, aceton i toluen, te nisku propusnost za kisik, ugljikov dioksid, metanol, izopropil eter, n-heksan i ugljikov tetraklorid. [15]

Migracija PHA monomera i/ili aditiva predstavlja zabrinutost za njegovo korištenje u proizvodnji ambalaže za hranu, jer se obično ne koristi u materijalima koji dolaze u dodir s namirnicama. U istraživanju [15] provedena je procjena brzine migracije komponenti PHB-a za različite prehrambene proizvode – hrana na bazi vode, kisela hrana, masna hrana, suha hrana. Utvrđeno je da je stopa migracije kod svih ispitivanih prehrambenih proizvoda ispod preporučene granice ($8,0 \text{ mg/dm}^2$ ili 50 mg/kg), što čini PHA prikladnim kandidatom u industriji pakiranja hrane. [12, 15]

2.3.3. Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV)

Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat), poznat i kao poli(3-hidroksimaslačna kiselina-ko-3-hidroksivalerijanska kiselina) ili skraćeno PHBV, sintetiziran je umetanjem 3-hidroksivalerata u biopolimer PHB. Za sintezu PHBV-a kombinira se škrob s vodom i glukozom. U procesu fermentacije, primjerice s bakterijom *Alcaligenes eutrophus*, dodaje se i propionska kiselina. Navedeni koraci popraćeni su oksidacijom i procesom pranja s natrijevim hipokloritom i vodom, a zatim se dobiveni PHBV suši i formira u prah. [16] PHBV je alifatski

poliester, netoksičan, u potpunosti biorazgradiv, biokompatibilan s mnogim vrstama stanica, sadržava visoki stupanj kristalnosti, a otporan je na ultraljubičasto zračenje te prihvatljive količine alkohola, masti i ulja. Međutim, ovaj polimer je kruti i poprilično kruti, temperatura taljenja mu je niža od one kod PHB-a i može se otopiti u kloriranim otapalima. PHBV također ima izvrsna barijerna svojstva za kisik, kemijski je neaktivan i viskozan. [10]

PHBV je nedavno privukao pozornost industrije i istraživača kao obećavajući materijal zbog svog biotehnološkog potencijala i njegove primjenjivosti u područjima medicine, poljoprivrede i pakiranja. Unatoč nabrojanim dobrim svojstvima i nekim boljim svojstvima u odnosu na PHB, PHBV i dalje pokazuje visoku krhkost, nisku otpornost na udarce, hidrofobnost i lošu toplinsku stabilnost. Također, fizikalna i mehanička svojstva PHBV-a uvelike ovise o količini 3-hidroksivaleratnih jedinica u kopolimeru. Tako se, na primjer, stupanj razgradnje PHBV-a povećava s povećanjem frakcije 3HV, a kristalnost i talište opadaju povećanjem 3HV. [10]

PHBV je mikrobn biopolimer s izvrsnim biorazgradivim svojstvima koja ga čine potencijalnom zamjenom za polimere dobivene iz nafte. Svojstvo biorazgradivosti PHBV-a dokazano je u tlu, vodi i kompostu. U nekim slučajevima nije bila otkrivena promjena u molekulskoj masi polimera tijekom razgradnje, pa se zaključilo da se razgradnja PHBV-a odvija samo na površini polimera. PHBV se na visokim temperaturama razgrađuje brže od PHB-a. [15]

Neki dodaci, poput titanovog oksida, cinkovog oksida ili celuloze, ne utječu na biorazgradnju kompozita, što utvrđuje da se PHBV može ojačati dodatnim komponentama koje neće značajno utjecati na njegovu biorazgradivost. [15] Nedostaju mu dobra mehanička svojstva, čvrstoća, mogućnost adsorpcije i difuzije vode, električna i toplinska svojstva, antimikrobna te biološka svojstva, što ograničava njegovu primjenu. Zbog toga se istraživanja usredotočuju na modificiranje PHBV-a i stavlja se naglasak na kombinaciju tog polimera s drugim materijalima, poput polimera, prirodnih vlakana, nanomaterijala i drugih. Od nanomaterijala mogu se koristiti nanometali, poput volframova disulfida, WS_2 . WS_2 je materijal izvrsnih električnih i optičkih svojstava, a uvelike poboljšava toplinska svojstva i stupanj kristalizacije PHBV-a. Borov nitrid, BN, je spoj velike čvrstoće, inertan i ponaša se kao izolator. Kad se PHBV pomiješa s BN, poboljšava se toplinska stabilnost i barijerna svojstva. Cinkov oksid, ZnO, u kompozitu s PHBV-om daje materijal odlične čvrstoće i tvrdoće, uz idealno antimikrobno djelovanje. Toplinska stabilnost PHBV-a može se pojačati i dodatkom TiO_2 , PCL ili polibutilen sukcinata (PBS). [10]

Za pakiranje hrane PHBV se najčešće ojačava s cinkovim oksidom i nanočesticama srebra. Osim što takav kompozit pokazuje dobra antimikrobna svojstva uz veću toplinsku stabilnost, razlog takvih svojstava vjerojatno je postojanje vodikovih veza između ZnO i PHBV-a. Dodatak srebrovih nanočestica produljuje antimikrobno djelovanje kompozita za čak 7 mjeseci protiv patogena *Salmonella enterica* i *Listeria monocytogenes*. PHBV se može pomiješati i sa nanokristalima celuloze, dajući kompozit s izvrsnim antimikrobnim svojstvima protiv *Echerichie coli* i *Stapylococcus aureus*. Također, celuloza povećava i čvrstoću i toplinsku stabilnost kompozita. PHBV ojačan ugljikovim nanocijevima pokazuje transparentnost na vidljivom svjetlu, dobru toplinsku stabilnost, dobra mehanička i barijerna svojstva. [11] Ipak, njegova biokompatibilnost i biorazgradivost PHBV čine izvanrednim materijalom sa širokom primjenom u raznim sektorima. Tome pridonose njegova izvrsna svojstva apsorpcije, niske citotoksičnosti i termoplastičnosti. Može se koristiti kao jednokratne vrećice, spremnici, pakiranja, kozmetika, higijenski proizvodi pa čak i proizvodi koji zahtijevaju visoku mehaničku otpornost, kao što su kacige za bicikliste. Unatoč velikim očekivanjima koja proizlaze iz PHBV-a, njegova uporaba je i dalje ograničena zbog visokih troškova proizvodnje. [15]

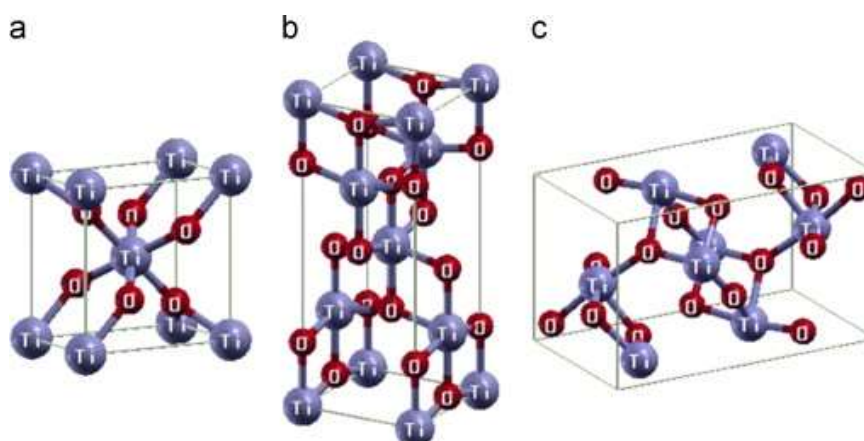
2.4. Titanov dioksid (TiO₂)

Titan (Ti), deveti je najzastupljeniji element u zemljinoj kori s prosječnom koncentracijom od 4400 mg/kg. Zbog svojeg velikog afiniteta prema kisiku i drugim elementima, Ti u prirodi ne postoji u metalnom stanju. Najčešće oksidacijsko stanje Ti je +4, ali može se naći i u stanjima +3 i +2. [17]

Titanov dioksid, TiO₂, prirodno je nastali oksid titana. TiO₂ je bijeli nezapaljivi prah bez mirisa, molekulske mase 79,9 g/mol, temperature vrenja od 2972°C i temperature taljenja od 1843°C. Teško je topljiv i najčešće se koristi kao bijeli pigment. Dvije najčešće kristalne strukture TiO₂ su anataz i rutil, pri čemu je anataz kemijski reaktivniji. TiO₂ može postojati i u obliku brukita, a svojstva i prikaz kristalnih struktura prikazana su u tablici 1 i na slici 6. Dokazano je da TiO₂ s većim udjelom anataza stvaraju šest puta više reaktivnih kisikovih vrsta od rutila nakon izloženosti UV zračenju. Osim što je anataz reaktivniji, samim time je i toksičniji. Fine čestice TiO₂ (oblik rutila) kemijski su inertne. TiO₂ je bijeli pigment te se zbog svoje svjetline i vrlo visokog indeksa loma najviše koristi za tu primjenu. Osim toga, može se koristiti kao dodatak plastici, u lijekovima, kozmetici, kremama za sunčanje i pasti za zube. [17]

Tablica 1. Usporedba rutila, anataza i brukita [18]

Svojstva	<i>rutil</i>	<i>anataz</i>	<i>brukit</i>
kristalna struktura	tetragonska	tetragonska	ortorombska
volumen molekule / (\AA^3)	31,21	34,031	32,172
gustoća / (mg/kg)	4,13	3,79	3,99
duljina veze Ti-O / nm	1,616	1,937	1,87-2,04
kut O-Ti-O veze / °	81,2	77,7	77,0-105
statička dielektrična konstanta	173	48	-



Slika 6. Prikaz kristalnih struktura rutila (a), anataza (b), i brukita (c) [18]

2.4.1. Nanočestice TiO_2

2011. godine Europska unija definirala je nanomaterijale kao prirodne ili proizvedene materijale koji sadržavaju čestice u nevezanom stanju, kao agregat ili aglomerat, gdje 50 % ili više čestica sadržava jednu ili više dimenzija u rasponu od 1 do 100 nm. Nanočestice obično imaju dramatično različita svojstva od čestica na makro-skali istog materijala. Mala veličina nanočestica nosi sa sobom činjenicu da će tada gotovo svi atomi biti na površini te će i površinska energija biti veća, ispravna je struktura elektronskog pojasa, imaju visoku kvantnu učinkovitost i veliku kemijsku stabilnost. [17, 19]

Nanočestice TiO_2 smatrane su česticama loše topljivosti i niske toksičnosti. Zbog ovog razloga, obično se koriste kao „negativna kontrola“ u mnogim in vitro i in vivo toksikološkim

istraživanjima. Međutim, ovo gledište je osporeno nakon razvijanja tumora pluća u štakora nakon dvije godine izlaganja visokim koncentracijama finih nanočestica TiO_2 . Međunarodna agencija za istraživanje raka (*International Agency for Research on Cancer*, IARC) stoga je TiO_2 klasificirala kao karcinogen skupine 2B, što znači da je moguće kancerogen i za ljude. TiO_2 se može biokoncentrirati, bioakumulirati i biomagnificirati u tkivima sisavaca, a pronađeno je da se nakupljaju u tkivu ljudskog probavnog sustava. [17, 19] Iako je oralna toksičnost nanočestica TiO_2 opsežno proučavana, još uvijek nema jasnog zaključka o njihovoj sigurnosti u hrani. In vivo eksperimenti na životinjama s nanočesticama TiO_2 pokazali su da je akutna oralna toksičnost TiO_2 slaba. Međutim, produljenjem vremena izloženosti, subakutni i subkronični toksični učinci bili su značajno pojačani. Studije akutne, subakutne, subkronične i kronične toksičnosti spominju jetru kao mogući ciljani organ za štetne učinke nanočestica TiO_2 . [20] Osim toga, prisutnost nanočestica TiO_2 u okolišu utječe na fitoplankton i obalne ekosustave. Alge se općenito koriste kao biološki marker u vodenom sustavu za proučavanje toksičnosti sustava, a nanočestice TiO_2 inhibiraju njihov rast uzrokujući deformirane membrane. [21]

Nanočestice TiO_2 pokazuju veću katalitičku aktivnost, zbog svoje male veličine. Postoji zabrinutost za korištenje nanočestica TiO_2 zbog svoje jedinstvene bioaktivnosti i izazova za ljudsko zdravlje. Iz tog razloga provedena su ispitivanja na životinjama koristeći različite modele izloženosti – inhalacija, dermalna izloženost, oralna sonda ili intravenozna injekcija. Rezultati tih studija pokazali su da su nanočestice TiO_2 toksičnije od finih čestica. Na jednakom opterećenju mase, nanočestice TiO_2 bile su četrdeset puta snažnije u izazivanju upale i oštećenja pluća. Široka primjena nanočestica TiO_2 tako predstavlja rizik za izlaganje ljudi i ispuštanje u okoliš. [17]

Trenutno se nanočestice TiO_2 proizvode u izobilju i široko se koriste zbog svoje visoke stabilnosti, antikorozivnosti i fotokatalitičkih svojstava. [17] Zbog mogućnosti apsorpiranja ultraljubičastog zračenja, TiO_2 je pronašao upotrebu kao UV apsorber u kremama za sunčanje. [22] Nanočestice TiO_2 mogu se koristiti u katalitičkim reakcijama, poput fotokatalize poluvodiča, u obradi vode onečišćene opasnim industrijskim nusproduktima i u nanokristalnim solarnim ćelijama kao fotoaktivni materijal. U području medicine, nanočestice TiO_2 istražuju se kao korisni alat u naprednom oslikavanju i nanoterapeutici. Nano-preparati s TiO_2 trenutno su pod istragom kao novi tretmani za akne, atopijski dermatitis, hiperpigmentirane kožne lezije i drugo. [17]

Nanočestice TiO_2 također pokazuju antibakterijska svojstva pod UV zračenjem. [17] Antimikrobno djelovanje nanočestica TiO_2 povezano je s nekoliko mehanizama – nanočestice

moгу izravno stupiti u interakciju sa stanicama mikroorganizama, prekinuti transmembranski prijenos elektrona, oksidirati stanične komponente ili proizvoditi reaktivne kisikove vrste. Mehanizam antimikrobnog djelovanja TiO₂ temelji se na raspadu mikroorganizma pomoću hidroksilnih radikala ili reaktivnih kisikovih vrsta proizvedenih svjetlosnom reakcijom u vodenom mediju. Hidroksilni radikali inaktiviraju mikroorganizme oksidacijom njihovih nezasićenih fosfolipidnih dijelova u membranama. Početni korak za aktivaciju TiO₂ je izlaganje pod UV svjetlom, pri čemu se dovodi dovoljno energije za prijelaz elektrona preko zabranjene zone i stvaranje parova elektron-šupljina. [23]

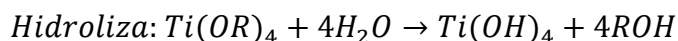
Ugradnjom nanočestica TiO₂ u ambalažu hrane nastale su tri usko povezane kategorije pakiranja hrane: poboljšano pakiranje, aktivno i inteligentno pakiranje te biorazgradivo pakiranje. TiO₂ se također primjenjuje izravno u hrani. Ovaj metalni oksid bijele je boje bez mirisa i okusa, a koristi se kao dodatak za poboljšavanje vizualne privlačnosti različitih proizvoda. Obično je identificiran brojem E171 i može se naći u raznim slasticama, pekarskim proizvodima, umacima i mliječnim proizvodima, prvenstveno zbog svoje sposobnosti davanja svijetle bijele boje. Američka administracija za hranu i lijekove (*Food and Drugs Agency*, FDA) deklarirala je nanočestice TiO₂ kao sigurne čestice, čija je primjena dozvoljena u hrani, kozmetici i pakiranjima za hranu. Što se tiče njegove regulative u Europskoj uniji, od 2022. zabranjeno je njegovo korištenje kao aditiv u hrani. [23]

2.4.1.1. Priprava nanočestica TiO₂

Postoje neke metode izrade TiO₂ nanostrukture, a najpoznatije su metode iz plinske faze i metode iz otopine. Metoda iz otopine može obložiti složene oblike i može služiti za pripremu kompozitnih materijala. Postoje dvije metode sinteze: fizikalna i kemijska. Fizikalnim postupcima proizvode se velike količine materijala, ali im je razlučivost nedostatna nanometrima. Kemijski postupci mogu se približiti granici atomskog sloja kroz pripremu manjih struktura. [18]

Često primijenjen mokri-kemijski postupak za dobivanje nanočestica TiO₂ je sol gel proces. Prednost ovog procesa je jeftinost, dobivanje homogenih gelova, laka proizvodnja, nema potrebe za kompliciranom aparaturom, niska temperatura i dobivanje filmova visoke fotokatalitičke aktivnosti. Nanočestice TiO₂ sintetizirane su hidrolizom iz prekursora titana. Obično ova metoda uključuje kiselo kataliziranu hidrolizu titan(IV) alkoksida koju prati kondenzacija, a dijeli se u četiri koraka – hidroliza, polikondenzacija, sušenje i toplinska

razgradnja. Metalni alkoksidi prolaze kroz hidrolizu i kondenzacijsku polimerizaciju da bi se dobili gelovi, kao što je prikazano jednadžbama (R- izopropil, etil, itd.):



Za promjenu tekućeg sola u čvrstu gel fazu, cijela polimerizacija dovodi do gubitka otapala. Veličina čestica sola ovisi o sastavu otopine, temperaturi i pH. Razvoj Ti-O-Ti lanaca poželjan je s malo vode i dodatkom više alkoksida. Primjerice, za dobivanje nanožica i nanocjevčica TiO₂ korištene su porozne aluminijske membrane, supramolekulske podloge i organogel, gdje se membrane uranjaju u sol TiO₂. [18]

Ostali procesi koji se ubrajaju u metode otapalom su hidrotermalni i elektrokemijski. Za sintezu nanočestica TiO₂ korištena je hidrotermalna obrada titanovog alkoksida pod kiselim otopinom etanola i vode. Sintetizirane nanočestice u tim uvjetima bile su primarno strukture anataza, veličine 7-25 nm. Elektrokemijski postupak uključuje anodnu oksidaciju titana u elektrokemijskoj ćeliji. [18]

Nanočestice TiO₂ mogu se sintetizirati korištenjem mikroorganizama, poput *Lactobacillus* sp., *Sachharomyces cerevisiae*, *Aspergillus favur*, *Chromohalobacter salexigens*. Nanočestice proizvedene u živim sustavima stabilnije su u usporedbi s kemijski sintetiziranim nanočesticama. Nanočestice sintetizirane u mikroorganizmima imaju manju sklonost agregaciji zbog prisutnosti više odbojnih sila. Mehanizmi uključeni u mikrobnu sintezu nanočestica su bioapsorpcija, izvanstanično kompleksiranje ili precipitacija metala, bioakumulacija, sustavi istjecanja, izmjene topljivosti i toksičnosti putem redukcije ili oksidacije i nedostatak specifičnih sustava za transport metala. Sinteza nanočestica TiO₂ moguća je pomoću gljivičnog patogena *Fusarium oxysporium*, *Saccharomyces cerevisiae* i *Lactobacillus* sp., a proizvode nanočestice TiO₂ veličine 30 i 18 nm. Važni čimbenici u biosintezi nanočestica TiO₂ su izvor energije, pH i ukupni redukcijski potencijal. Nanočestice TiO₂ u obliku anataza sintetizirane su pomoću *Curcume longe*, biljnog ekstrakta koji sadrži terpenoid, flavonoid i proteine. Piskavica (*Trigonella foenium graecum*) proučavana je za sintezu nanočestica TiO₂ s antimikrobnim svojstvima. Nanočestice TiO₂ proizvedene pomoću mahunarke *Vigna radiate* pokazale su antibakterijsko, antioksidativno i citotoksično djelovanje protiv staničnih linija osteosarkome. Elektrostatska interakcija između *Lactobacillus* sp. i metalnih klastera odgovorna je za sintezu nanočestica. Nanočestice TiO₂ dobivene iz ekstrakta lista guave (*Psidium guajava*) pokazale su antioksidacijsku i antimikrobnu aktivnost. Ekstrakt lista guave sadrži alkohol, primarne i aromatske amine koji pomažu u sintezi nanočestica TiO₂. [19]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U provedbi ovog eksperimenta kao polimerna matrica korišten je polimer poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) komercijalnog naziva ENMAT™ Y1000P. PHBV je žućkaste boje i nalazi se u obliku granula. Specifikacije korištenog polimera dane od proizvođača nalaze se u tablici 2.

Tablica 2. Specifikacije PHBV matrice

<i>svojstva PHBV matrice</i>	
indeks tečenja	5 – 15
prekidna čvrstoća (MPa)	39
prekidno istezanje (%)	2
Youngov modul (MPa)	2800 – 3500
modul savitljivosti (MPa)	3520-4170
temperatura taljenja (°C)	170-176

Titanov dioksid (TiO_2) korišten je u ulozi punila, a dolazi u obliku bijelog praha. TiO_2 nabavljen je od Sigma-Aldrich, SAD, veličine čestica od oko 100 nm.

Uzorci PHBV i TiO_2 čuvani su na temperaturi od 25°C i udjelu vlage od 28 %, a prikazani su na slici 7.



Slika 7. Polimerna matrica PHBV (lijevo) i punilo TiO_2 (desno)

3.2. Priprema nanokompozita PHBV/TiO₂

Priprema uzoraka nanokompozita PHBV/TiO₂, kao i čistog PHBV, započela je vaganjem određene mase polimera i punila. Ukupna masa nanokompozita iznosila je 40 g, a prema zadanim udjelima punila izračunava se masa svake komponente. Udjeli punila TiO₂ iznosili su 1, 3, 5, 7 i 10 mas. %. Sastavi i mase pojedinih komponenti u pripremljenim uzorcima prikazali su u tablici 3.

Tablica 3. Sastav uzoraka nanokompozita PHBV/TiO₂ i čiste PHBV matrice

Uzorci	w (TiO ₂) %	m (PHBV) g	m (TiO ₂) g
PHBV	0	40,0	0,0
PHBV_1_TiO ₂	1	39,6	0,4
PHBV_3_TiO ₂	3	38,8	1,2
PHBV_5_TiO ₂	5	38,0	2,0
PHBV_7_TiO ₂	7	37,2	2,8
PHBV_10_TiO ₂	10	36,0	4,0

Umješavanje uzoraka provelo se u Brabender gnjetalici (slika 8). Brabender gnjetalica sadržava valjke smještene u komori, koji rotiraju u suprotnom smjeru. Stijenke komore i valjci zagrijavaju se pomoću grijača, a potrebno je pripaziti da temperatura zagrijavanja ne bude puno viša od temperature taljenja materijala, jer bi nastupila toplinska razgradnja. Prije samog umješavanja u Brabender gnjetalici, komponente određene mase zamiješane su u plastičnoj čaši. Nakon što se Brabender gnjetalica ugrijala na postavljenju temperaturu (182°C), postupno se dodaju pripremljeni uzorci. Dodavanje uzoraka odvija se pri niskim okretajima (~20 okr/min), a nakon što se cjelokupni uzorak doda u gnjetilicu, broj okretaja povećava se na 50. Na definiranih 50 okr/min umješavanje je trajalo 10 minuta. Na kraju umješavanja broj okretaja valjaka smanji se na nulu i gnjetalica se isključuje. Dobivena talina se zatim uklanja iz komore i razvlači na manje komade koji se tada lako oblikuju i sjeckaju škarama. Svrha ovog postupka je dobivanje kompozita koji dalje odlaze na prešanje u hidrauličku prešu.



Slika 8. Brabender gnjetalica (lijevo) i komora gnjetalice s dva pužna valjka (desno)

Prešanje dobivenih nanokompozita PHBV/TiO₂ i čistog PHBV-a provedeno je na hidrauličkoj preši Fontune Holland (slika 9, lijevo), a hlađenje pod tlakom do sobne temperature na preši Dake Model (slika 9, desno). Isjeckani komadići pripremljenih uzoraka nanokompozita PHBV/TiO₂ i čistog PHBV stavljaju se između metalnih ploča uz teflonske folije za dobivanje isprešanih pločica u kalupu i tankih filmova. U svaki kalup stavlja se oko 12 g pripremljenih uzoraka te se komadići nastoje rasporediti po cijelom kalupu, kako bi se dobile dobro isprešane pločice za daljnju karakterizaciju. Za dobivanje filmova 6-7 g uzoraka stavlja se na središte teflonske folije. Uzorci se u zagrijanoj preši Fontune Holland predgrijavaju 1 minutu na 180°C, a zatim prešaju 3 minute za dobivanje tankih filmova te 5 minuta za dobivanje pločica pod tlakom od 18 tona, odnosno 288 MPa. Nakon procesa prešanja, uzorci se hlade na preši Dake Model 44-226 do sobne temperature pri istom tlaku.



Slika 9. Preše Fontune Holland (lijevo) i Dake Model 44-226 (desno)

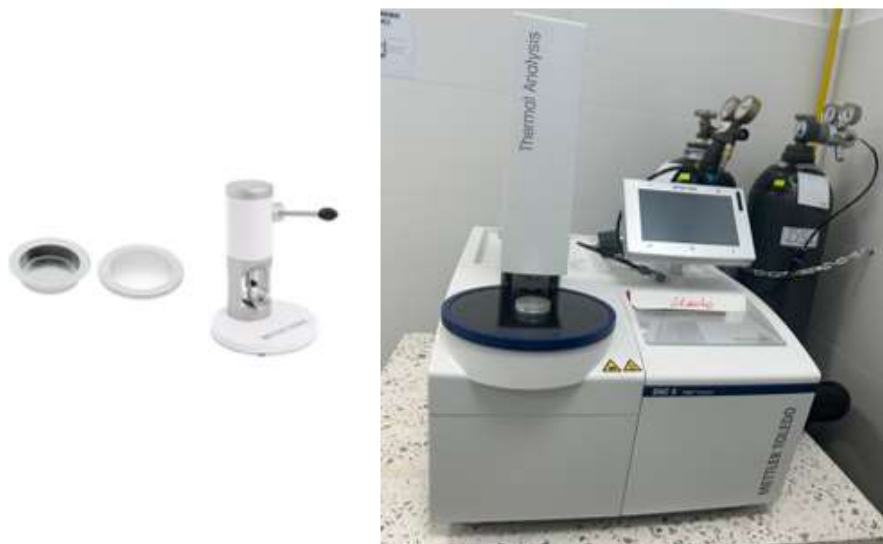
3.3. Karakterizacija

3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) provedena je na instrumentu Mettler Toledo DSC 3+ Star[®] System prikazanom na slici 10 (desno). Uzorci mase oko 10 mg stavljeni su u zatvorene aluminijske posudice s rupicom, a posude se zatvaraju prešanjem (slika 10, lijevo). Provedena su dva ciklusa zagrijavanja i jedan ciklus hlađenja. Uzorci se najprije zagrijavaju od sobne temperature (25°C) do 200°C uz izotermno zagrijavanje 3 minute. Slijedi ciklus hlađenja od 200 do -50°C te ponovno izotermno držanje uzoraka na -50°C 3 minute. Ponovno zagrijavanje provedeno je od -50 do 200°C. Brzina zagrijavanja bila je 10 °/min u struji dušika protoka 60 ml/min. Na temelju dobivenih vrijednosti entalpija taljenja izračunat je stupanj kristalnosti, χ_c , PHBV matrice u nanokompozitima prema jednadžbi:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0(1-w)} \cdot 100 \quad (1)$$

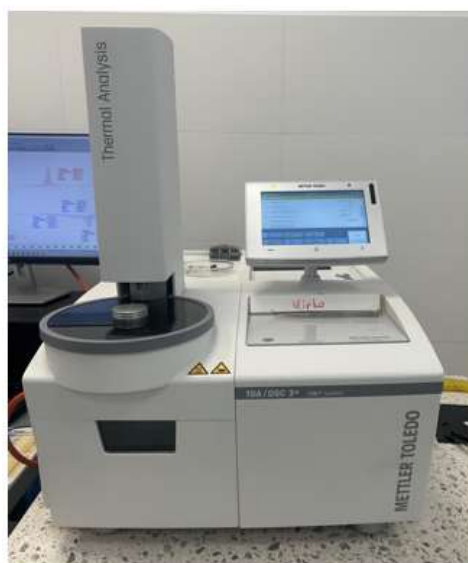
gdje je w maseni udio dodanog punila, u ovom slučaju TiO₂, ΔH_m vrijednost entalpije taljenja u ciklusu zagrijavanja u J/g, ΔH_m^0 vrijednost entalpije taljenja koja odgovara 100% kristalnom PHBV-u i prema literaturi [24] iznosi 146,0 J/g.



Slika 10. Preša za zatvaranje uzoraka za DSC mjernja (lijevo) i uređaj na kojem su provedena DSC mjerenja (Mettler Toledo DSC 3+ Star^e System) (desno)

3.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinska stabilnost uzoraka istražena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na instrumentu Mettler Toledo TGA/DSC 3+ Star^e System (slika 11). Masa uzorka bila je između 10 i 12 mg. Mjerenja su provedena zagrijavanjem od sobne temperature do 700°C u struji dušika, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min.



Slika 11. Uređaj na kojem su provedena TG mjerenja (Mettler Toledo TGA/DSC 3+ Star^e System)

3.3.3. Pretražni elektronski mikroskop (SEM)

Uvid u morfologiju uzoraka pruža pretražni elektronski mikroskop, SEM VEGA3 TESCAN. Osim klasičnog SEM snimanja, provedena je i elementarna analiza metodom SEM kombiniranom s energetske disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (SEM-EDX) (slika 12, lijevo). Prelomljene površine uzoraka za snimanje dobivene su hlađenjem u tekućem dušiku, a prije samog snimanja provedeno je napanje kako bi im se povećala električna vodljivost. Napanjač je prikazan na slici 12, desno.



Slika 12. Pretražni elektronski mikroskop s EDX kamerom (lijevo) i napanjač uzoraka (desno)

3.3.4. Infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama (FTIR)

FTIR analiza korištena je za analizu kemijskih struktura ispitivanih uzoraka spektrofotometrom FTIR Spectrum One, Perkin Elmer (slika 13). Ispitivanja su provedena u rasponu valnih brojeva od 4000 do 650 cm^{-1} . Za svaki uzorak dobiven je infracrveni spektar iz kojeg se očitavaju karakteristične skupine u uzorku.



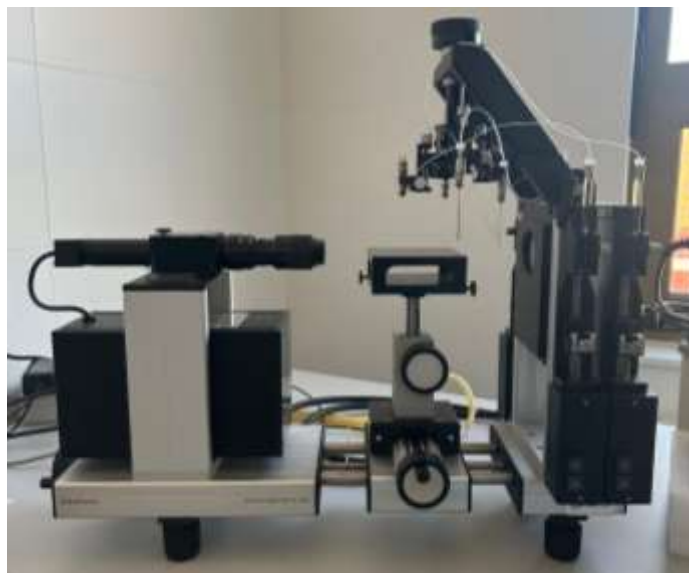
Slika 13. Spektrofotometar FTIR Spectrum One, Perkin Elmer

3.3.5. Kontaktni kut

Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je na goniometru DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH (slika 14). Mjerenja su izvedena pri sobnoj temperaturi kapljicama volumena 2 μl testnih kapljevina vode, formamida i dijodmetana. Ukupno je provedeno 10 mjerenja svake testne kapljevine te je izračunata srednja vrijednost kontaktnog kuta. Iz dobivenih vrijednosti kontaktnih kutova preračunate su slobodne energije površine koristeći Owens, Wendt, Rabel i Kaelble model geometrijske sredine i Wu-ov model harmonijske sredine. Poznate vrijednosti slobodnih energija površina testnih kapljevina navedene su u tablici 4.

Tablica 4. Vrijednosti komponenta slobodne energije površine testnih kapljevina [44, 45]

Slobodna energija površine			
testne tekućine	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
	mJ/m^2	mJ/m^2	mJ/m^2
Voda	21,8	51,0	72,8
Formamid	39,0	19,0	58,0
Dijodmetan	50,8	0,0	50,0



Slika 14. Goniometar DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH

3.3.6. Barijerna svojstva

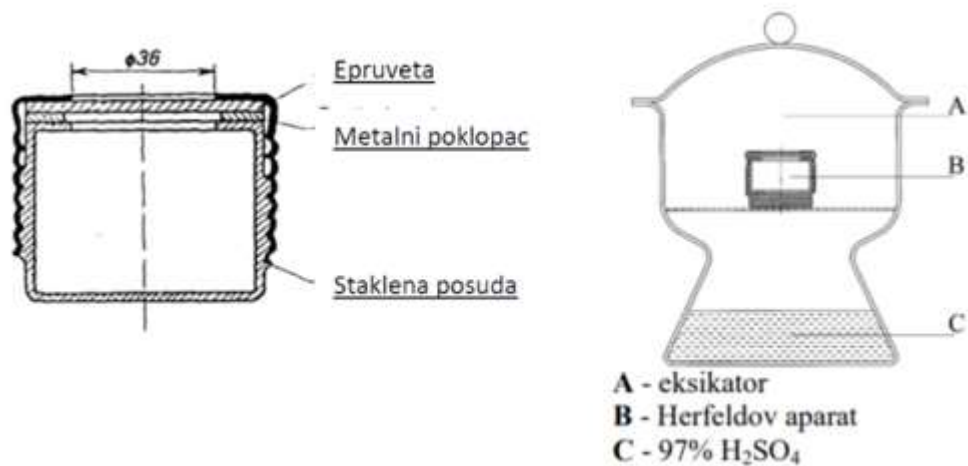
Za određivanje barijernih svojstava, odnosno propusnosti vodene pare ispitnih uzoraka korištena je aparatura po Herfeldu (slika 15). Herfeldova aparatura sastoji se od staklene posudice s metalnim poklopcem, na čijoj se površini nalazi otvor kružnog oblika promjera 36 mm. U staklenu posudicu ulije se 50 ml destilirane vode, a u poklopac se stavi epruveta kružnog oblika promjera 55 mm zatvorena poklopcem. Tako pripremljena aparatura se važe, a njezina odvaga označava se sa m_0 . Aparatura se stavlja u eksikator sa 97 %-tnom sulfatnom kiselinom. Masa aparature određuje se još 24, m_1 , i 48 sati, m_2 , nakon stavljanja u eksikator. Propusnost vodene pare se tada određuje prema izrazu

$$PVP = \frac{m_0 - m_1 + m_2/2}{A} \quad (2)$$

gdje je A površina polimernog filma, a ona se izračunava prema

$$A = r^2 \cdot \pi \quad (3)$$

Radius filmova iznosio je 25 mm. Propusnost vodene pare ispitivanih filmova izražena je u g/m^2 dan.



Slika 15. Herfeldova aparatura

3.3.7. Mehanička svojstva

Mehanička ispitivanja uzoraka provedena su na mehaničkoj kidalici AllroundLine 20 kN, Zwick GmbH & Co.KG (slika 16) pri brzini istezanja od 10 mm/min, razmaku čeljusti 50 mm i temperaturi od 25°C. Za ispitivanja korišteni su uzorci izrezani na epruvete širine 1 cm.



Slika 16. Mehanička kidalica AllroundLine Zwick

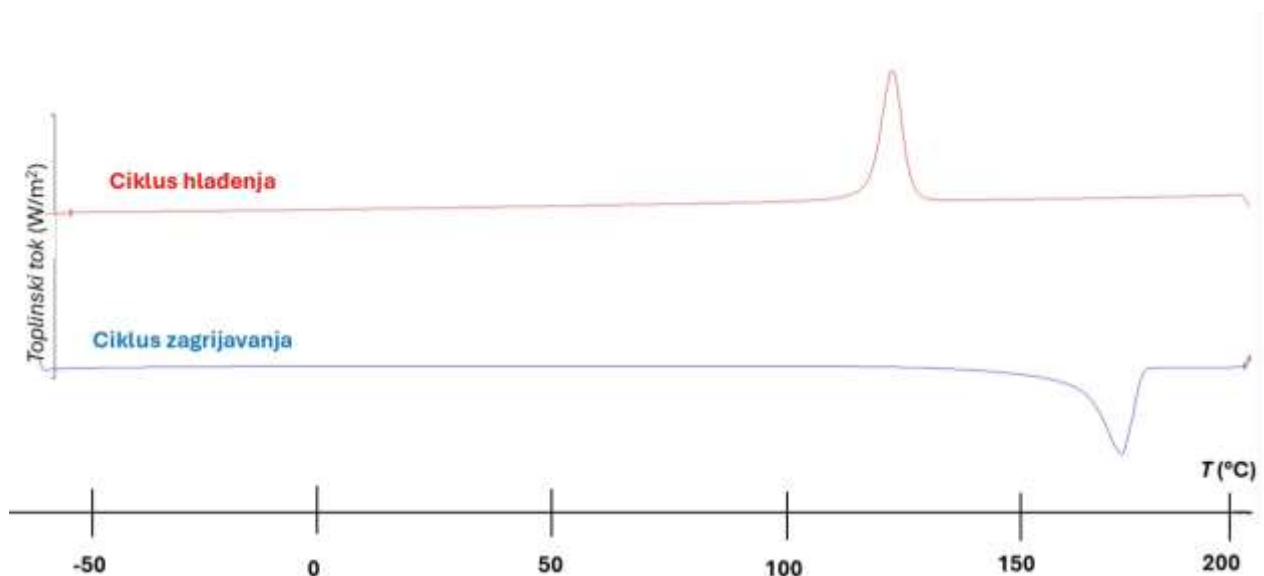
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

DSC analiza provedena je u svrhu određivanja faznih prijelaza čiste PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂ (1, 3, 5, 7 i 10 mas. %). Iz dobivenih DSC krivulja čiste PHBV matrice i nanokompozita određeni su sljedeći parametri: temperatura kristalizacije, T_c (°C), entalpija kristalizacije, ΔH_c (J/g), temperatura taljenja, T_m (°C) i entalpija taljenja, ΔH_m (J/g). T_m i ΔH_m određeni su iz krivulje ciklusa zagrijavanja, dok su T_c i ΔH_c određeni iz krivulje ciklusa hlađenja.

DSC analizom dobivaju se informacije o toplinskim prijelazima materijala, što je ključno za odabir materijala u različitim temperaturnim uvjetima koji se javljaju tijekom obrade, transporta i skladištenja hrane. Također, uvid u stupanj kristalnosti može sugerirati o barijernim svojstvima materijala. Prednost DSC-a je jednostavna priprema uzorka, koja dovodi do brzih mjerenja i rezultata. Temeljni koncept ove tehnike je dobiti informacije o toplinskim promjenama u materijalu zagrijavanjem ili hlađenjem. [25] DSC je iznimno koristan kada je dostupna samo ograničena količina uzorka, budući da je za mjerenje potrebno samo nekoliko miligrama. [26]

Na slici 17. prikazan je DSC termogram čiste PHBV matrice sa krivuljama ciklusa zagrijavanja (plava krivulja) i hlađenja (crvena krivulja). Prikazan je drugi ciklus zagrijavanja iz kojeg su očitani rezultati, jer prvi ciklus zagrijavanja služi kako bi se izbrisala povijest pripreme uzoraka.



Slika 17. DSC termogram čiste PHBV matrice

Iz priloženog DSC termograma na slici 17. uočava se jedan endotermni pik pri 171,8°C na krivulji ciklusa zagrijavanja, koji predstavlja temperaturu taljenja PHBV matrice. Entalpija taljenja iznosi 92,0 J/g. Neki autori [27] spominju pojavljivanje dva pika taljenja PHBV-a koji se najčešće pojavljuju na oko 158,0 i 172,0°C, a razlog u postojanju više pikova je zbog djelomičnog taljenja, rekristalizacije, polimorfizma, odnosno postojanja različitih kristalnih morfologija, fizikalnog starenja, relaksacije amorfne faze ili postojanja dijelova s različitim molarnom masom. Postojanje dijelova s različitim molarnom masom posljedica je udjela većeg od 5 % valerata u PHBV-u. Prvi pik taljenja povezuje se s homogenom nukleacijom PHBV-a, koja započinje spontano agregacijom lanaca ispod temperature taljenja. Drugi pik se povezuje s heterogenom nukleacijom. [28] Iz entalpije taljenja izračunat je stupanj kristalnosti PHBV-a prema jednadžbi (1) te iznosi 63,0 %. Navedena vrijednost predstavlja udio uređenih područja (kristala) unutar polimera, dok se ostalih 37,0 % pripisuju udjelu amorfne faze.

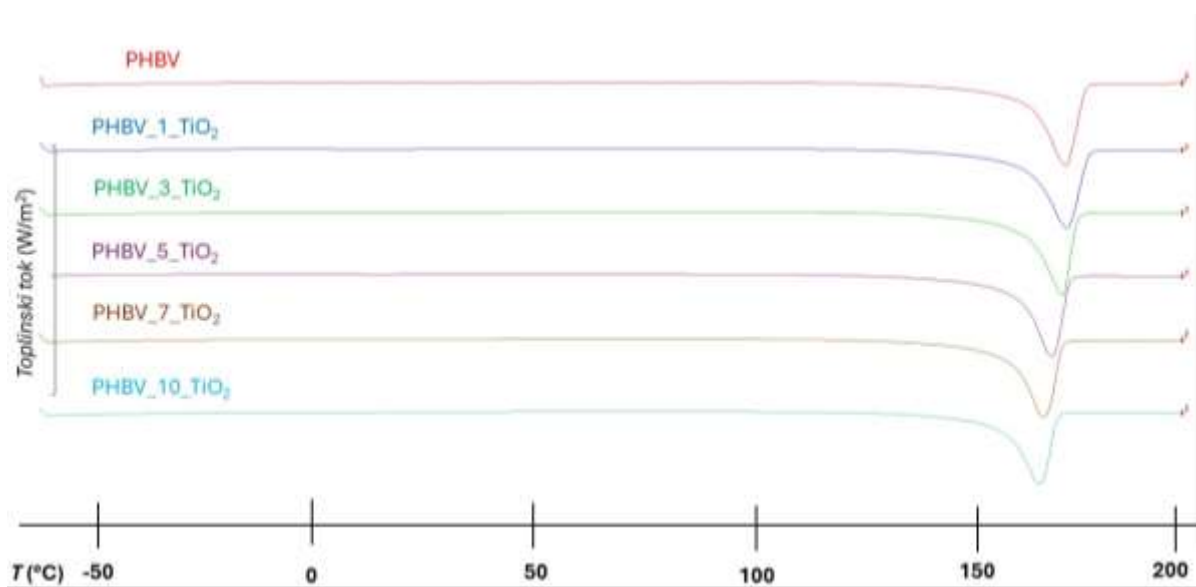
Iz ciklusa hlađenja očitava se jasan egzoterman pik (slika 17), odnosno vrijednost temperature kristalizacije pri 124,8°C uz entalpiju kristalizacije (87,5 J/g).

Temperaturu staklastog prijelaza, T_g , nije bilo moguće iščitati iz ciklusa zagrijavanja čiste PHBV matrice, što se može pripisati kristalnosti PHBV-a koja može maskirati suptilne promjene u toplinskom kapacitetu povezane sa staklastim prijelazom. [29, 30] Prema literaturi, [31] vrijednosti staklastog prijelaza PHBV-a nalaze se u intervalu između -5 i 5°C.

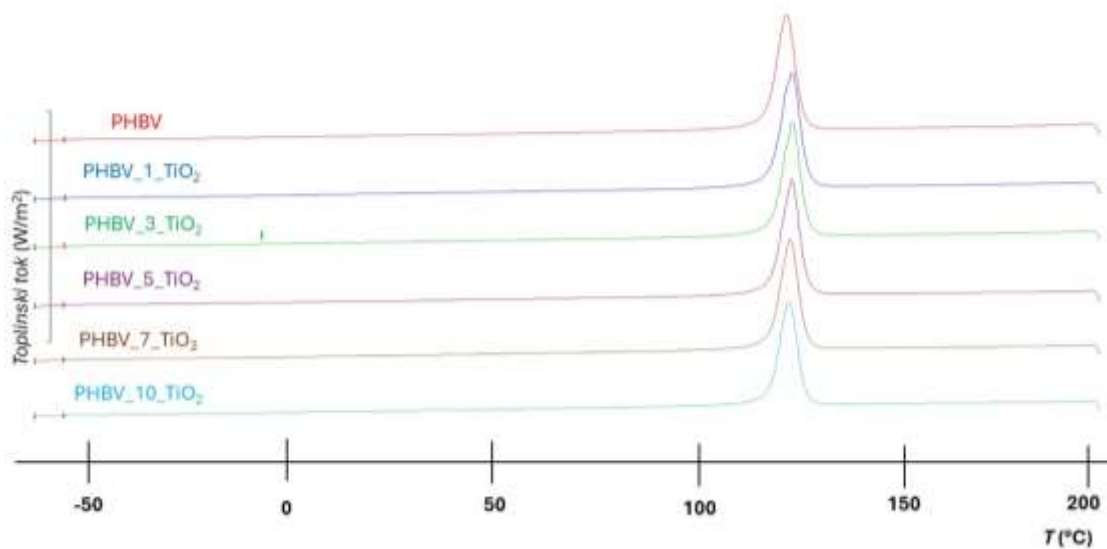
Na sljedećim slikama 18 i 19 prikazani su DSC termogrami nanokompozita PHBV/TiO₂ s različitim udjelima TiO₂, a očitani podaci (temperatura taljenja i entalpija taljenja te temperatura kristalizacije i entalpija kristalizacije) prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Rezultati DSC analize PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂

Uzorci	T_m °C	ΔH_m J/g	T_c °C	ΔH_c J/g	χ_c %
PHBV	171,8	92,0	124,8	87,5	63,0
PHBV_1_TiO ₂	172,0	95,8	125,9	89,2	65,6
PHBV_3_TiO ₂	171,1	94,6	126,0	86,1	64,8
PHBV_5_TiO ₂	168,7	93,8	125,8	86,8	64,2
PHBV_7_TiO ₂	166,7	91,8	125,4	84,2	62,9
PHBV_10_TiO ₂	166,0	85,5	125,0	77,7	58,6



Slika 18. DSC termogrami čiste PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂ - krivulja zagrijavanja



Slika 19. DSC termogrami čiste PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂ - krivulja hlađenja

Kod svih nanokompozita pojavljuju se svi prijelazi kao i kod PHBV matrice, odnosno temperatura taljenja kao i temperatura kristalizacije. Uočava se smanjenje u temperaturi taljenja i entalpiji taljenja povećanjem udjela TiO₂ te smanjenje temperature kristalizacije i entalpije kristalizacije pri udjelu TiO₂ većim od 3 mas. %. Intenzitet egzotermnog pika u ciklusu hlađenja (slika 19) ostaje jednak za PHBV matricu i nanokompozite, a na krivulji ciklusa zagrijavanja

(slika 18) uočava se pomak vrha endoternog pika prema nižim vrijednostima temperature taljenja.

Niža vrijednost temperature taljenja i entalpija taljenja, u odnosu na čistu PHBV matricu, povećanjem udjela TiO_2 sugerira na manje kristalnih regija u nanokompozitima nego u čistom PHBV-u, jer TiO_2 remeti pravilno pakiranje PHBV lanaca. [32] Najviša temperatura taljenja i vrijednost entalpije taljenja su kod nanokompozita PHBV_1_ TiO_2 (172,0°C; 95,8 J/g), što može odgovarati boljoj kristalnoj uređenosti nanokompozita, boljoj pakiranosti lanaca PHBV-a ili stabilizaciji polimernih lanaca. [32] Najniže vrijednosti temperature taljenja i entalpije taljenja pojavljuju se kod nanokompozita PHBV_10_ TiO_2 (166,0°C; 85,5 J/g), što odgovara i najmanjem stupnju kristalnosti (58,6%). Drugim riječima, nanokompozit PHBV_10_ TiO_2 ima najmanje kristalnih struktura pa je potrebna i manja temperatura, odnosno energija, za njegovo taljenje.

Temperatura staklastog prijelaza ne može se detektirati ni kod nanokompozita PHBV/ TiO_2 , a razlog tome mogu biti raspodjela i interakcija nanočestica TiO_2 unutar polimerne matrice, koje mogu utjecati na molekularnu pokretljivost, što dovodi do širokog ili slabog staklastog prijelaza koji pada ispod granica detekcije instrumenta. [48]

Stupanj kristalnosti izračunat je prema jednadžbi (1) za čisti PHBV i nanokompozite PHBV/ TiO_2 . Stupanj kristalnosti povećava se dodatkom i povećanjem udjela TiO_2 do 7 mas. %, nakon kojeg slijedi pad vrijednosti stupnja kristalnosti. Nanokompoziti PHBV_1_ TiO_2 , PHBV_3_ TiO_2 i PHBV_5_ TiO_2 sadržavaju više uređenih (kristalnih) područja u strukturi od čiste PHBV matrice. Kod nanokompozita PHBV_7_ TiO_2 i PHBV_10_ TiO_2 pojavljuje se manje kristalnih, a više amorfnih područja u strukturi, odnosno stupanj kristalnosti manji je u usporedbi s čistom PHBV matricom. Najveći stupanj kristalnosti pokazuje nanokompozit PHBV_1_ TiO_2 te se zaključuje da taj kompozit ima pravilnije posložene lance PHBV-a u kristalnoj strukturi i da su nanočestice TiO_2 pokazale nukleacijski učinak. [28] Najmanji udio kristalne strukture sadržava nanokompozit PHBV_10_ TiO_2 . Pri većem udjelu punila, dolazi do narušavanja kristalne strukture, što se očitava u većoj krtošći materijala. Moguće je i ponašanje TiO_2 kao sredstvo za usporavanje kristalizacije u nanokompozitima. [33]

Nanočestice punila mogu djelovati kao sredstvo za nukleaciju, što rezultira višim temperaturama kristalizacije. Više temperature kristalizacije u odnosu na čistu PHBV matricu pokazuju nanokompoziti PHBV_1_ TiO_2 i PHBV_3_ TiO_2 , a daljnjim povećanjem udjela TiO_2 dolazi do smanjenja temperature kristalizacije, što je u skladu s dobivenim vrijednostima stupnja kristalnosti nanokompozita. Entalpija kristalizacije smanjuje se povećanjem udjela TiO_2 , uz mali porast vrijednosti entalpije kristalizacije kod nanokompozita PHBV_5_ TiO_2

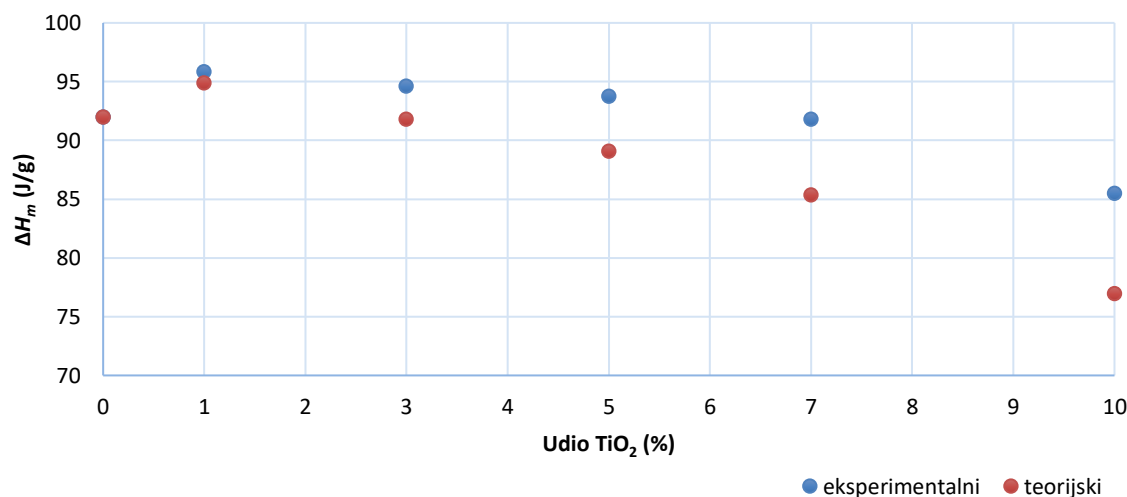
(86,8 J/g). Nanočestice TiO_2 mijenjaju proces kristalizacije PHBV-a zbog heterogenog nukleacijskog učinka, kristali su manje savršeni s različitim veličinama i proces kristalizacije je teži. [33] Općenito, prisutnost nanočestica može imati veliki utjecaj na kristalizacijsko ponašanje polimerne matrice. Ovisno o veličini i raspodjeli nanočestica, one imaju sposobnost nukleacije, utjecaj na gustoću nukleacije, veličinu sferulita, kinetiku kristalizacije i krtoš polimerne matrice. [28] Ipak, temperature kristalizacija PHBV-a i nanokompozita PHBV/ TiO_2 razlikuju se samo za $\pm 1,22^\circ\text{C}$. Mala razlika u temperaturama moguća je posljedica dobre raspodjele TiO_2 punila u PHBV matrici što je potvrđeno proučavanjem morfologije pretražnim elektronskim mikroskopom (slika 26). SEM mikrografijama potvrđeno je i postojanje aglomerata u nanokompozitu PHBV_10_ TiO_2 , koji su također razlog manjeg stupnja kristalnosti nanokompozita. Uočava se veća razlika u entalpiji kristalizacije između čiste PHBV matrice (87,5 J/g) i nanokompozita PHBV_10_ TiO_2 (77,7 J/g).

Zbog navedenih činjenica može se zaključiti da dodatak TiO_2 kao punila nema značajan utjecaj na temperaturu kristalizacije PHBV matrice, dok smanjuje vrijednost temperature taljenja. Kao što je spomenuto, povećanjem udjela TiO_2 remeti se pravilno pakiranje PHBV lanaca, čime se smanjuje i stupanj kristalnosti. [34]

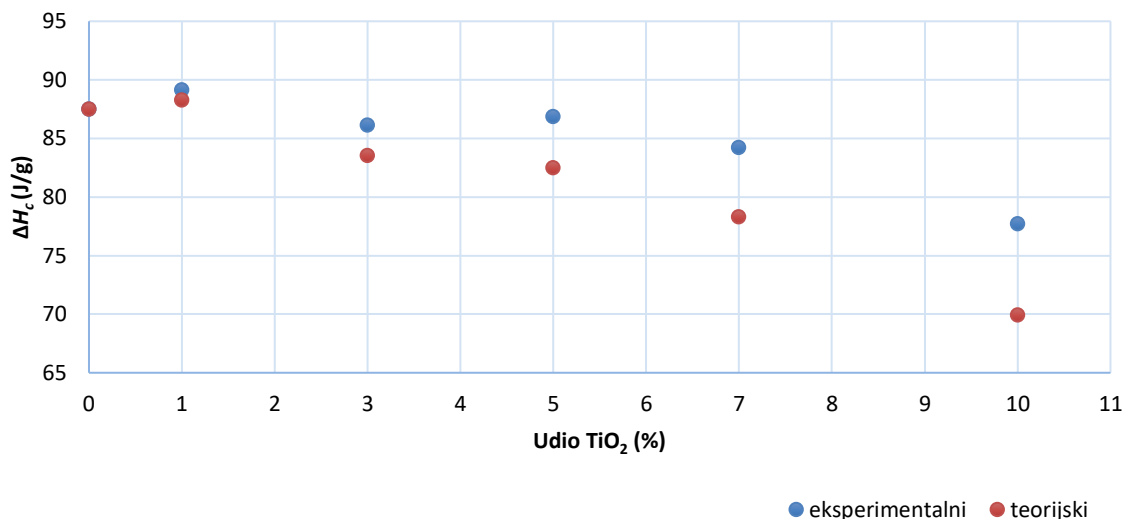
Venezia i sur. [35] prikazuju informacije da dodatak nanočestica TiO_2 i huminskih tvari u polimernu matricu PHBV-a povećavaju temperaturu kristalizacije i čine egzotermni pik nešto užu, u odnosu na isti pik čiste PHBV matrice. Predlaže se da nanočestice ograničavaju fizikalnu mobilnost polimernih lanaca i djeluju kao nukleacijski centar. Djelovanje nanočestica TiO_2 kao nukleacijskih centara potvrđuju i Metanawin i sur. [36] istražujući toplinska svojstva nanokompozita polibutilen tereftalata (PBT) i TiO_2 . Nukleacijski učinak nanočestica dokazuju i istraživanja nanokompozita PHBV/ ZnO . [37] Gasm i sur. [38] te Mofokeng i sur. [39] priredili su nanokompozite PHBV/polilaktid (PLA)/ TiO_2 , a primijetili su kako nanočestice TiO_2 pokazuju nukleacijski učinak na PHBV, ali da PLA inhibira rast kristala PHBV-a. Također, TiO_2 pomiče temperature hladne kristalizacije PLA prema većim temperaturama. Nanokompoziti PHBV/celuloza/ ZnO iz istraživanja Hussain Abdalkarima i sur. [40] također kristaliziraju zbog nukleacijskog efekta nanočestica ZnO , a samim time nestaje i pik hladne kristalizacije. Celuloza pokazuje isti učinak i kod kompozita PHBV/celuloza/Ag. [41] PHBV nanokompoziti temeljeni na organomodificiranom montmorilonitu i halozitu, pripremljeni od Carli i sur. [42], ukazuju samo na malu varijaciju s dodatkom nanočestica, bez prethodno spomenutog učinka nukleacije. Učinak nukleacije kod PHBV nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama Yu i sur. [43] ima dvostruki učinak – nanocjevčice pokazuju nukleacijski učinak i stvaraju se savršeni kristali ili nastaju aglomerati koji slabe učinak kristalizacije te smanjuju kristalnost nanokompozita.

Nanočestice TiO_2 imaju sposobnost povećati stupanj kristalnosti polimerne matrice, kao što je primjer u istraživanju Aydemira i sur. [44]. Međutim, taj nukleacijski učinak TiO_2 vrijedi samo do određenog udjela, jer čim je udio TiO_2 veći može doći do stvaranja aglomerata, koji sprječavaju rast kristala polimera. Nanočestice TiO_2 u nanokompozitima s PLA [45] povećavaju temperaturu taljenja čiste PLA matrice, jer narušavaju pravilnu strukturu lanaca PLA i povećavaju razmak između lanaca.

Radi boljeg uvida u promjene entalpija dodatkom punila, proračunate su teorijske vrijednosti entalpija taljenja i entalpija kristalizacije, koje isključuju udio punila koje ne kristalizira. Promjena entalpija taljenja i entalpija kristalizacije prikazane su na slikama 20 i 21. Vidljivo je da su eksperimentalno dobivene vrijednosti entalpija taljenja iznad teorijski očekivanih u cijelom području sastava, što govori o tome da TiO_2 kao punilo potiče kristalizaciju PHBV-a (slika 20). Temperature kristalizacije PHBV-a i kompozita ne mijenjaju se značajno, ali je vidljiv pad entalpije kristalizacije povećanjem udjela TiO_2 (slika 21). Eksperimentalne vrijednosti entalpije kristalizacije također su iznad teorijski očekivanih, što znači da TiO_2 kao punilo potiče kristalizaciju PHBV matrice. Dobiveni rezultati govore o poticanju punila u organizaciji polimernih lanaca PHBV matrice u kristalnu strukturu, međutim nastali kristali su mali i nesavršeni, što se zaključuje prema vrijednostima stupnja kristalnosti (tablica 5). [33]



Slika 20. Promjena entalpije taljenja u nanokompozitima PHBV/ TiO_2



Slika 21. Promjena entalpije kristalizacije u nanokompozitima PHBV/TiO₂

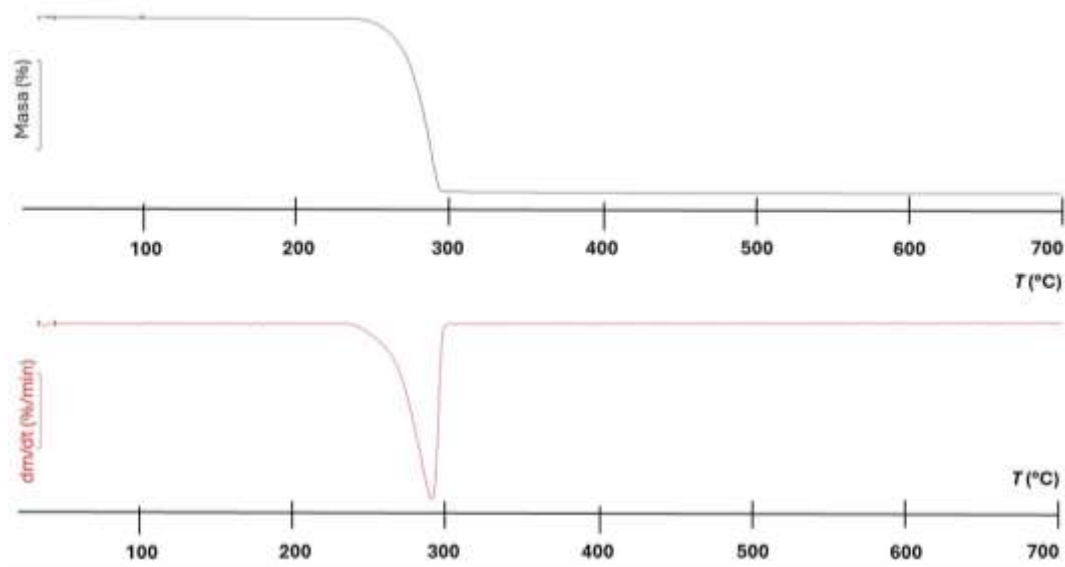
4.2. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)

Termogravimetrijskom analizom promatrana je toplinska stabilnost čiste PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂. TGA se uglavnom koristi za određivanje toplinske razgradnje, oksidacije i izgaranja te se široko koristi u prehrambenoj industriji. Kao rezultati analize, dobivene su dvije krivulje – termogravimetrijska (TG) i diferencijalna termogravimetrijska krivulja (DTG). TG krivulja pokazuje ovisnost promjene mase o temperaturi, Δm (%), i ostatak na kraju toplinske razgradnje, $R_{700^\circ\text{C}}$ (%), a DTG krivulja prikazuje maksimum derivacijskog pika, koji odgovara temperaturi najveće brzine razgradnje, T_{max} (°C). Pojava promjena u masi (dobitak ili gubitak) očitava se u koracima TGA i vrhovima DTG krivulja. Promjene u masi mogu biti uzrokovane isparavanjem hlapivih komponenata, adsorpcijom plinova, toplinskom razgradnjom, oksidacijom ili kemijskom reakcijom. [25]

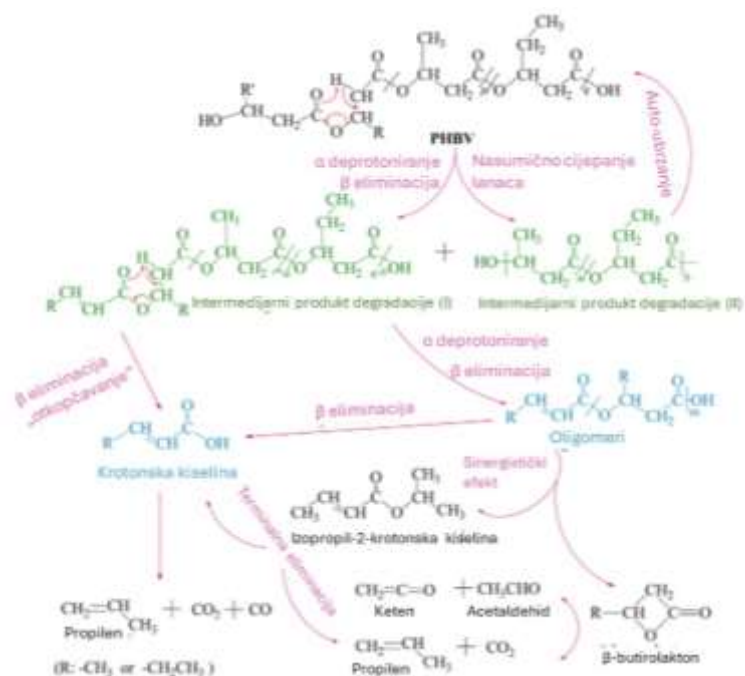
TGA pruža informacije o toplinskoj stabilnosti materijala za pakiranje mjerenjem promjene mase tijekom zagrijavanja materijala. To pomaže u razumijevanju temperatura na kojima dolazi do toplinske razgradnje materijala, što je bitno za osiguravanje pakiranja koje može izdržati uvjete obrade i skladištenja. Nakon toplinske analize, preostali ostatak može pružiti dodatne informacije o anorganskom sadržaju materijala, kao što su punila i stabilizatori, koji ne isparavaju nakon zagrijavanja.

Slika 22 pokazuje TG i DTG krivulje čiste PHBV matrice. Vidljivo je da se toplinska razgradnja PHBV-a odvija u jednom stupnju, u uskom rasponu temperatura od oko 240 i 290°C.

Toplinska razgradnja PHBV-a uzrokovana je nasumičnim pucanjem esterskih veza na visokim temperaturama, stereoselektivna je te se odvija cis-eliminacijskim mehanizmom, odnosno iz polimernih lanaca odlaze atomi ili grupe atoma sa susjednih atoma ugljika, što rezultira stvaranjem dvostruke veze. [46] Drugi autori [47] također spominju da toplinskom razgradnjom PHBV-a dominira nasumična reakcija β -eliminacije koja uključuje šesteročlani prsten kao prijelazno stanje. Tijekom početnih faza toplinske razgradnje PHBV-a, PHBV niske molekulske mase i PHBV s krotonatnom skupinom na kraju lanca generiraju se postupkom cijepanja lanca. Sugerirano je da ubrzanje cijepanja lanaca inducira stvaranje krotanske kiseline i njezine skupine na kraju PHBV lanaca, pri čemu se odvija reakcija „otvaranja patentnog zatvarača“. Dakle, dolazi do drastičnog smanjenja molekulske mase i proizvedeno je mnogo manjih jedinica, oligomera. Na kraju toplinske razgradnje PHBV-a, krotanska kiselina i različiti oligomeri mogu se dalje transformirati, osim u ugljikov dioksid, i u propilen, acetaldehid, keten ili supstrat olefin. [48] Shema toplinske razgradnje PHBV-a prikazana je na slici 23. PHBV pokazuje mali ostatak nakon razgradnje pri 700°C, koji iznosi 1,3 %. Navedeno upućuje na gotovo potpunu razgradnju PHBV-a.



Slika 22. TG i DTG krivulje čiste PHBV matrice



Slika 23. Shematski prikaz toplinske razgradnje PHBV matrice [39]

Prema dobivenim rezultatima iz tablice 6 te TG i DTG krivulja na slikama 24 i 25, može se promotriti utjecaj TiO_2 kao punila na toplinsku stabilnost PHBV matrice.

Tablica 6. Rezultati dobiveni TG analizom za PHBV matricu i nanokompozite PHBV/ TiO_2

Uzorci	TG				DTG
	$T_{po\check{c}}$ °C	T_{kraj} °C	Δm %	$R_{700^\circ C}$ %	T_{max} °C
PHBV	240,0	290,0	98,7	1,3	286,6
PHBV_1_ TiO_2	260,0	310,0	98,4	1,4	297,5
PHBV_3_ TiO_2	260,0	310,0	97,0	2,7	297,2
PHBV_5_ TiO_2	250,0	295,0	94,9	4,7	285,6
PHBV_7_ TiO_2	245,0	305,0	92,7	6,4	295,3
PHBV_10_ TiO_2	240,0	305,0	89,6	9,3	294,6

Nanokompoziti PHBV/ TiO_2 sa svim udjelima TiO_2 pokazuju toplinsku razgradnju u jednom stupnju. Iz vrijednosti temperatura početka razgradnje, $T_{po\check{c}}$, vidljivo je poboljšanje toplinske stabilnosti nanokompozita u odnosu na PHBV matricu povećanjem udjela TiO_2 do 7

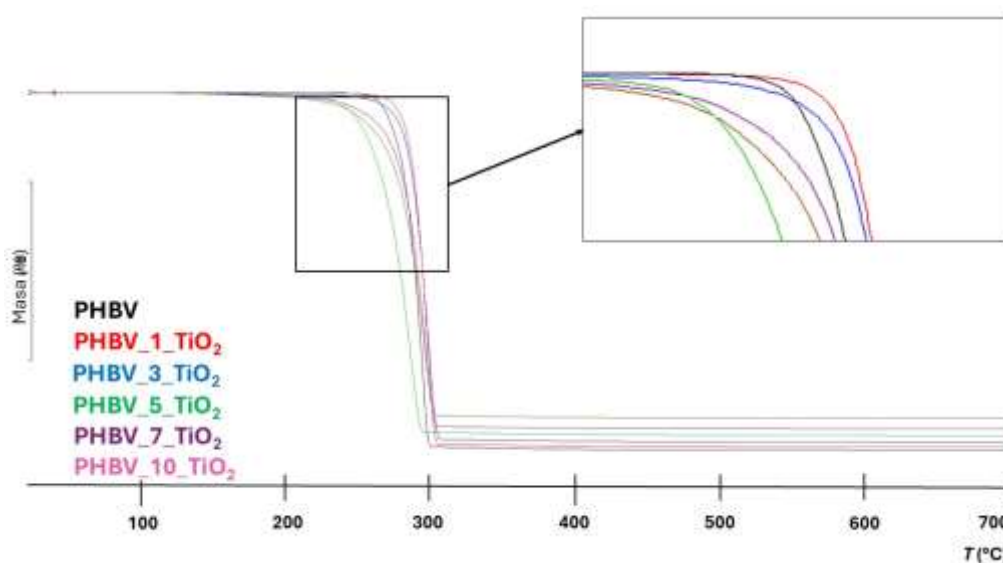
mas. %, nakon čega dolazi do smanjenja toplinske stabilnosti nanokompozita. Temperature kraja razgradnje, T_{kraj} , također se smanjuju povećanjem udjela TiO_2 , uz najmanju vrijednost T_{kraj} kod nanokompozita PHBV_5_ TiO_2 .

Temperature maksimalne brzine razgradnje nanokompozita iz DTG krivulje veće su u odnosu na čistu PHBV matricu. T_{max} smanjuje se povećanjem udjela TiO_2 , a najmanja je za nanokompozit PHBV_5_ TiO_2 (285,6°C). Razlog tome mogu biti nepravilni kristali nanokompozita ili činjenica da TiO_2 kao punilo može imati katalitički učinak. Također, predložena je pretpostavka da u nanokompozitu s udjelom TiO_2 od 5 mas. % počinje stvaranje malih aglomerata, pomičući razgradnju na niže temperature. [46] Navedene pretpostavke objašnjavaju i uži raspon temperatura razgradnje nanokompozita PHBV_5_ TiO_2 (250,0-295,0°C). Vrijednosti temperature početka razgradnje za nanokompozite PHBV_1_ TiO_2 , PHBV_3_ TiO_2 , PHBV_5_ TiO_2 i PHBV_7_ TiO_2 veće su od čistog PHBV-a (260,0°C, 260,0°C, 250,0°C i 245,0°C u usporedbi s 240,0°C za čisti PHBV). Dakle, nanokompoziti PHBV_1_ TiO_2 , PHBV_3_ TiO_2 , PHBV_5_ TiO_2 i PHBV_7_ TiO_2 povećavaju toplinsku stabilnost PHBV matrice. Nanočestice TiO_2 kao punilo mogu djelovati kao toplinske barijere, tj. blokatori difuziji topline, u raznim fazama toplinske razgradnje, što povećava toplinsku stabilnost nanokompozita. [28, 46] Veća toplinska stabilnost nanokompozita znači da će za razgradnju nanokompozita PHBV/ TiO_2 s različitim udjelom TiO_2 biti potrebna veća temperatura. TiO_2 kao punilo tako doprinosi sporijoj razgradnji PHBV matrice. Navedeno također upućuje na dobru raspršenost punila TiO_2 u PHBV matrici, što je potvrđeno snimanjem pretražnim elektronskim mikroskopom (slika 26). Između PHBV-a i TiO_2 postoje snažne interakcije, što usporava „bijeg“ produktima razgradnje iz nanokompozita. [48] Sa stajališta proizvodnje ambalaže za pakiranje hrane, ovo svojstvo pridonosi prednostima nanokompozita PHBV/ TiO_2 za tu svrhu, jer će hrana biti upakirana u ambalažu koja se neće lako toplinski razgraditi. Također, veća toplinska stabilnost ovih materijala može pomoći u sprječavanju toplinske razgradnje polimernih spojeva tijekom njihove prerade. [32] Međutim, s ekološkog stajališta TiO_2 uzrokuje dulju i sporiju razgradnju PHBV-a, ako se takva ambalaža nađe neprikladno odložena u okolišu.

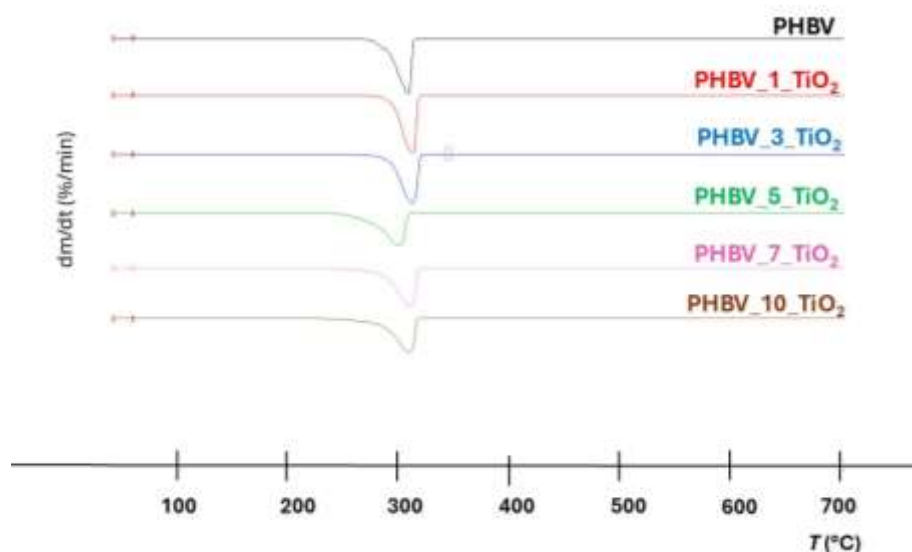
Nanokompoziti PHBV/ TiO_2 ne razgrađuju se u potpunosti, što je vidljivo iz ostatka, $R_{700°C}$. Razlika mase, Δm , smanjuje se povećanjem udjela TiO_2 . Najveći gubitak mase pokazuje nanokompozit PHBV_1_ TiO_2 u vrijednosti od 98,4 %. Razlog tome je mali udio punila TiO_2 , tj. mali udio anorganske faze te se tako taj gubitak mase pripisuje toplinskoj razgradnji PHBV-a. Nanokompozit PHBV_10_ TiO_2 pokazuje smanjenje gubitka mase u iznosu od 89,6 %, a na kraju pri 700°C ostaje najveći ostatak od 9,3 %. Masa koja zaostaje nakon svakog TGA mjerenja

za nanokompozite zapravo predstavlja količinu anorganskog materijala u kompozitu, odnosno TiO_2 , što je logično uz činjenicu da je temperatura taljenja TiO_2 oko 1500°C . [32]

Venezia i sur. [35] također govore o razgradnji nanokompozita PHBV/ TiO_2 uz dodatak huminskih tvari u jednom stupnju, u uskom rasponu temperatura, a veća je i toplinska stabilnost zbog umrežavanja. Veću toplinsku stabilnost PHBV matrice pokazuju i nanokompoziti s ugljikovim nanocjevčicama. [43] Zare i sur. [49] sintetizirali su nanokompozite PHBV-kitozan(CS)/ZnO/Ag, koji pokazuju toplinsku razgradnju u tri stupnja, zbog izlaska adsorbirane vode, isparavanja hlapljivih tvari nastalih toplinskom razgradnjom polimernog lanca kitozana i razgradnja biopolimera. Nanokompozite PHBV-a s celulozom i ZnO pripremili su Hussain Abdalkarim i sur. [40], a njihovi rezultati pokazali su veću toplinsku stabilnost PHBV matrice. Tome doprinosi postojanje vodikovih veza između hidroksilne skupine celuloze i esterske karbonilne skupine PHBV-a. Vodikove veze pojavljuju se i u nanokompozitima koji sadržavaju najlon 6 i nanočestice TiO_2 iz istraživanja Panta i sur. [50]. Aydemir i sur. [44] također pokazuju djelovanje nanočestica TiO_2 prema većoj toplinskoj stabilnosti u nanokompozitima polipropilena (PP) i TiO_2 . Između PP i TiO_2 postoje dobre interakcije koje mogu ograničavati kretanje polimernog lanca, što čini kidanje polimernih lanaca teže pri nižim temperaturama. PHBV nanokompoziti temeljeni na organomodificiranom montmorilonitu i halozitu [42] pokazuju slabiju toplinsku stabilnost, s maksimalnom temperaturom razgradnje pomaknutoj prema nižim temperaturama.



Slika 24. TG krivulje PHBV matrice i nanokompozita PHBV/ TiO_2

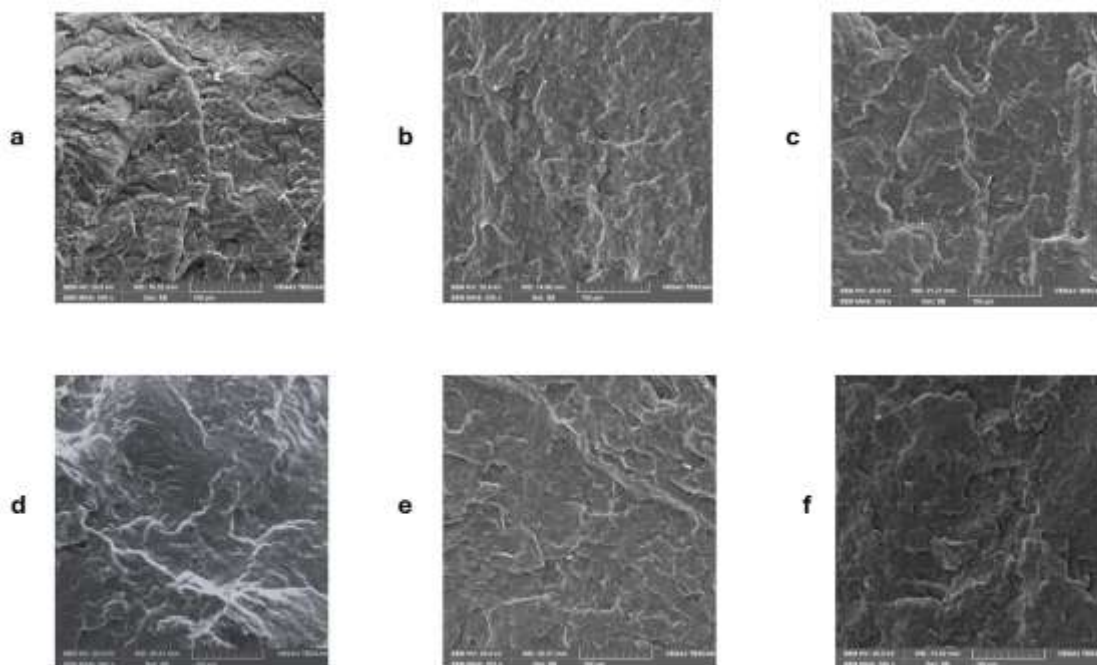


Slika 25. DTG krivulje PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂

4.3. Morfologija nanokompozita

Morfologija uzoraka čiste PHBV matrice i nanokompozita ispitana je pretražnim elektronskim mikroskopom. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) jedna je od uobičajenih metoda snimanja mikrostrukture i morfologije materijala. Na slici 26 prikazane su dobivene SEM mikrografije PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂ s udjelom TiO₂ od 1, 3, 5, 7 i 10 mas. %. Dobivene mikrografije pokazuju postojanje jedne faze u svakom od uzoraka, gdje je vidljiva dispergiranoost punila TiO₂.

SEM daje mikrografije visoke rezolucije površinske strukture materijala. Može se postići rezolucija od 10 nm, a napredne verzije ovih instrumenata mogu postići razlučivost od oko 2,5 nm. [51] Dobivene mikrografije rezultat su interakcije elektronskog snopa i površine uzorka u obliku emisije fotona i elektrona sa ili blizu površine uzorka. [52] Razumijevanje površinske morfologije ključno je za procjenu karakteristika poput glatkoće, hrapavosti i poroznosti, što može utjecati na barijerna i mehanička svojstva materijala.



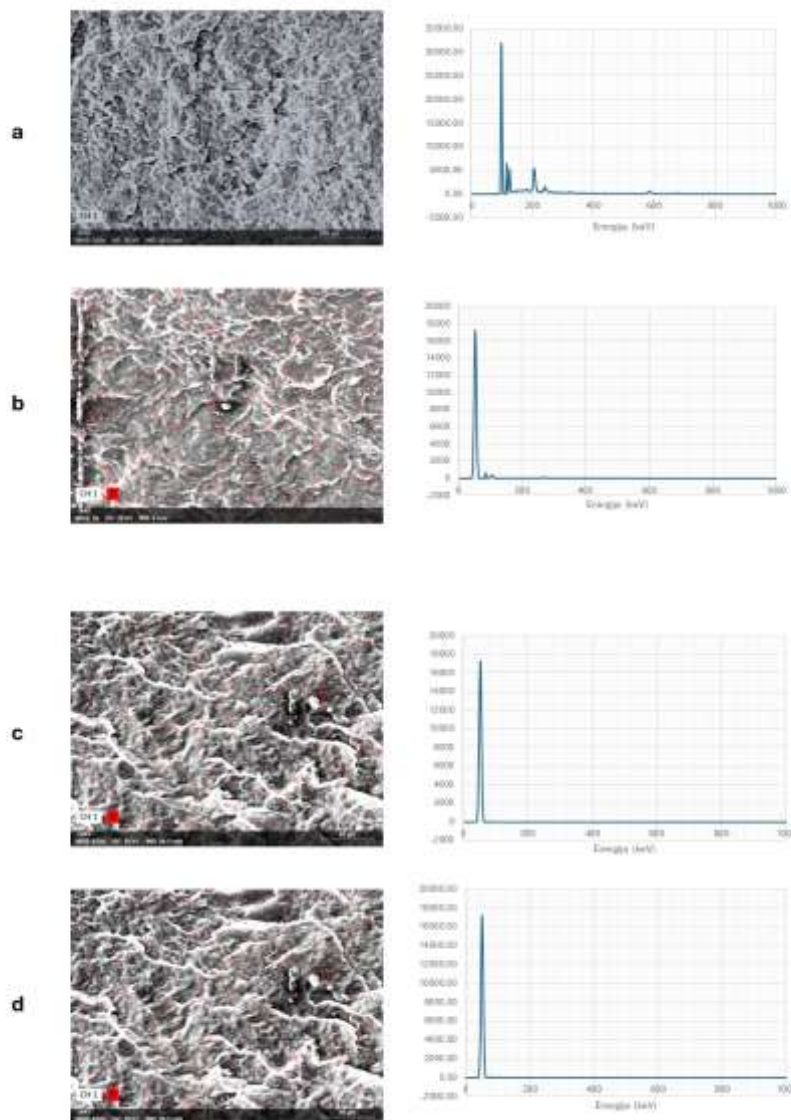
Slika 26. SEM mikrografije PHBV matrice (a) i nanokompozita PHBV_1_TiO₂ (b), PHBV_3_TiO₂ (c), PHBV_5_TiO₂ (d), PHBV_7_TiO₂ (e) i PHBV_10_TiO₂ (f) uz uvećanje od 500 x

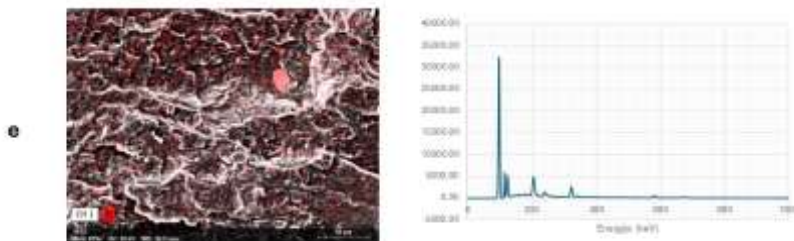
Prikaz morfologije PHBV-a na svim povećanjima pokazuje gustu morfologiju te relativno homogenu površinu s manjom hrapavošću. Nepravilna površina PHBV-a razlog je njegove kristalne strukture s vrijednošću stupnja kristalizacije od 63,0 % (tablica 5). SEM mikrografije nanokompozita PHBV/TiO₂ na svim povećanjima pokazuju dobru disperziju nanočestica TiO₂ u PHBV matrici. Nanočestice su uglavnom ravnomjerno raspoređene s povremenim vrlo malim aglomeratima. Površina kod nanokompozita izgleda hrapavijom, zbog većeg stupnja kristalnosti (osim kod nanokompozita PHBV_10_TiO₂) dobivenim iz DSC mjerenja. Razlog hrapavije površine može se pripisati i boljim međufaznim interakcijama između PHBV matrice i nanočestica TiO₂. [53] Nanočestice TiO₂ su u nanokompozitima (slika 26) prikazane kao bijele izdužene točkice. Nanokompoziti pokazuju zadovoljavajuću morfologiju, odnosno postojanje dobro dispergiranih nanočestica punila TiO₂ u PHBV matrici. Kod nanokompozita PHBV_10_TiO₂ uočavaju se aglomerati koji su potvrđeni SEM EDX snimanjem.

Iste rezultate dobili su i Venezia i sur. [35], gdje sva vlakna PHBV/TiO₂ nanokompozita, uz dodatak huminskih tvari, pokazuju jednoličnu i glatku površinu, bez površinskih ili konstrukcijskih oštećenja, što ukazuje da dodatak nanočestica ne sprječava stvaranje vlakana. Međutim, oni su pokazali da nanočestice TiO₂ uz huminske tvari stvaraju aglomerate već i pri

malim koncentracijama istih. Karbowiczek i sur. [54] pripremili su nanokompozite PHBV-a s TiO_2 i hidroksiapatitom, čije su SEM mikrografije pokazale značajne aglomeracije.

Da bi se dobio bolji uvid u dispergiranost nanočestica TiO_2 , SEM se može kombinirati i s drugim tehnikama, poput energijski disperzivne rendgenske spektroskopije (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX), pa se takva tehnika skraćeno zapisuje SEM-EDX. Kombiniranom SEM-EDX tehnikom zapravo se radi mapiranje površine nanokompozita, kako bi se saznalo o elementarnom sastavu uzoraka na površini, a pronađenim nanočesticama titana odgovaraju vrhovi prikazanih krivulja (slika 27). Elementarni sastav čiste PHBV matrice uglavnom je ugljik i kisik, dok mapiranje nanokompozita dokazuje postojanje atoma titana.





Slika 27. SEM-EDX mikrografije nanokompozita PHBV_1_TiO₂ (a), PHBV_3_TiO₂ (b), PHBV_5_TiO₂ (c), PHBV_7_TiO₂ (d) i PHBV_10_TiO₂ (e)

4.4. Struktura nanokompozita

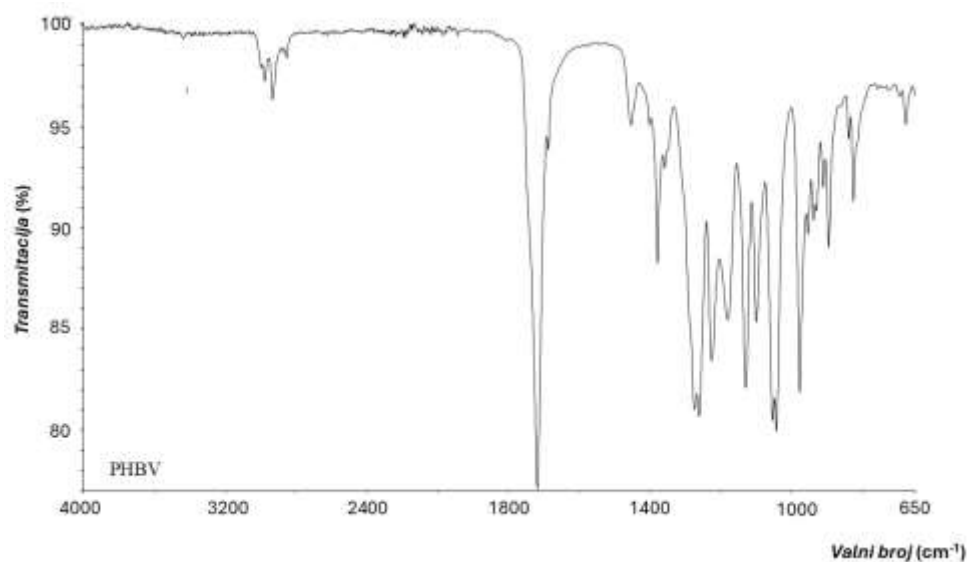
Infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama i prigušenom totalnom refleksijom (FTIR-ATR) metoda je gdje infracrveno zračenje (IR) prolazi kroz uzorak, pri čemu dio IR apsorbira uzorak, a dio prolazi kroz njega, dobivajući informacije o strukturi materijala. [51] Snimljeni FTIR spektri za čisti PHBV i nanokompozite PHBV/TiO₂ prikazani su na slikama 28 i 29. FTIR spektar čistog PHBV-a služiti će kao usporedba, kako bi se zaključilo dolazi li do promjena u strukturi nanokompozita dodatkom punila. U tablici 7 prikazane su karakteristične vibracije veza, prema kojima su analizirani dobiveni FTIR spektri nanokompozita.

FTIR daje detaljne informacije o kemijskom sastavu materijala za pakiranje. Analizom infracrvenog apsorpcijskog spektra moguće je identificirati prisutnost specifičnih funkcionalnih skupina i kemijskih veza, što pomaže u razumijevanju sastava i formulacije materijala. FTIR može razlikovati različite vrste polimera, uspoređujući njihove karakteristične vrpce.

Tablica 7. Karakteristične vrijednosti valnih brojeva različitih vibracija kemijskih veza [55]

Vibracije	Valni broj cm ⁻¹
C-O-C istezanje	1050-1250
C-O istezanje	1250-1310
C-H savijanje	1375-1450
C=O istezanje	1630-1780
C-H istezanje	2850-3000

Na slici 28 prikazan je FTIR spektar čiste PHBV matrice i vidljivo je nekoliko karakterističnih signala za određene funkcionalne skupine. Apsorpcijski pikovi na 1252 i 1275 cm^{-1} povezuju se sa zasićenom esterskom vezom C-O. Vibracije savijanja i istežanja metilne skupine ($-\text{CH}_3$) odgovaraju apsorpcijskim pikovima na 1380 i 1453 cm^{-1} . PHBV pripada skupini poliesteru pa se karakteristični signal za karbonilni esterski ugljik ($\text{C}=\text{O}$) nalazi na 1718 cm^{-1} . Izrazito jak signal $\text{C}=\text{O}$ posljedica je promjene dipolnog momenta molekule. [56] Nadalje, karakteristične vibracije istežanja veze C-O-C vidljive su u intervalu 1055 – 1226 cm^{-1} . Apsorpcijski pik na 1181 cm^{-1} predstavlja amorfnu vrpču C-O-C istežanja, a apsorpcijski pik na 1226 cm^{-1} predstavlja vrpču istežanja kristalnog C-O-C. [57] Signali u intervalu 2846 – 2977 cm^{-1} pripadaju vibracijama istežanja C-H veza. Točnije, signal na 2977 cm^{-1} predstavlja asimetričnu vibraciju CH_3 , signal na 2934 cm^{-1} pokazuje anti-simetričnom savijanju $-\text{CH}_2$ skupina i signal na 2846 cm^{-1} odgovara simetričnom savijanju CH_3 skupina. [27, 55]



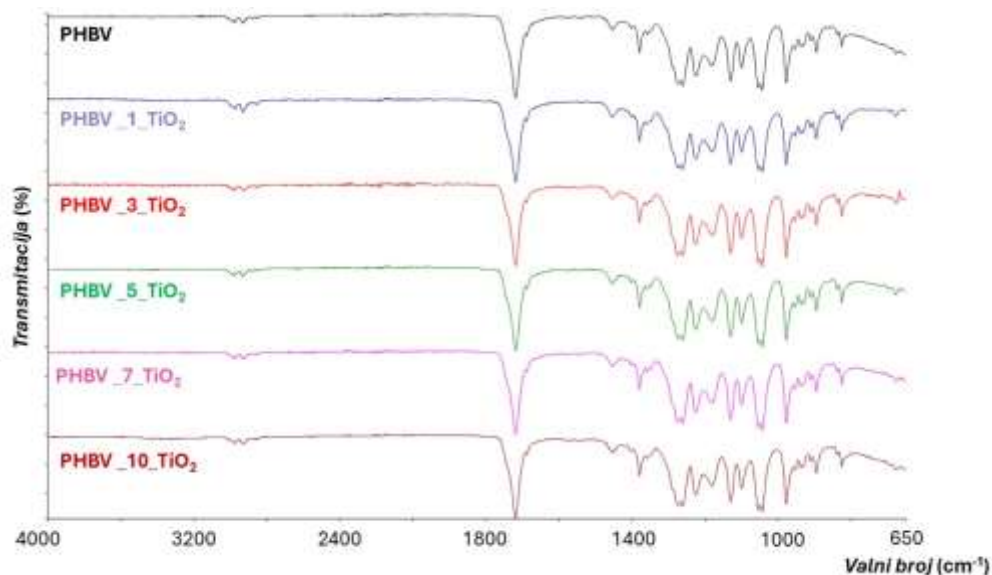
Slika 28. FTIR spektar PHBV matrice

FTIR spektri nanokompozita PHBV/ TiO_2 s udjelima TiO_2 od 1, 3, 5, 7 i 10 mas. % pokazuju veliku sličnost sa FTIR spektrom čiste PHBV matrice, tj. pokazuju sve karakteristične vibracije i signale PHBV-a, uz dodatne signale u intervalu 500 – 800 cm^{-1} . Navedeni interval povezan je sa istežanjima Ti-O-Ti veza. Signali istežanja Ti-O-Ti veza pojavljuju se pri 658; 678; 674; 677 i 676 cm^{-1} vidljivo na FTIR spektrima nanokompozita PHBV_1_ TiO_2 , PHBV_3_ TiO_2 , PHBV_5_ TiO_2 , PHBV_7_ TiO_2 i PHBV_10_ TiO_2 .

Ostali signali karakteristični za PHBV identificirani su prema tablici 7 te su vrijednosti valnih brojeva zapisane u tablici 8.

Tablica 8. Vrijednosti valnih brojeva iščitanih iz FTIR spektara nanokompozita PHBV/TiO₂

Vibracije	Uzorci				
	PHBV_1_TiO ₂	PHBV_3_TiO ₂	PHBV_5_TiO ₂	PHBV_7_TiO ₂	PHBV_10_TiO ₂
C-H savijanje	1356	1380	1380	1380	1380
	1380	1404	1404	1402	1404
	1453	1453	1453	1453	1453
C-H istezanje	2854	2850	2850	2846	2850
	2929	2934	2933	2934	2934
	2977	2978	2981	2977	2977
	2997	2993		2997	2997
C=O istezanje	1718	1718	1718	1718	1719
C-O istezanje	1261	1261	1262	1262	1262
	1275	1273	1275	1275	1277
C-O-C istezanje	1053	1055	1055	1054	1055
	1100	1100	1100	1100	1100
	1131	1130	1130	1130	1130
	1180	1181	1181	1181	1182
	1227	1226	1227	1226	1226
Ti-O-Ti istezanje	658	678	674	677	676



Slika 29. FTIR spektri PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂

4.5. Slobodna energija površine nanokompozita

Mjerenje kontaktnog kuta provodi se s ciljem dobivanja vrijednosti slobodne energije površine čiste PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂ s različitim udjelima TiO₂ od 1, 3, 5, 7 i 10 mas. %.

Mjerenje kontaktnog kuta pokazuje sposobnost vlaženja površine, što je važno za materijale za pakiranje hrane. Je li površina uzoraka hidrofobna ili hidrofilna utječe na interakciju tekućina s površinom pakiranja, utječući na čimbenike poput prianjanja, premazivanja i čišćenja.

Kontaktni kut u iznosu manjem od 90° ukazuje da korištena testna kapljevina vlaži površinu, a objašnjenje leži u većoj sklonosti tekućine vlaženju i širenju. [58] Također, iz vrijednosti kontaktnih kutova daju uvid u odnos između fizičkih svojstava i kemije površina materijala. [59, 60] Polimer u dodiru sa zrakom na svom površinskom sloju sadržava nepolarne (zasićene) ugljikovodične skupine, ali u kontaktu s kapljevnom odražavaju se povoljne preraspodjele polarnih skupina. Interakcije polarnih segmenata s polarnim kapljevina opiru se povlačenju raspršene kapljice s mokre površine, rezultirajući vrijednosti kontaktnog kuta manjim od 90°. [61] Na slici 30 prikazane su slike kapljica testnih kapljevina na površini PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂, a u tablici 9 nalaze se srednje vrijednosti kontaktnih kutova.

Vrijednost kontaktnog kuta govori o interakcijama materijala s testnim kapljevinama, vodom i formamidom kao polarnim te dijodmetanom kao nepolarnom kapljevnom. Naime, mjerenjem kontaktnog kuta dobivaju se informacije o vlaženju površine materijala. Tako vrijednosti kontaktnog kuta s vodom daju uvid u hidrofilnost, odnosno hidrofobnost materijala. Prema tablici 9, kontaktni kut PHBV-a s vodom iznosi $67,8 \pm 1,1^\circ$, što znači da postoje interakcije između PHBV-a i vode, te da je postignuto dobro vlaženje površine. Iz toga se tada zaključuje da je PHBV hidrofilan materijal. Dobra interakcija postignuta je i s drugom polarnom kapljevnom, jer kontaktni kut PHBV-a s formamidom iznosi $54,8 \pm 0,4^\circ$. Navedene vrijednosti upućuju na dobro vlaženje površine PHBV matrice s polarnim kapljevinama, pa se očekivalo da će vrijednosti kontaktnog kuta s dijodmetanom biti veće. Ipak, kontaktni kut između PHBV-a i dijodmetana pokazuje vrijednost od $41,1 \pm 1,2^\circ$. Prema tome, PHBV postiže dobro vlaženje površine i sa nepolarnim kapljevinama.

Nanokompoziti PHBV/TiO₂ s različitim udjelima TiO₂ prate isti trend kao i PHBV matrica, pokazujući dobro vlaženje s polarnim i nepolarnim kapljevinama. Prema vrijednostima kontaktnih kutova nanokompozita s vodom, pri čemu svi iznose manje od 90° , zaključuje se o hidrofilnosti nanokompozita. Nanokompoziti PHBV_1_TiO₂, PHBV_5_TiO₂ i PHBV_7_TiO₂ pokazuju manju hidrofilnost u odnosu na čistu PHBV matricu, zbog većih vrijednosti kontaktnih kutova s vodom. S druge strane, nanokompoziti PHBV_3_TiO₂ i PHBV_10_TiO₂ pokazuju veću hidrofilnost u usporedbi s čistom PHBV matricom, zbog manjih vrijednosti kontaktnih kutova nanokompozita s vodom.

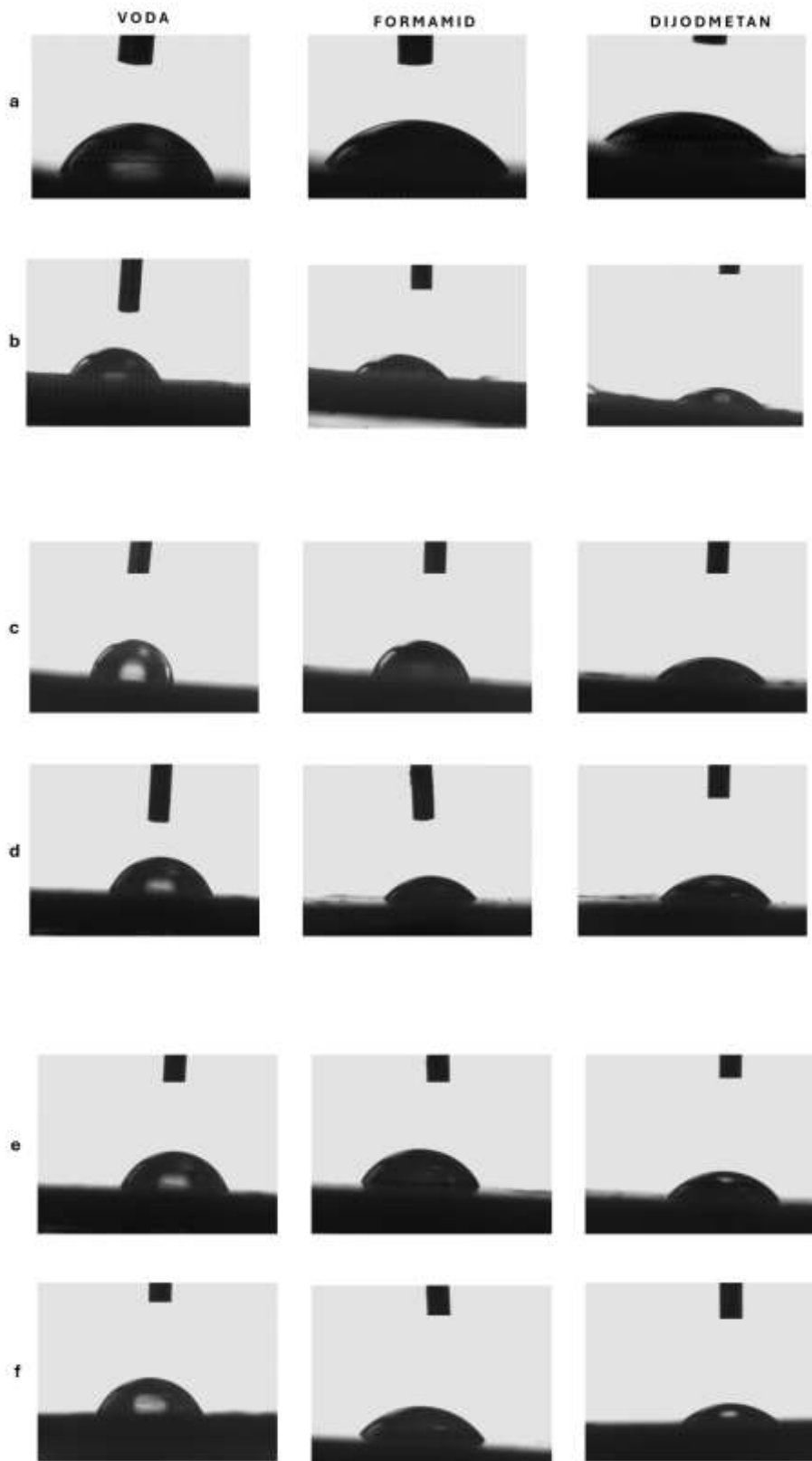
Nanokompoziti PHBV_1_TiO₂ i PHBV_10_TiO₂ pokazuju manju vrijednost kontaktnog kuta s formamidom od PHBV matrice. Nanokompoziti PHBV_3_TiO₂, PHBV_5_TiO₂ i PHBV_7_TiO₂ pokazuju veću vrijednost kontaktnog kuta s formamidom u odnosu na PHBV matricu. Nanokompoziti PHBV_1_TiO₂, PHBV_3_TiO₂, PHBV_5_TiO₂ i PHBV_7_TiO₂ ukazuju na veću vrijednost kontaktnog kuta s dijodmetanom u odnosu na PHBV matricu. Nanokompozit PHBV_10_TiO₂ jedini pokazuje manju vrijednost kontaktnog kuta s dijodmetanom u usporedbi s PHBV matricom. Mjerenje kontaktnih kutova uzoraka PHBV matrice i nanokompozita s testnim kapljevinama formamidom i dijodmetanom provedena su u svrhu određivanja slobodne energije površina uzoraka.

Rezultati Venezie i sur. [35] pokazuju da su nanokompoziti PHBV/TiO₂ uz dodatak huminskih tvari svi pokazali hidrofobnost, odnosno da je kontaktni kut uzoraka s vodom bio veći od 100°C . Razlog tome je veća poroznost površina uzoraka, odnosno vlaknasta struktura, koja ima veću specifičnu površinu zbog prisutnosti nanometarskih vlakana. Međutim, povećanjem udjela punila (TiO₂ i huminskih tvari) smanjuje se kontaktni kut s vodom, čime je

potvrđeno hidrofilno djelovanje nanočestica TiO₂. Prisutnost struktura poput paukove mreže u nanokompozitima najlona 6 i TiO₂ iz istraživanja Panta i sur. [50] spriječila je prolaz suspendiranih nano-nečistoća vode i povećala površinsku energiju nanokompozita, uz rezultirajuću veću hidrofilnost.

Tablica 9. Vrijednosti kontaktnih kutova s testnim kapljevina za PHBV matricu i nanokompozite PHBV/TiO₂

Uzorci	Kontaktni kut, θ (°)		
	Polarne kapljevine		Nepolarna kapljevina
	Voda	Formamid	Dijodmetan
PHBV	67,8 ± 1,1	54,8 ± 0,4	41,1 ± 1,2
PHBV_1_TiO ₂	70,8 ± 1,9	54,1 ± 2,0	41,6 ± 2,4
PHBV_3_TiO ₂	67,0 ± 1,4	57,9 ± 0,8	47,0 ± 0,7
PHBV_5_TiO ₂	72,7 ± 1,9	61,6 ± 0,8	52,3 ± 1,9
PHBV_7_TiO ₂	68,9 ± 1,2	65,1 ± 2,6	44,2 ± 2,2
PHBV_10_TiO ₂	65,5 ± 1,3	53,6 ± 1,1	34,9 ± 2,0



Slika 30. Kapljice testnih kapljevin na PHBV matrici (a) i nanokompozitima PHBV_1_TiO₂ (b), PHBV_3_TiO₂ (c), PHBV_5_TiO₂ (d), PHBV_7_TiO₂ (e) i PHBV_10TiO₂ (f)

Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova PHBV-a i nanokompozita PHBV/TiO₂ korištene su za proračun slobodne energije površine. Za spomenuti proračun korišten je Owens, Went, Rabel i Kaelble model (OWRK), model geometrijske sredine, i Wu model, model harmonijske sredine. Slobodne energije površine izračunate prema modelima prikazane su u tablici 10.

Tablica 10. Vrijednosti disperzijskih i polarnih komponenata te ukupne slobodne energije površine PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂

Uzorci	Slobodna energija površine (mJ/m ²)					
	OWRK model			Wu model		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
PHBV	34,7	8,9	43,6	34,6	12,5	47,1
PHBV_1_TiO₂	35,5	7,5	43,0	35,2	11,3	46,5
PHBV_3_TiO₂	31,4	10,3	42,0	31,8	13,4	45,3
PHBV_5_TiO₂	29,4	8,4	37,8	30,3	11,4	41,7
PHBV_7_TiO₂	30,8	9,0	39,8	31,8	11,6	43,4
PHBV_10_TiO₂	36,7	9,1	45,8	36,4	12,7	49,2

Rezultati dobiveni OWRK i Wu modelima razlikuju se u nekim vrijednostima iz razloga što su vrijednosti Wu modela dobiveni korištenjem harmonijske sredine komponenata slobodne energije površine, a OWRK model daje rezultate računanjem geometrijske sredine komponenata slobodne površinske energije. Vrijednosti slobodne energije površine smanjuju se dodatkom i povećanjem udjela TiO₂, u odnosu na čistu PHBV matricu, uz povećanje kod nanokompozita PHBV_10_TiO₂. Uočava se postojanje polarne i disperzne komponente slobodne energije površine u čistoj PHBV matrici i nanokompozitima PHBV/TiO₂, uz veći udio disperzne komponente. Polarna komponenta slobodne energije površine povezuje se s hidrofilnosti PHBV matrice i nanokompozita i vlaženju njihovih površina s polarnim kapljevina, dok se disperzna komponenta slobodne energije površine povezuje s hidrofobnosti uzoraka PHBV-a i nanokompozita te vlaženju površina uzoraka s nepolarnim kapljevina. Razlog postojanju većeg udjela disperzne komponente je što se PHBV sastoji od više metilnih i etilnih skupina, koje su hidrofobne i pridonose disperznosti, odnosno postojanju disperzijskih sila. Disperzijske sile uspostavljaju bolju interakciju s nepolarnim kapljevina,

a slabiju sa polarnima. [27] Najveći udio disperzne komponente, kao i najveću vrijednost slobodne energije površine, prema oba modela sadržava nanokompozit PHBV_10_TiO₂, dok najveći udio polarne komponente sadržava nanokompozit PHBV_3_TiO₂. Postojanje disperzne komponente u većem omjeru povećava hidrofobnost nanokompozita [62], što se vidi iz nanokompozita PHBV_10_TiO₂. Nanokompozit PHBV_10_TiO₂ ima veću vrijednost slobodne energije površine (45,8 mJ/m² prema OWRK modelu; 49,2 mJ/m² prema Wu modelu) u odnosu na čisti PHBV (43,6 mJ/m² prema OWRK modelu; 47,1 mJ/m² prema Wu modelu), a manji je i kontaktni kut nanokompozita PHBV_10_TiO₂ sa svim testnim kapljevina u odnosu na čisti PHBV (tablica 9). Hidrofilni karakter nanokompozita PHBV/TiO₂ može se pripisati nanočesticama TiO₂. [46] Međutim, povećanjem udjela TiO₂ smanjuje se hidrofilnost uzoraka zbog stvaranja aglomerata u strukturi nanokompozita (slika 26). Kompaktna struktura nanokompozita smanjuje površinsku energiju, a manja vrijednost slobodne energije površine rezultirat će većim kontaktnim kutom nanokompozita s vodom i formamidom, te manjim kontaktnim kutom s dijudmetanom, što znači da su uzorci hidrofobni. Ovo svojstvo pogoduje primjeni nanokompozita PHBV/TiO₂ u pakiranjima za hranu, jer se bakterije neće vezati na hidrofobne površine. Niska vrijednost slobodne energije površine materijala smanjuje i apsorpciju vlage te prodiranje plinova, što je ključno za očuvanje kvalitete hrane. [27, 62, 63]

4.6. Analiza propusnosti nanokompozita

Ispitivanje barijernih svojstava nanokompozita provodi se eksperimentom propusnosti vodene pare, *PVP*. Takvo ispitivanje je važno za polimerno pakiranje za hranu, jer ona mora zadovoljiti uvjet nepropusnosti za plinove i vodenu paru zbog trajnosti i kvalitete proizvoda. Propušta li pakiranje za hranu vodenu paru, nastaju dobri uvjeti za rast mikroorganizama. Međutim, za neku vrstu hrane takvo je pakiranje poželjno, da se spriječi izlazak vodene pare kako bi proizvodi ostali svježiji i ukusni.

Razdoblje propuštanja vodene pare bilo je 24 i 48 sati, a pratila se promjena mase. Mjerna jedinica PVP je g/m² dan, što označava masu vodene pare koja prodire po metru kvadratnom u jednom danu. Rezultati su prikazani na slici 31 i u tablici 11. PVP nije izmjerena za nanokompozit PHBV_10_TiO₂ zbog velike krhkosti filmova.

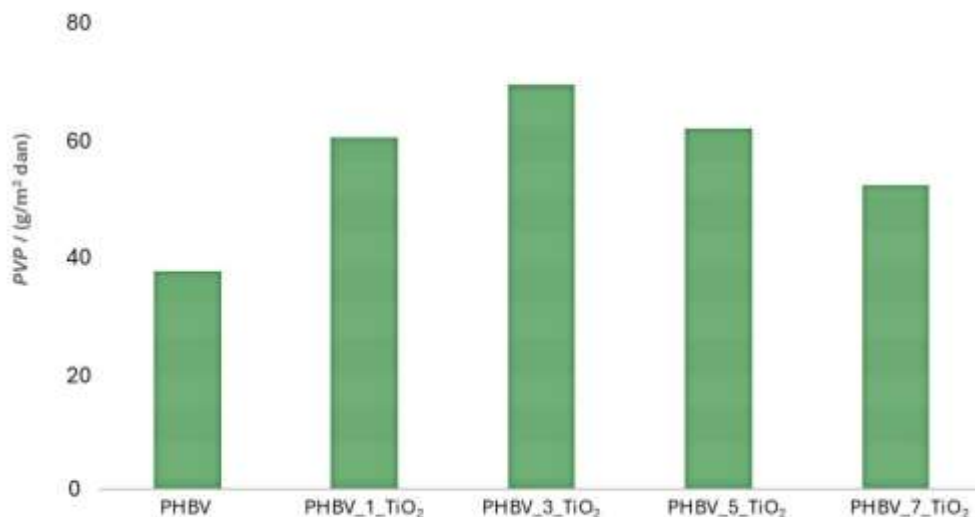
Prema tablici 11 i slici 31 uočava se najveća PVP kod čiste PHBV matrice, 37,4 g/m² dan. Vrijednost PVP za čistu PHBV matricu označava umjerenu razinu propusnosti, prikladnu za primjene koje zahtijevaju ravnotežu između zaštite od vlage i prozračnosti. Nanokompozit

PHBV_1_TiO₂ pokazuje vrijednost PVP veću od PHBV matrice, 60,2 g/m² dan. Najveća PVP pronalazi se kod nanokompozita PHBV_3_TiO₂, 69,2 g/m² dan. Za nanokompozite PHBV_1_TiO₂ i PHBV_5_TiO₂ vrijednost PVP dosta je slična, 60,2 i 61,8 g/m² dan, a smanjuje se dodatkom udjela TiO₂ od 7 mas. %, 52,1 g/m² dan. Veća vrijednost PVP kod nanokompozita pripisuje se lošoj međufaznoj interakciji u nanokompozitima, a samim time se olakšava prolazak molekulama vodene pare da prođu kroz nanokompozite. [40] Prisutnost nanočestica u polimeru može djelovati kao prepreka koja tjera molekule vodene pare da putuju dužim putem kako bi difundirale preko nanokompozita, što rezultira u većoj vrijednosti PVP. [35]

PVP se za nanokompozit PHBV_3_TiO₂ povećava u odnosu na PHBV matricu i nanokompozit PHBV_1_TiO₂, što ukazuje da povećanjem udjela TiO₂ dolazi do povećanja vrijednosti PVP. Međutim, kod nanokompozita PHBV_5_TiO₂ dolazi do smanjenja PVP, pri čemu se ipak zaključuje da povećanje udjela TiO₂ nakon 3 mas. % doprinosi smanjenju PVP. Manja vrijednost PVP kod nanokompozita PHBV_7_TiO₂, u odnosu na nanokompozite s 1, 3 i 5 mas. % TiO₂, ukazuje da se povećanjem udjela TiO₂ vrijednosti približavaju vrijednosti PVP za čistu PHBV matricu.

Tablica 11. Vrijednosti propusnosti vodene pare za PHBV matricu i nanokompozite PHBV/TiO₂

<i>Uzorci</i>	<i>PVP</i> g / m ² dan
PHBV	37,4
PHBV_1_TiO₂	60,2
PHBV_3_TiO₂	69,2
PHBV_5_TiO₂	61,8
PHBV_7_TiO₂	52,1



Slika 31. Propusnost PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂ na vodenu paru

O dobivenim rezultatima PVP govore i rezultati kontaktnih kutova nanokompozita s vodom, gdje nanokompozit PHBV_3_TiO₂ ima manji kontaktni kut, prema čemu se zaključuje o većoj hidrofilnosti (tablica 9). Vrijednosti kontaktnih kutova nanokompozita PHBV_1_TiO₂, PHBV_5_TiO₂ i PHBV_7_TiO₂ s vodom veći su u odnosu na kontaktni kut nanokompozita PHBV_3_TiO₂, što znači da su hidrofobniji u odnosu na nanokompozit PHBV_3_TiO₂ i manje propusni za vodenu paru. Što je veća hidrofilnost materijala, veća je i vrijednost PVP, jer hidrofilni materijali lako stupaju u interakciju s vodenom parom. Bolja interakcija između materijala i vodene pare omogućuje molekulama vode da lakše prodiru i difundiraju kroz nanokompozit. Također, hidrofilne površine privlače molekule vode, stvarajući više adsorpcijskih mjesta koja olakšavaju kretanje vodene pare. [64]

Vrijednost PVP nanokompozita može se povezati i sa vrijednošću stupnja kristalnosti iz tablice 5. Veća vrijednost stupnja kristalnosti rezultirat će manjom PVP, jer gušće zbijena kristalna područja stvaraju manje slobodnog volumena, a samim time i manje prostora za prolaz molekula vodene pare. Ipak, u ovom istraživanju se ne može potvrditi takvo pojašnjenje. Nanokompozit PHBV_1_TiO₂ sadržava veći udio kristalnih područja u usporedbi s nanokompozitom PHBV_3_TiO₂ (65,6 %; 64,8 %), ali je vrijednost PVP za nanokompozit PHBV_1_TiO₂ manja. Razlog tome može biti u samoj strukturi nanokompozita. Iako materijal pokazuje veći stupanj kristalnosti, na PVP će veći utjecaj imati raspored amorfnih i kristalnih područja, koji mogu ograničiti i produljiti put kretanja molekula vodene pare kroz materijal.

Drugi razlog može biti činjenica da nanočestice mogu stvoriti „prolaze“ u nanokompozitima koji olakšavaju ili sprječavaju difuziju vodene pare, unatoč stupnju kristalizacije. [65]

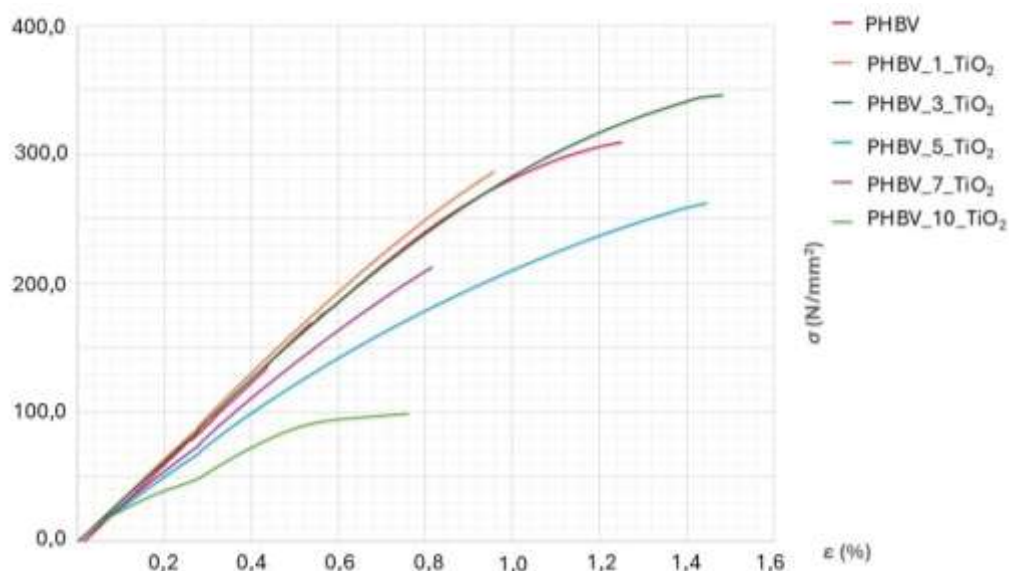
Hussain Abdalkarim i sur. [40] pokazali su da dodatak nanočestica ZnO smanjuje PVP PHBV matrice, te da aglomeracija nanočestica može uzrokovati još manju PVP. Venezia i sur. [35] također govore o smanjenoj PVP za nanokompozite PHBV-a i TiO₂ uz huminske tvari zbog učinka nanočestica kao fizičkih barijera. Smanjenje PVP pojavljuje se i povećanjem udjela ugljikovih nanocjevčica u nanokompozitima s PHBV matricom. Ta se pojava može pripisati savršenijoj kristalnoj strukturi PHBV matrice u nanokompozitima. [43] Isti slučaj spominje se i u istraživanju Zare i sur. [49], gdje nanočestice ZnO i Ag povećavaju kristalnost PHBV matrice. PVP nanokompozita PHBV/CuO pokazuju povećanu vrijednost PVP zbog hidrofilnosti PHBV matrice i slabe raspodjele nanočestica CuO. [66] Dodatkom nanočestica TiO₂ u PLA matricu iz istraživanja Chi i sur. [67], propusnost vodene pare nanokompozitnih filmova prvo se smanjuje do određenog udjela punila, a zatim povećava. Razlog takvog trenda je što se nanočestice TiO₂ kod niskog udjela u PLA matrici ugrađuju u istu. Na ovaj način, kada vodena para prolazi kroz nanokompozitni film, put vodene pare kroz film postaje dulji. Zatim, kako se povećava udio nanočestica, dolazi do njihove agregacije u PLA matrici i formiraju se agregati, koji uzrokuju stvaranje pora u nanokompozitima, povećavajući tako propusnost vodene pare. O smanjenju, a zatim povećanju propusnosti vodene pare nakon određenog udjela punila govore i Goudarzi i sur. [68]. Oni su pripremili nanokompozite škroba i nanočestica TiO₂, a smanjenje propusnosti vodene pare do određenog udjela TiO₂ pripisuju stvaranju vodikovih veza između Ti-O i hidroksilne skupine škroba. Povećanjem udjela TiO₂ dolazi do stvaranja aglomerata nanočestica u matrici škroba, a posljedično dolazi do smanjenja propusnosti vodene pare. S druge strane, Vejdani i sur. [69] govore o smanjenoj propusnosti vodene pare nanokompozitnih filmova riblje želatine/agara i nanočestica TiO₂ povećanjem udjela TiO₂. Ovaj fenomen može se povezati s raspodjelom nanočestica unutar polimerne matrice, koja „tjera“ molekule vodene pare dužim putem kroz nanokompozitni film.

4.7. Mehanička svojstva nanokompozita

Ispitivanje mehaničkih svojstava materijala podrazumijeva deformaciju materijala pod utjecajem mehaničkog napreznja, a kao rezultat dobiva se krivulja ovisnosti napreznja o istezanju te prekidna čvrstoća, σ , prekidno istezanje, ε i Youngov modul, E .

Ispitivanje mehaničkih svojstava važno je provesti u industriji pakiranja hrane zbog nekoliko razloga: pakiranje hrane mora hranu štititi od fizičkog oštećenja tijekom transporta, skladištenja i rukovanja, a promatra se može li pakiranje izdržati vanjske sile bez loma ili deformacije. Nadalje, razumijevanjem mehaničkih svojstava pakiranja, proizvođači mogu osigurati da ambalaža zadrži svoj integritet tijekom predviđenog roka trajanja proizvoda, što pomaže u sprječavanju pukotina koje bi mogle dovesti do kvarenja hrane. Također, ambalaža se ne smije oštetiti na način na koji bi mogla ugroziti potrošače, poput oštih rubova ili krhotina koje nastaju uslijed mehaničkog opterećenja, pa ispitivanje mehaničkih svojstava pomaže u prepoznavanju i uklanjanju potencijalnih opasnosti. Mehaničko ispitivanje omogućuje smanjenje količine materijala za proizvodnju pakiranja, uz zadržavanje potrebne čvrstoće i trajnosti, što dovodi do održivijih rješenja za pakiranje s manjim utjecajem na okoliš.

Na slici 32 nalaze se krivulje napreznje-istezanje nanokompozita PHBV/TiO₂ i čiste PHBV matrice.

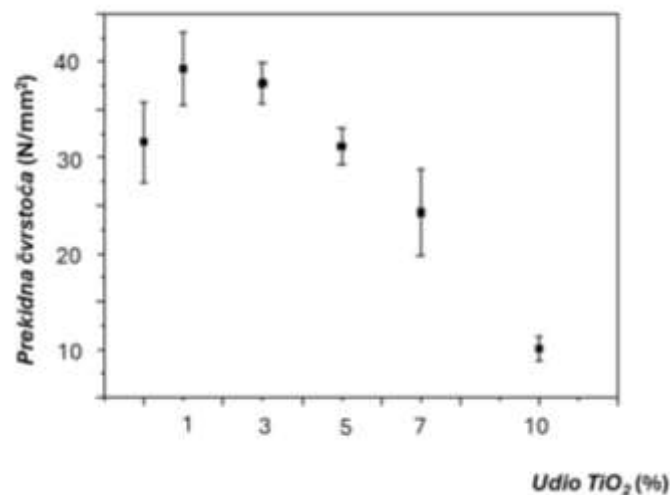


Slika 32. Grafički prikaz ovisnosti napreznja o istezanju PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂

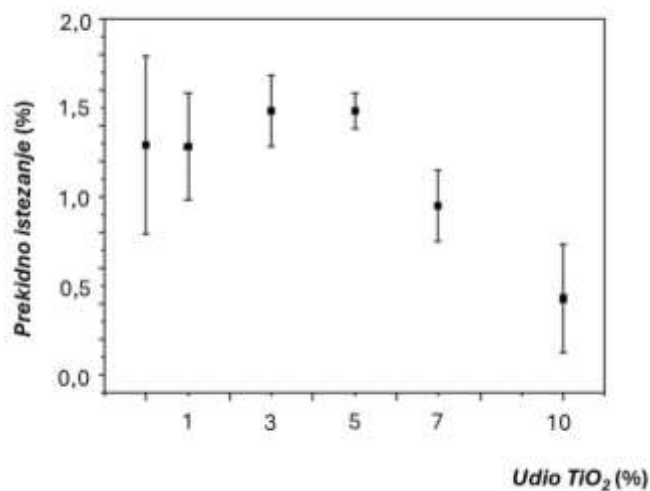
Krivulja napreznje-istezanje grafički je prikaz ponašanja materijala kada je izložen određenom opterećenju. Napreznje se definira kao omjer sile i površine poprečnog presjeka,

dok je deformacija omjer promjene duljine u odnosu na početnu. Krivulja naprezanje-istezanje može se podijeliti na nekoliko stupnjeva. Prema slici 32, elastičnu deformaciju predstavlja linearni dio krivulja, te se u tom području materijal vraća u prvobitno stanje kada se ukloni primijenjeno naprezanje. Točka popuštanja nalazi se na početku zakrivljenosti krivulja, te u njoj započinje trajna deformacija. Krivulja završava lomom. Krivulja za PHBV matricu pokazuje jasno elastično područje, nakon kojeg slijedi popuštanje, određena plastična deformacija i lom. Zaključuje se da je PHBV krt i lomljiv polimer. [70] Nanokompoziti PHBV_1_TiO₂, PHBV_7_TiO₂ i PHBV_10_TiO₂ pokazuju pogoršanje mehaničkih svojstava, jer do njihovog loma dolazi pri nižim vrijednostima naprezanja, a manje je i istezanje nanokompozita u odnosu na PHBV matricu. Nanokompoziti PHBV_3_TiO₂ i PHBV_5_TiO₂ pokazuju bolja svojstva, podnoseći veće vrijednosti naprezanja, a pucaju pri većoj vrijednosti istezanja.

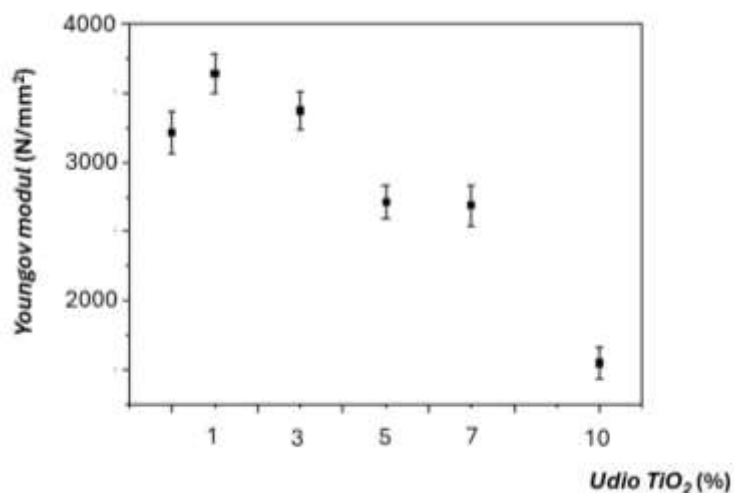
Za bolje definiranje mehaničkih svojstava, na slikama 33-35 prikazane su i karakteristične vrijednosti dobivene ispitivanjem mehaničkih svojstava, σ , ε i E , u ovisnosti o dodanom udjelu TiO₂.



Slika 33. Ovisnost prekidne čvrstoće PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂ o udjelu TiO₂



Slika 34. Ovisnost prekidnog istezanja PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂ o udjelu TiO₂



Slika 35. Ovisnost Youngovog modula PHBV matrice i nanokompozita PHBV/TiO₂ o udjelu TiO₂

Prekidna čvrstoća PHBV matrice iznosi 30 N/mm², odnosno 30 MPa, a predstavlja maksimalnu količinu naprezanja koje PHBV može podnijeti prije pucanja. Youngov modul PHBV matrice vrijednosti je od oko 3200 N/mm², odnosno 3,2 GPa te se odnosi na krutost materijala, gdje veća vrijednost ukazuje na čvršći materijal. Raspon prekidnog istezanja PHBV matrice nalazi se 0,8-1,8 %. Prekidno rastezanje govori o duktilnosti, pri čemu se materijal može rastegnuti u određenoj mjeri prije loma. Duktilnost PHBV matrice ovisi o količini

hidroksivaleratnih jedinica, te je veća duktilnost povezana s većom količinom hidroksivalerata u PHBV-u. [71]

Dodatkom i povećanjem udjela TiO_2 dolazi do smanjenja prekidne čvrstoće, ali nanokompoziti PHBV_1_ TiO_2 i PHBV_3_ TiO_2 pokazuju veću vrijednost prekidne čvrstoće u odnosu na čistu PHBV matricu (slika 33). Vrijednost prekidne čvrstoće zatim se smanjuje pri udjelu TiO_2 od 5, 7 i 10 mas. %. Gotovo isto prekidno istežanje sadržavaju PHBV matrica i nanokompozit PHBV_1_ TiO_2 . Vrijednost prekidnog istežanja zatim se povećava za nanokompozite PHBV_3_ TiO_2 i PHBV_5_ TiO_2 , dok se opet za nanokompozite PHBV_7_ TiO_2 i PHBV_10_ TiO_2 smanjuje (slika 34). Vrijednost Youngovog modula najveća je za nanokompozit PHBV_1_ TiO_2 , dok se daljnjim povećanjem udjela TiO_2 smanjuje. Veću vrijednost Youngovog modula u odnosu na čistu PHBV matricu pokazuju nanokompoziti PHBV_1_ TiO_2 te PHBV_3_ TiO_2 (slika 35).

Nanokompoziti PHBV_1_ TiO_2 i PHBV_3_ TiO_2 , u odnosu na čistu PHBV matricu, prikazuju veće vrijednosti prekidne čvrstoće i Youngovog modula, čime se može zaključiti da navedeni nanokompoziti pokazuju bolja mehanička svojstva od čiste PHBV matrice. Dobiveni rezultati upućuju na dobru i homogenu raspodjelu nanočestica TiO_2 u PHBV matrici, što je potvrđeno SEM-om (slika 26) te dobrim međufaznim interakcijama između nanočestica i matrice. Dobra mehanička svojstva navedenih kompozita također se mogu povezati s dobrim prijenosom mehaničke energije iz nanočestica te interakciju između punila i matrice. [35] Tijekom procesa deformacije, nanočestice se mogu orijentirati i poprimiti drugačiji položaj tijekom naprezanja, stvarajući privremene umrežene strukturne lance i time stvaraju lokalno područje veće čvrstoće. [50] Povećanjem udjela TiO_2 smanjuju se prekidna čvrstoća i Youngov modul, kao i prekidno istežanje, ukazujući na lošija mehanička svojstva nanokompozita s većim udjelom TiO_2 . Pogoršanje mehaničkih svojstava u usporedbi s PHBV matricom odražava nanokompozit PHBV_10_ TiO_2 zbog postojanja aglomerata, koji smanjuju kontaktnu površinu između TiO_2 i PHBV matrice te se ograničava prijenos naprezanja i nastaju slaba mjesta prijenosa naprezanja u materijalu. Aglomerati također mogu djelovati kao strukturni defekti, smanjujući mehanička svojstva (slika 27, e). [43, 54]

Mehanička svojstva mogu se povezati s vrijednošću stupnja kristalnosti PHBV matrice i nanokompozita PHBV/ TiO_2 iz rezultata DSC analize (tablica 5). Veća kristalnost materijala rezultirat će većom prekidnom čvrstoćom, jer su kristalna područja čvršće zbijena uz jače međumolekulske sile. Dobiveni rezultati o većoj prekidnoj čvrstoći nanokompozita PHBV_1_ TiO_2 i PHBV_3_ TiO_2 potvrđeni su usporedbom sa stupnjem kristalnosti (65,6 %; 64,8%), koji je veći od čiste PHBV matrice, ali i od nanokompozita s udjelom TiO_2 od 5 i 7

mas. %. Venezia i sur. [35], kao i Yu i sur. [43] te Zare i sur. [49] opisuju mehanička svojstva na temelju raspodjele nanočestica u polimernoj matrici. Autori zaključuju kako je dobra i homogena raspodjela ključna za zadovoljavajuća mehanička svojstva materijala, dok aglomerati nanočestica smanjuju prekidnu čvrstoću i Youngov modul. Mazur i sur. [72] uspoređivali su mehanička svojstva nanokompozita PHBV/Ag i PHBV/CuO pri različitim temperaturama, a najbolja mehanička svojstva pokazali su nanokompoziti na temperaturi od -24°C. Lošija mehanička svojstva imali su nanokompoziti na temperaturi od 80°C, u usporedbi sa svojstvima na temperaturi od -24°C. Metanawin i sur. [36] zaključili su o poboljšanju mehaničkih svojstava nanokompozita PBT/TiO₂ pri niskim udjelima TiO₂, zbog dobrog prijenosa naprezanja unutar nanokompozita. Bolja mehanička svojstva pri nižim udjelima TiO₂ predstavili su i Pant i sur. [50], a govore da su dobra mehanička svojstva posljedica dobre raspodjele nanočestica kroz matricu kao i formiranje strukture poput paukove mreže. Nadalje, dobra mehanička svojstva mogu se pripisati i dodatnom mehanizmu rasipanja energije između nanočestice i matrice.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata, može se zaključiti sljedeće:

- Temperatura taljenja i entalpija taljenja smanjuju se dodatkom i povećanjem udjela TiO_2 , jer nanočestice TiO_2 kao punilo ometaju pravilno pakiranje PHBV lanaca i formiranje kristalne strukture.
- Nanokompozit PHBV_1_ TiO_2 pokazuje najviši stupanj kristalnosti, što sugerira da su lanci PHBV-a u ovom nanokompozitu pravilnije organizirani u kristalne strukture. Ovaj rezultat ukazuje na to da nanočestice TiO_2 djeluju kao nukleacijski agensi, potičući formiranje i rast kristala u polimernoj matrici.
- Toplinska razgradnja čiste PHBV matrice i nanokompozita odvija se u jednom stupnju, uz određeni ostatak mase, koji je posljedica postojanja TiO_2 u strukturi. Najveći ostatak pojavljuje se kod kompozita s najvećim udjelom TiO_2 (PHBV_10_ TiO_2).
- Temperature početka razgradnje nanokompozita pomiču se prema većim vrijednostima, što ukazuje da dodatak TiO_2 kao punila povećava toplinsku stabilnost PHBV matrice.
- Mapiranje površine nanokompozita SEM-EDX analizom potvrđuje jednoliku raspodjelu punila TiO_2 u PHBV matrici, uz manje aglomerate u kompozitu s najvećim udjelom TiO_2 (PHBV_10_ TiO_2).
- FTIR spektri nanokompozita pokazuju sve karakteristične vibracije PHBV matrice s dodatnom vibracijom istezanja Ti-O-Ti veza u intervalu od 500 do 800 cm^{-1} .
- Nanokompoziti s udjelom TiO_2 od 1, 3, 5 i 7 mas. % pokazuju veći hidrofilni karakter, dok nanokompozit PHBV_10_ TiO_2 ukazuje na veći hidrofobni karakter.
- Propusnost vodene pare najveća je kod nanokompozita PHBV_3_ TiO_2 , a smanjuje se daljnjim povećanjem udjela TiO_2 .
- Nanokompoziti PHBV_1_ TiO_2 i PHBV_3_ TiO_2 pokazuju bolja mehanička svojstva od PHBV matrice zbog homogene raspodjele nanočestica TiO_2 u PHBV matrici te većeg stupnja kristalnosti.

6. LITERATURA

- [1] Habib T., Muhammad M., Liu Y.-H., Fang B.-Z., Li W.-J., Biodegradation of plastics – An overview, u Parray J. A., Li W.-J. (ur.) *Microbiome Research in Plants and Soil, Microbiome Assisted Bioremediation*, Academic Press (2024) 171-197
- [2] Courtene-Jones W., Policy Brief: Role of chemicals and polymers of concern in the global plastics treaty, doi: 10.5281/zenodo.7941525
- [3] Valavanidis A., Plastic Pollution, Unsustainable Environmental Problem? Industry and academic research must co-operate to short out the pervasive global problem of plastic waste, *Scientific Reviews* 1 (2024) 1-42
- [4] Boeve M, de Waal I. M., Global Plastic Pollution and the Transition Towards a Circular Economy: Lessons from the EU's Legal Framework on Plastics, *Environmental Policy and Law* 53 (2023) 461-472
- [5] Kubikova L., Rudy S., The Current Global Situation of Plastics and Forecast of Plastic Waste, u Petrovska F. (ur.) *EDAMBA 2023: Conference Proceedings*, Bratislava, University of Economics Bratislava (2024) 128-137
- [6] Porta R., Sabbah M., Di Pierro P., Bio-Based Materials for Packaging, *International Journal of Molecular Sciences* 23 (2022) 3611
- [7] Iderawumi A. M., Abdi G., Farooq Khan N., Wahab A., Gudeta K., Applications of Bionanocomposites in Food Packaging (2024)
- [8] Ramos O.L., Pereira R.N., Cerqueira M.A., Martins J.R., Teixeira J.A., Malcata F.X., Vicente A.A., Bio-Based Nanocomposites for Food Packaging and Their Effect in Food Quality and Safety, u Grumezescu A.M., Holban A.M. (ur.) *Handbook of Food Bioengineering, Food Packaging and Preservation*, Academic Press (2018) 271-306
- [9] Mahaptra D., Goswami S., Das M., New-Age Packaging for Foods and Food Products, u Malik J. A., Goyal M. R., Kum ari A. (ur.) *Food Process Engineering and Technology* (2023.) Springer, Singapore
- [10] Rivera-Briso A.L., Serrano-Aroca A., Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhanced Strategies for Advanced Applications, *Polymers* 7 (2018) 732

- [11] Ibrahim M.I., Alsafadi D., Alamry K.A., Hussein M.A, Properties and Applications of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposites, *Journal of Polymers and the Environment* 29 (2021) 1010-1030
- [12] Bucci, T.Z., Tavares, L.B.B., Sell, I., 2005. PHB packaging for the storage of food products. *Polymer Testing* 24 (2005) 564e571
- [13] Kim O., Gross R.A., Rutherford D.R., Bioengineering of poly(B-hydroxyalkanoates) for advanced material applications: Incorporation of cyano and nitrophenoxy side chain substituents, *Canadian Journal of Microbiology* 41 (1995) 32-43
- [14] Koller, M.; Salerno, A.; Dias, M.; Reiterer, A.; Braunegg, G. Modern biotechnological polymer synthesis: A review. *Food Technology and Biotechnology* 48 (2010) 255–269
- [15] Masood F., Polyhydroxyalkanoates in the Food Packaging Industry, u Oprea A.E., Grumezescu A.M. (ur.) *Nanotechnology Applications in Food*, Academic Press (2017) 153-177
- [16] Carrasco F., Dionisi D., Martinelli A., Majone M, Thermal Stability of Polyhydroxyalkanoates, *Journal of Applied Polymer Science* 100 (2006) 2111-2121
- [17] Shi H., Magaye R., Castranova V., Zhao J., Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data, *Particle and Fibre Technology* 10 (2013) 1-33
- [18] Ali I., Suhail M., Alothman Z. A., Alwarthan A., Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures, *Royal Society of Chemistry* 8 (2018) 30125
- [19] Waghmode M.S., Gunjal A.B., Mulla J.A., Patil N.N., Nawani N.N., Studies on the titanium dioxide nanoparticles: biosynthesis, applications and remediation, *SN Applied Science* 1 (2019) 310
- [20] Chen Z., Han S., Zhou S., Feng H., Liu Y., Jia G., Review of health safety aspects of titanium dioxide nanoparticles in food application, *NanoImpact* 18 (2020) 100224
- [21] Waghmode M.S., Gunjal A.B., Mulla J.A., Patil N.N., Nawani N.N., Studies on the titanium dioxide nanoparticles: biosynthesis, applications and remediation, *SN Applied Science* 1 (2019) 310
- [22] DahlM., Liu Y., Yin Y., Composite Titanium Dioxide Nanomaterials, *Chemical reviews* 114 (2014) 9853-9889

- [23] Maleki M.H., Abdolmaleki F., Daneshniya M., Investigating Antimicrobial Activity and Potential Health-Related Hazards of Titanium Dioxide Nanoparticles as a Food Additive and Constituent of Food Packaging, *Journal of Human Environment and Health Promotion* 10 (2024) 63-73
- [24] Thire R.M., Arruda L.C., Barreto L.S., Morphology and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/attapulgite nanocomposites, *Materials research* 14 (2011) 340-344
- [25] Gharanjig H., Gharanjig K., Hosseinneshad M., Jafari S.M., Differential scanning calorimetry (DSC) of nanoencapsulated food ingredients, u Jafari SM. (ur.) *Nanoencapsulation in the Food Industry, Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients*, Academic Press 4 (2020) 295-346
- [26] Menczel J.D., Prime R.B., Judovits L., Bair H.E., Reading M., Swier S., Differential Scanning Calorimetry (DSC), u Menczel J.D., Prime R.B. (ur.) *Thermal analysis of polymers, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons (2008), doi: 10.1002/9780470423837
- [27] Braga N. F., da Silva A. P., Arantes T. M., Lemes A. P., Cristovan F. H., Physical-chemical properties of nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and titanium dioxide nanoparticles, *Materials Research Express* 5 (2018) 015303
- [28] Bužarovska A., Grozdanov A., Avella M., Gentile G., Errico M., Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/Titanium Dioxide Nanocomposites: A Degradation Study, *Journal of Applied Polymer Science* 114 (2009) 311-3124
- [29] Qu T., Nan G., Ouyang Y., Bieketuexun B., Yan X., Qi Y., Zhang Y., Structure-Property Relationship, Glass Transition and Crystallization Behaviors of Conjugated Polymers, *Polymers* 15 (2023) 4268
- [30] Tomaszewska J., Sterzynski T., Wozniak-Braszak A., Banaszak M., Review of Recent Developments of Glass Transition in PVC Nanocomposites, *Polymers* 13 (2021) 4336
- [31] Moreira Cantoni S.E., Trindade K.N., Gomes C.A.T., Schneider A., Pezzin A.P.T., Soldi V., Influence of Poly(Ethylene Glycol) – (PEG) on the Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) – (PHBV), *Polimeros* 23 (2012) 320-325

- [32] Selli, F., Erdoğan, Ü. H., & Seydibeyoğlu, M. Ö., Melt processing of PHBV for functional fibres: Effect of additives on process parameters. *Materials Research Express* (2019)
- [33] Braga, N. F., Vital, D. A., Guerrini, L. M., Lemes, A. P., Formaggio, D. M. D., Tada, D. B., Cristovan, F. H., PHBV-TiO₂ mats prepared by electrospinning technique: Physico-chemical properties and cytocompatibility. *Biopolymers*, 109 (2018), e23120
- [34] Jacques N.G., dos Santos Silva I.D., da Cruz Barbosa Neto M., Ries A., Canedo E.L., Ramos Wellen R.M., Effect of heat cycling on melting and crystallization of PHB/TiO₂ compounds, *Polimeros* 28 (2018) 161-168
- [35] Venezia V., Prieto C., Evtoski Z., Marcoaldi C., Silvestri B., Vitiello G., Luciani G., Lagaron J.M., Electrospun hybrid TiO₂/humic substance PHBV films for active food packaging applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 124 (2023) 510-522
- [36] Metanawin T., Jamjumrus A., Metanawin S., Morphology, Mechanical and Thermal Properties of PBT – TiO₂ Polymer Nanocomposite, *MATEC Web of Conferences* 30 (2015) 01012
- [37] Diez-Pascual A.M., Diez-Vicente A.L., ZnO-Reinforced Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Bionanocomposites with Antimicrobial Function for Food Packaging, *Applied Materials and Interfaces* 12 (2014) 9822-9834
- [38] Gasmi S., Hassan M.K., Luyt A.S., Crystallization and dielectric behavior of PLA and PHBV in PLA/PHBV blends and PLA/PHBV/TiO₂ nanocomposites, *Express Polymer Letters* 13 (2019) 199-212
- [39] Mofokeng J.P., Luyt A.S., Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed PLA/PHBV biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO₂ as filler, *Journal of Applied Polymer Science* 132 (2015)
- [40] Hussain Abdalkarim S.Y., Yu H.Y., Song M.L., Zhou Y., Yao J., Ni Q.Q., In vitro degradation and possible hydrolytic mechanism of PHBV nanocomposites by incorporating cellulose nanocrystal-ZnO nanohybrids, *Carbohydrate Polymers* 176 (2017) 38-49
- [41] Zhang H., Yu H.Y., Wang C., Yao J., Effect of silver contents in cellulose nanocrystal/silver nanohybrids on PHBV crystallization and property improvements, *Carbohydrate Polymers* 173 (2017) 7-16

- [42] Carli L.N., Crespo J.S., Mauler R.S., PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42 (2011) 1601-1608
- [43] Yu H.Y., Qin Z.Y., Sun B., Yang X.G., Yao J.M., Reinforcement of transparent poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by incorporation of functionalized carbon nanotubes as a novel bionanocomposite for food packaging, *Composites Science and Technology* 94 (2014) 96-104
- [44] Aydemir D., Uzun G., Gumus H., Yildiz S., Gumus S., Bardak T., Gunduz G., Nanocomposites of Polypropylene/Nano Titanium Dioxide: Effect of Loading Rates of Nano Titanium Dioxide, *Materials science* 22 (2016)
- [45] Mallick S., Ahmad Z., Touati F., Bhadra J., Shakoor R.A., Al-Thnai N.J., PLA-TiO₂ nanocomposites: Thermal, morphological, structural and humidity sensing properties, *Ceramics International* 44 (2018) 16507-16513
- [46] Valle Iulianelli G. C., dos S. David G., dos Santos T. N., Sebastiao P. J. O., Tavares M. I., Influence of TiO₂ nanoparticle on thermal, morphological and molecular characteristics of PHB matrix, *Polymer Testing* 65 (2018) 156-162
- [47] Xiang H., Wen X., Miu X., Li Y., Thou Z., Zhu M., Thermal depolymerization mechanisms of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), *Progress in Natural Science: Materials Information* 26 (2016) 58-64
- [48] Mofokeng J.P., Luyt A.S., Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV)/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO₂ as filler, *Journal of materials science* 50 (2015) 3812-3824
- [49] Zare M., Namratha K., Ilyas S., Hezam A., Mathur S., Byrappa K., Smart Fortidied PHBV-CS Biopolymer with ZnO-Ag Nanocomposites for Enhanced Shelf Life of Food Packaging, *Applied Materials and Interfaces* 11 (2019) 48309-48320
- [50] Pant H.R., Bajgai M.P., Nam K.T., Seo Y.A., Pandeya D.R., Hong S.T., Kim H.Y., Electrospun nylon-6 spider-net like nanofiber mat containing TiO₂ nanoparticles: A

multifunctional nanocomposite textile material, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 124-130

[51] Raval N., Maheswari R., Kalyane D., Youngren-Ortiz S.R., Chougale M.B., Tekade R.K., Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development, u Tekade R.K. (ur.) *Advances in Pharmaceutical Product Development and Research, Basic Fundamentals of Drug Delivery*, Academic Press (2019) 369-400

[52] Omidi M., Fatehinya A., Farahani M., Akbari Z., Shahmoradi S., Yazdian F., Tahriri M., Moharamzadeh K., Tayebi L., Vashae D., Characterization of biomaterials, u Tayebi L., Moharamzadeh K. (ur.) *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*, Woodehad Publishing (2017) 97-115

[53] Kennouche S., Le Moigne N., Kaci M., Quantin J.C., Caro-Bretelle A.S., Delaite C., Lopez Cuesta J.M., Morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) / poly(butylene succinate) (PBS) / halloysite ternary nanocomposites, *European Polymer Journal* 75 (2016) 142-162

[54] Karbowniczek J.E., Ura D.P., Stachewicz U., Nanoparticles distribution and agglomeration analysis in electrospun fiber based nanocomposites for desired mechanical performance of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) scaffolds with hydroxyapatite (HA) and titanium dioxide (TiO₂) towards medical application, *Composites Part B* 241 (2022) 110011

[55]

https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table (pristupljeno 13.6.2024.)

[56] Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons Inc, New York, 7 (2005)

[57] Pramanik N., Das R., Rath T., Microbial Degradation of Linseed Oil-Based Elastomer and Subsequent Accumulation of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) Copolymer, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 174 (2014)

[58] Darvell B.W., *Surfaces, Materials Science for Dentistry* (2018) 292-336

- [59] Wade J.B., Physicochemical Principles Governing Agglomeration and Growth Kinetics, u Narang A.S., Badway S.I.F. (ur.) Handbook of Pharmaceutical Wet Granulation, Academic Press (2019) 3-35
- [60] Gupta, S., Bhattacharya, A., Murthy, C. N., Tune to immobilize lipases on polymer membranes: Techniques, factors and prospects. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2 (2013), 171–190
- [61] Mayes A.M., Polymer-Water Interfaces, u Jurgen Buschow K.H., Cahn R.W., Flemings M.C., Ilshner B., Kramer E.J., Mahajan S., Veysiére P. (ur.) *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier (2001) 7619-7623
- [62] Kittikorn T., Ek M., Stromberg E., Karlsson S., Enhancement of mechanical, thermal and antibacterial properties of sisal/polyhydroxybutyrate-co-valerate biodegradable composite, *Journal of Metals, Materials and Minerals* 28 (2018) 52-61
- [63] Zubairi S.I., Mantalaris A., Bismarck A., The Effect of Surface Heterogeneity on Wettability of Porous Three Dimensional (3-D) Scaffolds of Poly(3-Hydroxybutyric Acid) (PHB) and Poly(3-Hydroxybutyric-co-3-Hydroxyvaleric Acid) (PHBV), *Jurnal Teknologi* 75 (2015) 305-312
- [64] Peng X., Zhang J., Fang J., Wang Z., Huang Z., Kuang S., He C., The Influence of Titanium Dioxide Nanosheet on Water Permeability of Silicone Rubber after Nitrogen Dioxide Aging Treatment, *Materials* 16 (2023) 7138
- [65] Schwendler L.A., Lansarin M.A., Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate/titanium dioxide composite films: green synthesis, characterization, and photocatalytic assessment, *Journal of Polymer Research* 30 (2023) 169
- [66] Castro Mayorga J.L., Fabra Rovira M. J., Cabedo Mas L., Sanchez Moragas G., Lagaron Cabello J.M., Antimicrobial nanocomposites and electrospun coatings based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and copper oxide nanoparticles for active packaging and coating applications, *Journal of Applied Polymer Science* 135 (2017)
- [67] Chi H., Li W., Fan C., Zhang C., Li L., Qin Y., Yuan M., Effect of High Pressure Treatment on Poly(lactic acid)/Nano-TiO₂ Composite Films, *Molecules* 23 (2018) 2621

- [68] Goudarzi V., Shahabi-Ghahfarrokhi I., Babaei-Ghazvini A., Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO₂ bio-nanocomposite: Characterization, *International Journal of Biological Macromolecules* 95 (2017) 306-313
- [69] Vejdani A., Mahdi Ojagh S., Adeli A., Abdollahi M., Effect of TiO₂ nanoparticles on the physico-mechanical and ultraviolet light barrier properties of fish gelatin/agar bilayer film, *LWT – Food Science and Technology* 71 (2016) 88-95
- [70] El-Hadi A.M., Henning S., Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends, *Polymer testing* 21 (2002) 665-674
- [71] Castro-Mayorga J.L., Fabra M.J., Lagaron J.M., Stabilized nanosilver based antimicrobial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites of interest in active food packaging, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 33 (2016) 524-533
- [72] Mazur K., Singh R., Friedrich R.P., Genx H., Unterweger H., Salasinska K., Bogucki R., Kucisel S., Cicha I., The Effect of Antibacterial Particle Incorporation on the Mechanical Properties, Biodegradability, and Biocompatibility of PLA and PHBV Composites, *Macromolecular Materials and Engineering* (2020) 2000244