

Struktura i svojstva biorazgradivog kompozita na bazi termoplastičnog škroba

Matančević, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:149:949167>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Matančević

**Struktura i svojstva biorazgradivog kompozita
na bazi termoplastičnog škroba**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivona Matančević

**Struktura i svojstva biorazgradivog kompozita
na bazi termoplastičnog škroba**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Mirela Leskovic
prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum
dr. sc. Iva Movre Šapić, predavač

Zagreb, rujan 2021.

Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Mireli Leskovic, na pristupačnosti, stručnom vodstvu i pomoći tijekom izrade ovog rada.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su bili uz mene za vrijeme školovanja.

Struktura i svojstva biorazgradivog kompozita na bazi termoplastičnog škroba

SAŽETAK

Štetan utjecaj sintetičkih materijala na okoliš uzrokovao je sve veću potrebu za pronalaskom prikladnih zamjena takvim materijalima. Kao optimalno rješenje pokazao se škrob zbog svoje dostupnosti i niske cijene. Škrob, procesom plastifikacije, prelazi u polimernu kontinuiranu fazu zvanu termoplastični škrob (TPS). S obzirom da TPS posjeduje loša svojstva primjena mu je ograničena, te se danas intenzivno radi na poboljšanju njegovih svojstava.

Radi poboljšanja svojstava, TPS se može miješati s različitim punilima ili drugim polimerima. U ovom radu istraživana su svojstva kompozita termoplastičnog škroba (TPS) bez i s punilom kalcijevim karbonatom, pripremljenim iz prirodnog izvora, ljuski jaja.

Kompoziti TPS/CC pripremljeni su zamješavanjem u suspenziji tijekom pripreme TPS polimera. Kao ishodni škrobovi korišteni su škrob pšenice, kukuruza, krumpira i tapioke. TPS/CC kompoziti pripremljeni su s 3, 6 i 9 % punila.

Na uzorcima kompozita provedena su ispitivanja površinskih karakteristika, toplinskih svojstava, mehaničkih svojstava i morfologije.

Dobiveni rezultati su pokazali da dodatak punila znatno utječe na toplinska, mehanička i površinska svojstva.

Ključne riječi: biorazgradivi materijali, termoplastični škrob, punilo od ljuske jaja

Structure and properties of biodegradable composites based on thermoplastic starch

SUMMARY

The harmful effects of synthetic materials on the environment have led to an increasing search for suitable substitutes for these materials. Starch proved to be the optimal solution due to its availability and low price. Starch, in the process of plasticization, transforms into a polymeric continuous phase called thermoplastic starch (TPS). However, due to its poor properties, its use is limited and intensive research is being carried out to improve its properties.

Better properties can be obtained by blending TPS with various fillers or other polymers. In this work, the properties of thermoplastic starch (TPS) composites without and with calcium carbonate filler prepared from eggshells as a natural source were investigated.

The TPS / CC composites were prepared by mixing in suspension during the production of the TPS polymer. Wheat, corn, potato and tapioca starches were used as starting starches. TPS/CC composites were prepared with 3, 6 and 9% fillers.

The surface properties, thermal properties, mechanical properties and morphology were tested on the composite samples.

The results showed that the addition of fillers significantly affected the thermal, mechanical and surface properties.

Key words: biodegradable materials, thermoplastic starch, egg shell filler

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DIO	2
2.1	Biorazgradivi materijali	2
2.2	Škrob	3
2.2.1	Svojstva i struktura škroba	4
2.2.2	Izvori i vrste škroba.....	6
2.2.3	Amiloza i amilopektin.....	8
2.3	Termoplastični škrob.....	10
2.3.1	Struktura i svojstva.....	10
2.3.2	Načini dobivanja	13
2.3.3	Plastifikacija i plastifikatori	14
2.3.4	Punila	16
2.3.5	Razvoj i buduća primjena TPS.....	16
2.4	Metode karakterizacije	17
2.4.1	Diferencijalna pretražna kalorimetrija	17
2.4.2	Termogravimetrijska analiza (TGA).....	18
2.4.3	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	19
2.4.4	Mehanička svojstva.....	20
2.4.5	Određivanje slobodne površinske energije	22
2.4.6	Toplinska svojstva.....	24
3	EKSPERIMENTALNI DIO.....	26
3.1	Materijali	26
3.2	Priprava TPS filmova.....	27
3.3	Tehnike karakterizacije	29
3.3.1	Određivanje slobodne površinske energije	29
3.3.2	Diferencijalna pretražna kalorimetrija	30
3.3.3	Termogravimetrijska analiza.....	30
3.3.4	Toplinska vodljivost.....	31
3.3.5	Mehanička svojstva.....	31
3.3.6	Pretražna elektronska mikroskopija	31
4	REZULTATI I RASPRAVA	33
4.1	Rezultati određivanja slobodne površinske energije.....	33
4.1.1	Parametri adhezije.....	37
4.2	Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije	38
4.3	Rezultati termogravimetrijske analize.....	41
4.4	Rezultati toplinske vodljivosti.....	46
4.5	Rezultati mehaničkih svojstava.....	47
4.1	Rezultati pretražne elektronske mikroskopije	54
5	ZAKLJUČAK	61
6	LITERATURA.....	62
7	ŽIVOTOPIS	66

1 UVOD

Prekomjerna upotreba polimera na bazi nafte koji imaju štetan utjecaj na okoliš i ograničenost zbrinjavanja takvog materijala dovela je do potrebe za razvojem i istraživanjem novih, ekološki prihvatljivijih materijala. [1] Upravo taj problem potaknuo je sve veći interes za biorazgradive materijale koji imaju sposobnost razgradnje u prisutnosti prirodnih organizama. [2] Njihova široka primjena još je uvijek ograničena zbog loših svojstava stoga su mnoga istraživanja usmjerena upravo prema njihovom poboljšanju. [3]

Idealan biorazgradiv materijal mora biti dostupan u velikim količinama, jeftin i biorazgradiv. Iako postoji veliki broj obnovljivih polimera, škrob je jedan od najperspektivnijih materijala za biorazgradivu plastiku zbog svoje niske cijene, obnovljivosti, dostupnosti i biorazgradivosti. [1,4] Škrob je kvalitetna sirovina za nove biorazgradive materijale koji imaju mogućnost obrade konvencionalnom opremom za obradu plastike. Razvoj i buduća primjena na bazi škroba može riješiti problem onečišćenja okoliša i sve manju dostupnost nafte. [5]

Škrob ne pripada skupini termoplastičnih materijala, ali pod utjecajem smičnih sila, uz zagrijavanje i dodatak plastifikatora može se pretvoriti u kontinuiranu polimernu fazu. Tako dobiveni materijal zove se termoplastični škrob (TPS) te je u takvom obliku prikladan za razne primjene poput pakiranja i premazivanja te obećavajuća zamjena za klasične naftne polimere. [6]

Cilj ovog rada jest utvrditi svojstva kompozita termoplastičnog škroba (pšenica, kukuruz, krumpir i tapioka) (TPS) bez i s punilom kalcijevim karbonatom, pripremljenim iz prirodnog izvora, ljuski jaja zamješavanjem tijekom priprave termoplastičnog škroba.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Biorazgradivi materijali

Sintetički polimeri, koji se danas koriste u ogromnim količinama, uglavnom su otporni na kemijsku i fizikalna razgradnju. [7] Njihovo prekomjerno nakupljanje nakon prestanka upotrebe uzrokovalo je onečišćenje okoliša što je dovelo do potrebe za potražnjom alternative plastici te tako potaknulo sve veći interes za materijale koji dolaze iz prirodnih izvora. [7,8]

Biorazgradivi materijali su prirodnog podrijetla, mogu ih proizvesti živa bića ili mogu biti dobiveni iz tvari takvih organizama. [3] Imaju mogućnost biorazgradnje odnosno kemijske razgradnje pod utjecajem mikroorganizama poput bakterija, gljivica ili algi u biomasu, ugljikov dioksid i metan. Na biorazgradivost materijala utječe kemijska struktura, fizikalna i fizikalno-mehanička svojstva poput molekulske mase, poroznosti, morfologije i elastičnosti. [7]

Zbog mogućnosti razgradnje u okolišu, takvi materijali imaju manje negativan utjecaj na ekosustav te omogućavaju iskorištavanje bioloških resursa dostupnih tijekom cijele godine. [3,9] S obzirom da je cilj naći zamjenu plastici, oni moraju konkurirati u pogledu mehaničkih svojstava, obradivosti i cijene, ali istovremeno zadovoljiti i komercijalne i ekološke zahtjeve. [9,10] Glavni problem u dizajniranju biorazgradivih polimera za svakodnevnu upotrebu jest optimizacija njihovih kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava poput toplinske otpornosti, propusnosti za kisik i vodenu paru. [7,10]

Posljednjih nekoliko godina naglasak se stavlja na biorazgradive materijale na bazi škroba, celuloze i drugih prirodnih polimera kako bi se dobila adekvatna zamjena plastičnim materijalima. [11]

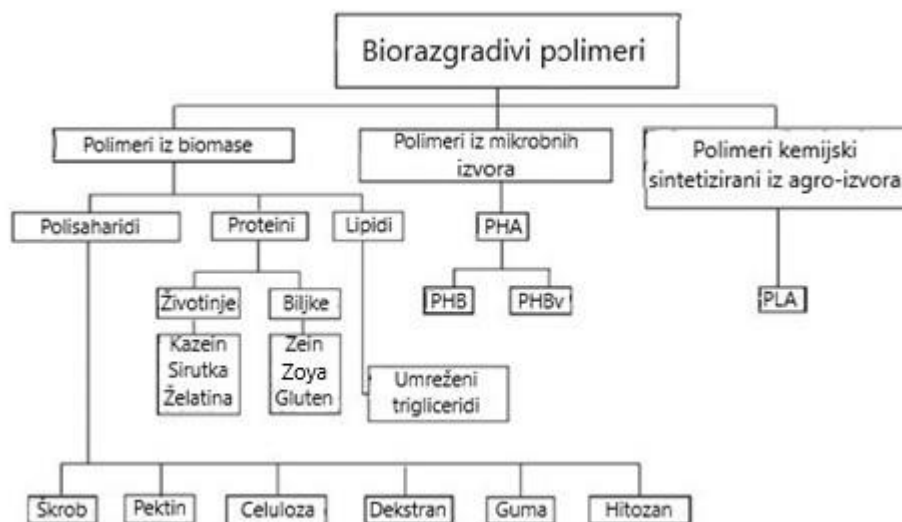
S obzirom na izvor i način pripreme, biorazgradivi materijali mogu se podijeliti u tri grupe kako je prikazano na slici 1. :

- polimeri iz biomase
- polimeri iz mikrobnih izvora
- kemijski sintetizirani polimeri [10]

Polimeri iz biomase dolaze iz morskih ili poljoprivrednih izvora i u ovu skupinu spadaju polisaharidi, proteini i lipidi. Od pripadajućih polimera, škrob se najviše koristi u razvoju bioplastike, a celuloza je najrasprostranjeniji i najdostupniji biopolimer iz biljaka.

Dobivanje polimera iz mikrobnih izvora je novo područje istraživanja koje omogućava ekstrahiranje polimera poput polihidroksialkanoata (PHA).

Najčešći polimer dobiven kemijskom sintezom monomera iz poljoprivrednih izvora je polilaktid (PLA). [10]



Slika 1. Podjela biorazgradivih polimera [10]

2.2 Škrob

Škrob je polisaharid koji se proizvodi unutar biljaka koji osigurava pohranu energije. Najčešće se pronalazi u biljkama poput kukuruza, krumpira, tapioke, pšenice, ječma. [12,13] Zeleni listovi biljaka sadrže klorofil koji apsorbira svjetlost, te uz pomoć svjetlosne energije stvaraju glukozu i kisik iz ugljikovog dioksida i vode. Procesom kondenzacijske polimerizacije, uz pomoć odgovarajućih enzima, nastaje škrob. [14]

Javlja se u obliku granula koje se međusobno mogu razlikovati po obliku, veličini, raspodjeli veličina (uni- ili bimodalne), povezanosti (pojedinačni ili klasteri) i kemijskom sastavu (sadržaj α -glukana, lipida, minerala, proteina, vlage). [13] Škrobne granule organizirane su u polukristalnim i amorfnim koncentričnim slojevima. Ovisno o izvoru škroba, dolazi do varijacija u njihovom kemijskom sastavu i strukturi njihovih komponenata što u konačnici utječe na neka svojstva poput tvrdoće i stupnja kristalnosti. [15] Kemijski se sastoji od dva polimera glukana, linearne amiloze i razgranatog amilopektina koji mogu biti prisutni u različitim omjerima. [10,15] Može sadržavati lipide, proteine i fosfolipide koji se nalaze na površini škroba ili mogu biti povezani s polisaharidnim lancima. [16]

Upotreba ishodnog škroba ograničena je zbog njegove krhkosti, visoke viskoznosti i netopljivosti u hladnoj vodi, ali provedbom različitih kemijskih i fizikalnih modifikacija moguće je poboljšati njegova svojstva. U svrhu toga najčešće se provode procesi umrežavanja, esterifikacije, stabilizacije i preželatiniranja. [10]

Škrob, kao drugi najveći izvor neiscrpane biomase, jedan je od najkorištenijih obnovljivih izvora poznatih čovjeku koji svoju primjenu pronalazi u mnogim područjima. Osim što je glavni prehrambeni ugljikohidrat, također se koristi za pakiranje proizvoda i u proizvodnji

neprehrambenih proizvoda, u farmaceutskoj industriji te u proizvodnji papira i tekstila. [16] Nadalje, ima najveći potencijal kao biorazgradivi polimer te su istraživanja uglavnom usmjerena na poboljšanje njegovih mehaničkih, toplinskih i reološka svojstava. [3]

U usporedbi sa sintetičkim materijalima, škrob ima dva glavna nedostatka. Zbog prisustva hidroksidnih skupina pokazuje hidrofilna svojstva što dovodi do toga da u prisutnosti vode dolazi do otapanja amiloze i bubrenja amilopektina. Dakle, tijekom izloženosti vlazi gubi svoja svojstva i razgrađuje se. [17] Također, škrob u svom prirodnom obliku ne pripada skupini termoplastičnih materijala zbog snažnih međumolekulskih sila i vodikovih veza. [10] Temperatura taljenja (melting) T_m čistog, suhog škroba je između 220-240 °C, a temperatura razgradnje (T_g) je oko 220 °C što znači da se prirodni škrob mora modificirati kako bi se mogao obrađivati konvencionalnim metodama za obradu plastike poput ekstruzije, injekcijskog prešanja i kompresije. Najčešći način modifikacije uključuje proces plastifikacije koji podrazumijeva dodatak različitih plastifikatora. [2] Tijekom ovog postupka dolazi do faznog prijelaza (želiranja ili topljenja) škroba čime se on transformira u homogeno polimerno stanje, u termoplastični škrob (TPS). [12]

Filmovi i premazi na bazi škroba mogli bi napraviti prekretnicu u području ambalažnih materijala za pakiranje i čuvanje hrane s obzirom da su jestivi i razgradljivi u vrlo kratkom roku. [8]

2.2.1 Svojstva i struktura škroba

Škrob je bijeli prah koji, ovisno o izvoru, može biti bez mirisa i okusa te je netopljiv u hladnoj vodi i etanolu. [18] Građen je od ugljika, vodika i kisika u omjeru 6:10:5 ($C_6H_{10}O_5$) zbog čega se ubraja u ugljikovodikove organske spojeve. [17] Polisaharidne jedinice od kojih je izgrađen, amiloza (amorfnu fazu) i amilopektin (kristalna faza), sastoje se od glukoznih jedinica. [19]

Jedno od važnijih svojstava prirodnog škroba jest njegova polukristalna struktura pri čemu je amilopektin odgovoran za kristalizaciju. Mehanička otpornost i fleksibilnost ovise o otpornosti i karakteru kristalnog područja koje ovisi o omjeru amiloze i amilopektina. Ta svojstva ovise i o raspodjeli molekulske mase, stupnju razgranatosti i procesu konformacije svake komponente polimera. [20] Različiti omjer amiloze i amilopektina posljedica je različitih izvora škroba što rezultira razlikama u svojstvima škroba. [19] Škrob se javlja u obliku granula koje mogu biti različitih veličina i oblika. [17] Promjer škrobnih granula varira između 1-100 μm što ovisi o strukturnoj uređenosti amilopektina. [13,19] Oblik granula može biti poligonalni, sferni, lećasti ili ovalni. [19] Škrobne granule posjeduju kanale koji povezuju središnju šupljinu s okolinom te na taj način omogućavaju određenim molekulama

da dođu do matrice granula što je jako važno kod (kemijske) modifikacije škroba. Manje granule škroba imaju veću površinu, površinske pore i kanale što omogućava veći unos vode. Posljedica toga je jače bubrenje, viskoznost i sposobnost želiranja škrobnih granula. Poznavanje tih svojstava olakšava izbor najprikladnijeg škroba za određenu krajnju uporabu. [15]

Oblik amilopektina ovisi o omjeru dugih i kraćih lanaca što utječe na uređenost škroba i veličinu granula škroba. Količina amiloze, raspodjela razgranatih lanaca u amilopektinu, zrnasta struktura, količina fosfolipida, fosfat-monoestera i lipida utječu na funkcionalna svojstva škroba. [19] Na svojstva škroba utječe i raspodjela duljine lanca amilopektina. [15]

Veći udio amiloze stvara egzotermniji škrob koji može tvoriti stabilniji amiloza-lipidni kompleks koji utječe na toplinska svojstva i stvaranje gela. Fizikalne i kemijske karakteristike granula škroba utječu na svojstva i funkcionalnost. [15]

Na kristalnost škrobnih granula utječe količina amiloze, duljina lanca amilopektina, sadržaj lipida, amiloza-lipidni kompleks i veličina granula. [15] Škrob se javlja u četiri polimorfna oblika:

- o Tip A – amilopektinski lanac duljine 23-29 glukozidnih jedinica
- o Tip B – amilopektinski lanac duljine 30-44 glukozidnih jedinica
- o Tip C – kombinacija A i B tipa, lanac amilopektina sadrži 26-29 molekula glukoze
- o Tip V – prisutan u nabubrenim molekulama, nastaje želiranjem [19]

Oblici A i B su lijeve dvostruke zavojnice sa šest jedinica glukoze u svakom zavoju, a međusobno se razlikuju po pakiranju dvostrukih zavojnica. A-oblik posjeduje monoklinski kristalni sustav, dok B-oblik ima heksagonalnu kristalnu rešetku. Oblik C je kombinacija A i B oblika. Lijeva zavojnica s kompleksirajućim sredstvom unutar zavoja obilježje je V-oblika i najčešće se javlja kod škroba s visokim udjelom amiloze. [12]

Ovisno o vrsti škroba, odnos amiloze i amilopektina se mijenja, kao i količina proteina, vlakana i lipida. [19] Lipidi u granulama škroba mogu biti unutarnji (lizofosfolipidi, slobodne masne kiseline (FAA)) i vanjski (trgliceridi, fosfolipidi, FAA), a mogu tvoriti i komplekse s amilozom što može utjecati na neka svojstva poput temperaturu želiranja. [19,21] Proteini mogu također biti unutarnji i vanjski, te su kao enzimi odgovorni za sintezu i razgradnju škroba. Mineralne soli, prisutne u škrobu, uglavnom se nalaze u obliku fosfora odnosno fosfolipida, monoestera i anorganskog fosfata. [21]

Zagrijavanjem škroba dolazi do procesa želiranja. To je endotermni postupak koji se odvija u dva stupnja. U prvom stupnju dolazi do cijepanja vodikovih veza u amorfnom dijelu škroba. U drugom stupnju voda djeluje kao plastifikator što dovodi do hidratacije i bubrenja amorfnog dijela škroba. Proces želiranja dovodi do razgradnje intermolekulskih veza u

škrobu. Pri tom dolazi do promjene kristalne (amilopektinske) strukture što uzrokuje smanjenje kristalnosti i apsorpciju veće količine vode čime se stvara škrobna pasta i povećava viskoznost otopine. Temperatura želiranja ovisi o vrsti škroba, količini prisutne vode, pH, soli itd.

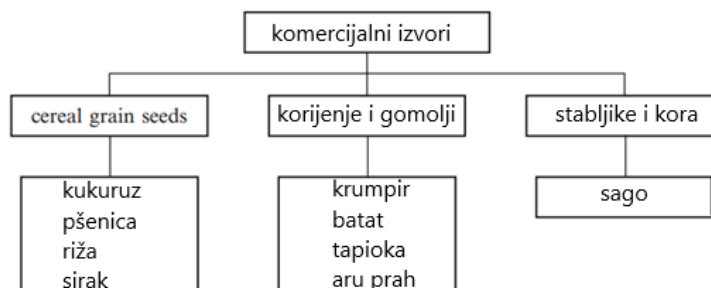
Ostala važna svojstva škroba su njegova reološka svojstva, propusnost svjetla, stabilnost prilikom smrzavanja i odmrzavanja.[19]

Tablica1. Prikaz kemijskih komponenata različitih vrsta škroba [1]

Komponenta	Kukuruz	Krumpir	Tapioka	Pšenica
Amiloza (%)	28	27	17	18,10
Amilopektin (%)	75	74	75	72
Temperatura želatinizacije (°C)	65,79	62,79	67,34	72,83
Promjer granula (µm)	5,20	7,14	6,97	12,37

2.2.2 Izvori i vrste škroba

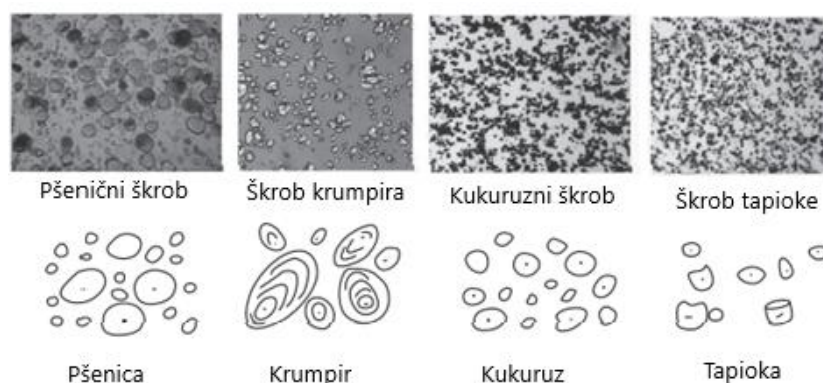
Škrob se može podijeliti u dvije kategorije, nativni i modificirani. Nativni škrob dobiva se odvajanjem škroba iz žitarica ili iz korijena. Modificirani škrob dobiva se iz nativnog škroba različitim procesima modifikacije radi poboljšanja funkcionalnosti škroba.[14] Komercijalni izvori škroba prikazani su na slici 2.



Slika 2. Komercijalni izvori škroba [18]

Škrobne granule uglavnom sadrže 10-20 % vlage te uz većinski dio ugljikohidrata posjeduju male količine bjelančevina, lipida (masti) i tragova anorganskih materijala. Masne komponente u škrobnim žitaricama su slobodne masne kiseline (normalni kukuruz i voštani kukuruz) ili fosfolipidi (pšenica). Prisutnost lipida utječe na fizikalna svojstva škroba. Proteini koji se nalaze u škrobu odnose se prvenstveno na makromolekulne proteine, ali i na peptide, aminokiseline, nukleinske kiseline i enzime. Fosfor je prisutan u obliku fosfolipida te

je nejegova količina najveća u krumpirovom škrobu dok ga ostale vrste škroba sadrže u vrlo malim količinama. [14]



Slika 3. Prikaz različitih vrsta škroba [14]

○ **Pšenica**

Glavne komponente pšeničnog brašna su lipidi, proteini i škrob. [22] Škrob žitarice (pšenica) sadrži udio lipida od 0,8-1,0 %, 0,2-0,4 % proteina. Male granule škroba posjeduju veći sadržaj proteina (oko 1,6 %) od velikih granula koje imaju puno manji udio (oko 0,1 %) proteina. [14]

○ **Krumpir**

Fosfor, najčešće prisutan u krumpirovom škrobu, utječe na funkcionalnost ove vrste škroba. Uočeno je da je ova vrsta škroba ne reagira dobro na želiranje inicirano pod tlakom. SaVisokog je glikemijskog indeksa (GI) jer naglo povećava razinu glukoze u krvi. [22] Škrob gomolja (krumpira) sadrži mali udio lipida i proteina, oko 0,1 % .[14].

○ **Kukuruz**

Kukuruzni škrob dobiva se iz sjemenki (zrna) kukuruza. Industrijski se kukuruz može dobiti u dva oblika, kao normalni kukuruzni škrob i kao voštani kukuruzni škrob. Sastav amiloze i amilopektina može varirati što ovisi o podrijetlu škroba. Za normalni škrob amiloza je najčešće prisutna u rasponu od 20-30% dok se visoko razgranati amilopektin javlja u obliku od oko 70%. Sastav voštanog kukuruza iznosi 100% amilopektina. [22] Kukuruz, kao još jedan pripadnik skupine žitarica, sadrži od 0,8-1,0 % lipida, 0,2-0,4 % proteina. [14]

○ **Tapioka**

Škrob korijena (tapioke) sadrži malu količinu lipida, oko 0,1% te isto toliko i proteina.

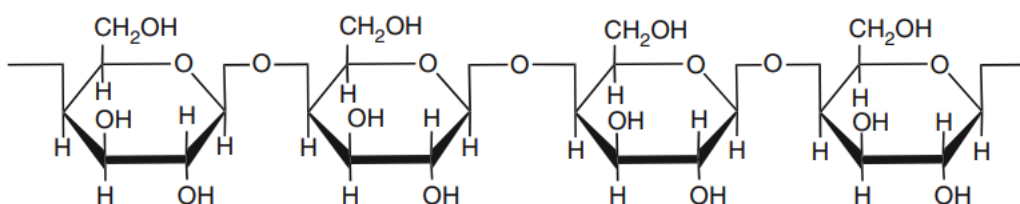
Škrobovi pokazuju veliku raznolikost i širok spektar funkcionalnih svojstava i karakteristika poput toplinske stabilnosti, smrzavanja-odmrzavanja, disperzibilnosti, viskoznosti, sposobnosti za stavanje filma i gela, zadržavanje ulja i vezanje vlage itd. Prilikom odabira škroba za određenu primjenu poželjno je pribaviti što veću količinu podataka za usporedbu. [14] U tablici 2. su prikazane osnovne karakteristike pojedine vrste škroba.

Tablica 2. Osnovne karakteristike škroba iz pšenice, krumpira, kukuruza i tapioke [14]

	Pšenica	Krumpir	Kukuruz	Tapioka
Veličina (μm)	20-40	15-18	15-25	10-15
Oblik	ovalni	ovalni	heksagonalni	ovalni
Boja	sivkasto bijela	bijela	žućkasta, bijela	bijela
Prisutnost alergena	gluten	alergeni u tragovima	rizik prisutnosti alergena zbog genske modifikacije	bez alergena
Struktura gela	čvrsta	ljepljiva	čvrsta	ljepljiva
Stabilnost opskrbe	hlapljivo	hlapljivo	stabilno	hlapljivo

2.2.3 Amiloza i amilopektin

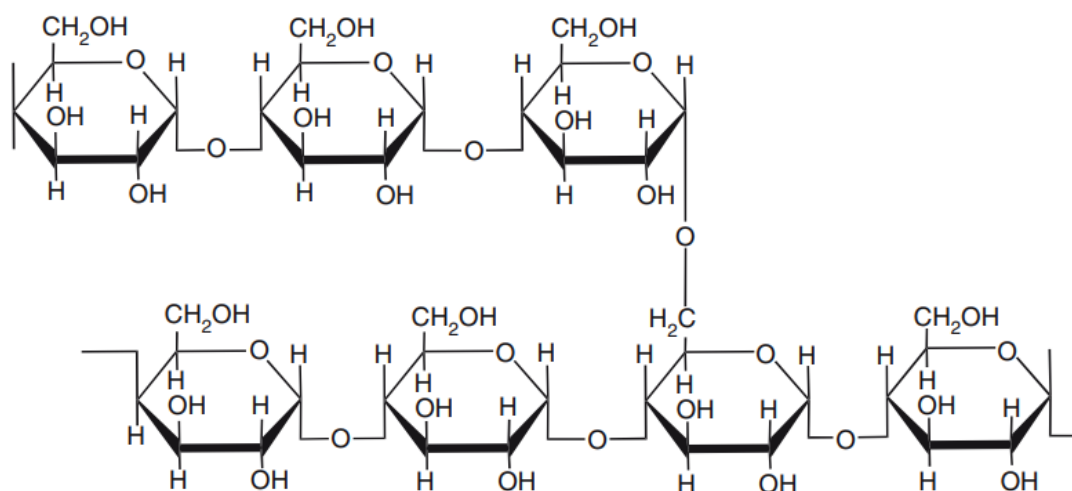
Amiloza, slika 4 i amilopektin slika 5, su glavne komponente škroba koje se međusobno razlikuju u strukturi i molekulskoj masi. Linearni lanci amiloze imaju manju molekulsku masu, a sastoje se od α -D-(1,4) glikozidnih veza. [15]



Slika 4. Kemijska struktura amiloze [18]

Amilopektin sadrži α -D-(1,4) glikozidnu vezu u linearnim lancima, a u razgranatim dijelovima α -D-(1,6) glikozidnu vezu. [15] Poredani su radijalno unutar škrobnih granula tako da su njihovi krajnji reducirajući krajevi okrenuti prema središtu u kojem se odvija taloženje

ta dva polimera. Međusobno su povezani vodikovim vezama što omogućava njihovo održavanje te iz toga proizlaze njihova čvrstoća i topljivost. [21]



Slika 5. Kemijska struktura amilopektina [18]

Amiloza zbog strukture dvostruke zavojnice može biti slobodna ili tvoriti komplekse s lipidima.[21] Utječe na pakiranje amilopektina u kristalite i uređenje kristalnih lamela unutar škrobnih granula što je važno za svojstva koja su povezana s bubrenjem i želiranjem. Varijacija količine amiloze može utjecati na raspodjelu veličina zrna, molekularne karakteristike amiloze i amilopektina te funkcionalna svojstva kao što su temperatura stvaranja paste i viskoznost. Sadržaj amiloze utječe na kristalnost škroba tako što smanjenjem njezinog udjela dolazi do povećanja stupnja kristalnosti. [15]

Visoki sadržaj amilopektina, posebno s kratkim bočnim lancima, omogućava formiranje vodikovih veza i stvaranje gelove. Škrob koji ima duge bočne lance ima stabilniju kristalnu strukturu jer molekule amilopektina kratkih lanaca ne mogu graditi stabilnu dvostruku zavojnicu. [15] Škrobovi koji imaju veći udio amilopektina, imaju uređeniju supramolekulnu strukturu što rezultira većom entalpijom želiranja. [12]

S druge strane, veći udio amiloze znači i kompaktniju strukturu što smanjuje obradivost materijala te je potrebna veća energija za razrušavanje strukture. Međutim, TPS materijali dobiveni iz škroba s većim udjelom amiloze pokazuju bolju fleksibilnost, čvrstoću, krutost i mehanička svojstva, ali manju homogenost. Upotrebe škroba s većim udjelom amilopektina može smanjiti viskoznost taline odnosno povećati obradivost materijala. [12]

Odnos amiloze i amilopektina najčešće ovisi o izvoru i starosti škroba, a može se kontrolirati termičkom obradom, tablica 3. [5]

Tablica 3. Karakteristike amiloze i amilopektina[21]

Karakteristike	Amiloza	Amilopektin
Molekularna masa	$10^5 - 10^6$	$10^7 - 10^8$
Stupanj polimerizacije	1500 - 6000	$3 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6$
Topljivost	promjenjiva	topljiva
Stvaranje kompleksa	povoljno	nepovoljno
Gel	kruti, ireverzibilni	mekani, reverzibilni
Film	koherentni	/
Difrakcija	kristalna struktura	amorfna struktura

2.3 Termoplastični škrob

U posljednjih nekoliko godina stavljen je naglasak na termoplastični škrob kao polimer koji bi mogao zamijeniti plastiku dobivenu iz nafte zbog niske cijene, dostupnosti i biorazgradivosti. [23] Poznat je pod nazivom "destrukturirani škrob" jer nastaje narušavanjem prirodnog oblika granula što rezultira gubitkom pravilnog rasporeda i kristalnosti.[17] Međutim, njegova upotreba još je uvijek ograničena zbog loše dugotrajne stabilnosti, loših mehaničkih svojstava i loše vodonepropusnosti.[23] Danas se koriste različite metode za poboljšanje svojstava TPS-a poput kemijske obrade molekula škroba, miješanje s drugim prirodnim ili sintetičkim materijalima i upotreba različitih prirodnih i mineralnih ojačavala. [6]

2.3.1 Struktura i svojstva

Nativni škrob nema termoplastična svojstva koja su potrebna da bi se koristio kao zamjena za plastične materijale. Međutim, modifikacijom je moguće dobiti potrebna svojstva. Dodatkom plastifikatora, dovodenjem topline i djelovanjem smičnog naprežanja dolazi do gubitka izvorne strukture škrobnih granula pri čemu se stvara kontinuirana faza u obliku viskoznog rastaljenog materijala koja se naziva termoplastični škrob. TPS pokazuje fleksibilnost što je rezultat djelovanja plastifikatora na disocijaciju inter- i intramolekulnih vodikovih veza između polimernih lanaca. Na taj način povećava se međumolekulni razmak što rezultira većom pokretljivošću škrobnih lanaca. Prijelaz nativnog škroba u TPS ovisi o tehnici plastificiranja, vrsti i koncentraciji plastifikatora te količini vlage. Uočeno je da se poboljšanje svojstava TPS-a povećava s porastom broja stvaranja novih vodikovih veza između škroba i plastifikatora, te je postupak plastificiranja uspješniji i veće su promjene u

svojstvima konačnog TPS-a. Također je zabilježeno da amiloza i amilopektin imaju različitu sposobnost stvaranja vodikovih veza s plastifikatorom pri čemu amiloza stvara jače veze.[24]

Kada se radi o mogućoj primjeni TPS-a, najvažnija su toplinska svojstva, mehanička svojstva, propusnost, sorpcija vlage, retrogradacija i površinska napetost. Na ova svojstva najveći utjecaj imaju izvor škroba, dodatci, parametri obrade i kemijska obrada škroba.[13]

o Temperatura staklastog prijelaza, T_g

Temperatura staklastog prijelaza, staklište, T_g važan je parametar koji daje informacije o retrogradaciji te je značajan za mehanička svojstva.[25] Tijekom termičke obrade škroba dolazi do višestrukih faznih prijelaza poput staklastog prijelaza, želiranja, kristalizacije i taljenja. Staklasti prijelaz je najvažniji termofizički prijelaz kada se radi o proizvodima na bazi škroba. Staklište se može definirati kao temperatura pri kojoj dolazi do oslobađanja sila koje drže amilozu i amilopektin amornog dijela. Temperatura iznad temperature staklastog prijelaza uzrokuje dovoljno energije koja je potrebna za pokretanje molekula škroba, dok u suprotnom niža temperatura zaustavlja dugoročno kretanje amiloze i amilopektina.[13] Temperatura ispod T_g rezultirat će stvaranjem amorfne faze odnosno "smrznute" tekuće strukture, krutih i lomljivih karakteristika.[25] To je fazni prijelaz drugog reda koji se javlja u određenom temperaturnom rasponu. Povećavanjem temperature iznad T_g dolazi do nagle promjene fizikalnih svojstava polimera. Tako dolazi do povećanja slobodnog volumena, toplinskog kapaciteta, koeficijenta toplinskog širenja, dielektričnog koeficijenta i viskoelastičnih svojstava.[13] Promjene ovih svojstava u ovisnosti o temperaturi omogućavaju određivanje T_g pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i dinamičke mehaničke analize (DMA).[29] Dodatak jednog ili više plastifikatora ima značajan utjecaj na smanjivanje T_g . [13,25] Plastifikatori uglavnom imaju malu molekulsku masu, a samim time veći slobodni volumen zbog čega će njihov dodatak uzrokovat veću pokretljivost polimernih lanaca što rezultira manje krhkim polimerom. Djeluju tako da razdvaju molekule čime se smanjuju njihove interakcije i materijal poprima oblik gume.[25]

o Vlačna svojstva

Mehanička svojstva su osnovna svojstva proizvoda na bazi škroba koja se određuju vlačnim ispitivanjima. Na taj način mogu se dobiti informacije o vlačnoj čvrstoći (TS), postotku istežanja prilikom loma (E), postotku istežanja prilikom popuštanja (EY) i modulu elastičnosti (EM). TS predstavlja maksimalno vlačno naprezanje koje materijal može podnijeti prije nego što dođe do loma, vrijednost E predstavlja fleksibilnost, a EM krutost. Konačna vlačna svojstva ovise o izvoru škroba, dodacima, staklištu (T_g), kristalnosti i omjeru

amiloze i amilopektina. Zabilježeno je da filmovi koji sadrže veću količinu amiloze imaju veće TS vrijednosti dok oni s više amilopektina pokazuju niže vrijednosti. Vlačna svojstva TPS-a mogu se prilagoditi dodavanjem dodataka kao što su plastifikatori, sredstva za umrežavanje, antimikrobnih sredstava, antioksidansa i sredstava za poboljšanje teksture, a najveću ulogu imaju plastifikatori. Njihov dodatak smanjuje vrijednosti TS i EM, a povećava se ϵ . Međutim, prevelika količina plastifikatora može uzrokovati smanjenje istežljivosti, ϵ , što se pripisuje odvajanju faza ili učinku klizanja dodanih molekula plastifikatora.[13] Materijali na bazi TPS-a pokazuju loša mehanička svojstva, nisku vlačnu čvrstoću i deformaciju što ima ograničavajuću ulogu kada je u pitanju primjena takvih proizvoda za ambalažu ili filmove.[20]

o Plino propusna svojstva

Svojstva propusnosti plinova važna su zbog procjene roka trajanja prehrambenih proizvoda.[20] Svi polimeri pokazuju određenu propunost za male molekule poput kisika, ugljikovog dioksida, vodene pare i tekućina.[13,20] Ta svojstva ovise o izvoru škroba, hidrataciji, vrsti i količini plastifikatora, temperaturi skladištenja itd. [13,20] Prijenos molekula plina odvija se preko amorfne faze polimernog škroba. Tijekom procesa prijenosa ističu se dva procesa, apsorpcija i difuzija. Molekule plina se apsorbiraju ili otapaju na površini TPS filмова, nakon čega slijedi njihova difuzija kroz filmove prema Fickovom zakonu. [13]

Kad se radi o TPS filmovima, svojstva propusnosti plinova obuhvaćaju propusnost vodene pare (PVP), propunost kisika (PK) i propusnost arome. PVP se odnosi na sposobnost filma da regulira transport vodene pare između hrane (prehrambenog sustava) i okoline. Zbog hidrofilne prirode škroba i plastifikatora TPS filmovi pokazuju veću vrijednost PVP od sintetičkih filмова. Loše karakteristike propunosti vodene pare mogu se poboljšati ugradnjom lipidnih materijala kao što su neutralni lipidi, masne kiseline i voskovi. Dodavanje plastifikatora povećava hidrofilnost škroba, a samim time se olakšava adsorpcija molekula vode na površinu filмова. Također, pretpostavlja se da veća količina plastifikatora smanjuje kohezijske sile između polimernih lanaca škroba čime se povećava slobodni volumen i kretanje lanaca, a time i molekule vode lakše difundiraju. U uvjetima niske hidratacije, zbog hidrofilne prirode, filmovi pokazuju dobra svojstva PK. I u ovom slučaju dodatak plastifikatora doprinosi povećanju propusnosti kisika zbog povećavanja slobodnog volumena i smanjenja kristalnosti. Zbog hidrofilnosti, spojevi arome se teško adsorbiraju u matricu škroba. [13]

o Retrogradacija i kristalnost

Do retrogradacije odnosno starenja škrobnih filmova dolazi zbog metastabilnosti amorfne faze. [13,26] Do ovog procesa dolazi kada se škrobni polimeri u amorfnom području ne nalazi u termodinamičkoj ravnoteži. [13] U svojim radovima Tako (2000) i Hizuri (2002) opisali su proces retrogradacije na molekularnoj razini. Do retrogradacije škroba dolazi zbog intermolekulne veze vodika između O-6 D-glukozilnih ostataka amiloze i OH-2 D-glukozilnih ostataka kratkih bočnih lanaca amilopektina. U ovo ulaze i intermolekulne veze vodika između OH-2 D-glukozilnih ostataka molekula amiloze i O-6 D-glukozilnih ostataka kratkih bočnih lanaca amilopektina. [13,26] Kojom će brzinom doći do starenja najviše ovisi o temperaturi. Temperatura viša od T_g rezultira gumastim stanjem TPS-a a olakšana je razgradnja molekula škroba u amorfnoj fazi. Niža temperatura dovodi do stabilnijeg staklastog stanja što rezultira sporijom retrogradacijom. Na brzinu starenja utječu još i vlažnost okoliša i sadržaj plastifikatora. Tijekom starenja dolazi do povećanja kristalnosti čime se mijenjaju fizikalna svojstva TPS-a. [13] Uočeno je da retrogradnost negativno utječe na propusnost plinova, uključujući PVP i PK. [26]

o Površinska napetost

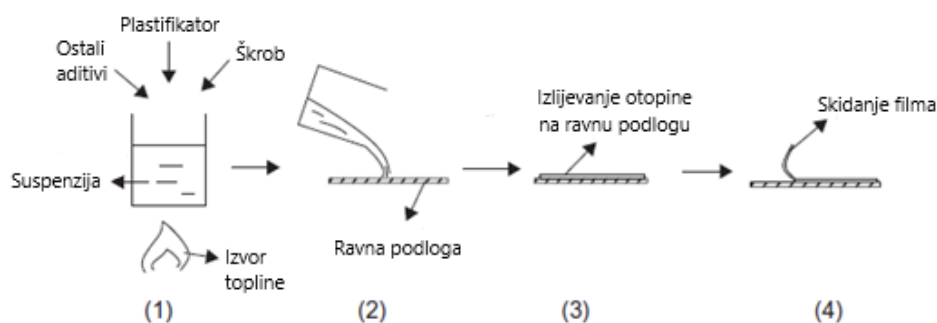
Površinska napetost važna je karakteristika kada se radi o sposobnosti TPS-a za printanje, premazivanje, zatvaranje (printed, coated, sealed) te za prehrambenu ambalažu te značajan parametar za vlaženje.[13] Uočeno je da je površina amilopektinskih filmova puno glađa, dok je grublja površina amiloznih filmova. Takvo opažanje pripisuje se većoj kristalnosti amiloznih filmova zbog retrogradacije škroba. [27]

2.3.2 Načini dobivanja

TPS nastaje razgradnjom nativnih granula škroba zagrijavanjem na relativno visokim temperaturama, uz djelovanje smičnih sila u prisustvu vode. Stabilnost, obrada i fizikalna svojstva TPS ovise o prirodi amornih i kristalnih zona u strukturi granula. [17]

Tijekom procesa zagrijavanja suhih škrobnih granula dolazi do toplinske degradacije. Vodikove veze, koje drže škrobne granule na okupu, pucaju što rezultira otapanjem prirodnog škroba. Smanjenje broja vodikovih veza može se postići u prisutnosti otapala kao što je npr. voda. Kada se škrob zagrijava u vodenom mediju, dolazi do procesa želiranja odnosno prijelaza iz uređenog u neuređeno stanje. Zagrijavanjem škroba na kritičnoj temperaturi, otapalo reagira s hidroksilnim skupinama čime se smanjuju utjecaj vodikove veze među molekulama škroba. Na ovaj način omogućeno je kretanje lanaca odnosno prerada škroba. [17]

Lijevanje otopine je najjednostavniji postupak dobivanja TPS-a u vodenoj otopini, uz plastifikator, zagrijavanje i miješanje. Za provedbu ove metode potrebna je grijana ploča ili vodena kupelj, destilirana voda i magnetska miješalica, slika 6. Određene količine škroba i plastifikatora, izvažu se te se smjesa zagrijava. Dobivena otopina izlijeva se na ravnu podlogu i suši se. Osušeni filmovi se skidaju s podloge i čuvaju u plastičnim vrećicama. Iako je metoda jednostavna i ne zahtjeva posebnu opremu, nedostatak je dobivanje proizvoda samo u obliku tankog filma. [16]



Slika 6. Prikaz metode lijevanja otopine [28]

Na komercijalnoj razini, metode koje se još koriste za proizvodnju TPS-a jesu ekstruzija, injekcijsko prešanje, prešanje pod tlakom i puhanje. [13]

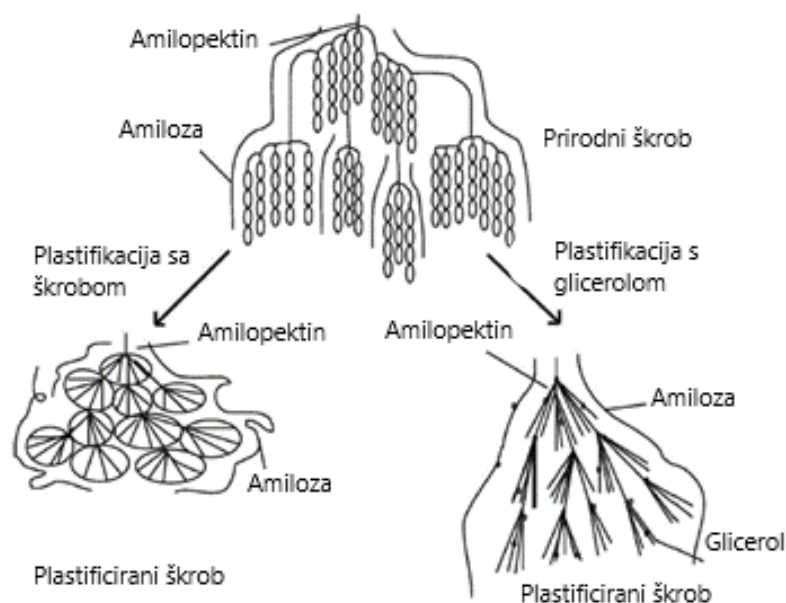
2.3.3 Plastifikacija i plastifikatori

Korištenjem plastifikatora i termomehaničkog djelovanja, visoko organizirana struktura prirodnog škroba može se razrušiti i prevesti u kontinuiranu, rastaljenu amorfnu fazu TPS-a, slika 7. [4] Najčešće se koriste dvije vrste plastifikatora: hlapljivi plastifikator (uglavnom voda) koji također djeluje kao sredstvo za razgradnju, i nehlapljivi plastifikator poput poliola (glicerol, sorbitol). [4] S obzirom da je naglasak na biorazgradivim polimerima, poželjno je da i plastifikator bude jeftin, obnovljiv i prirodan. [10] Njegova uloga je smanjenje broja unutarnjih vodikovih veza prilikom čega se povećava međumolekulni razmak i smanjuje omjer kristalnog i amornog oblika. Zbog veće pokretljivosti lanaca smanjuje se temperatura staklastog prijelaza. [12]

Plastifikatori su kapljevine čije se prosječne molekulske mase kreću u rasponu od 300 do 600, sadrže linearne ili cikličke lance ugljika i imaju visoko vrelište. Tijekom procesa plastifikacije, molekule plastifikatora zauzimaju intermolekulne prostore između polimernih lanaca što dovodi do smanjenja sekundarnih sila između njih. Na taj način stvara se određena trodimenzionalna struktura molekula čime se smanjuje količina energije potrebne za kretanje

molekula i formiranje vodikovih veza. Povećava se pokretljivost molekula i njihov slobodni volumen. [10]

Stupanj plastičnosti ovisi o odabiru plastifikatora odnosno o njegovoj kemijskoj strukturi. To se odnosi na molekulsku masu, kemijski sastav i funkcionalne skupine. Koji će plastifikator u konačnici biti odabran ovisi o kompatibilnosti komponenata, željenim svojstvima konačnog proizvoda, vodootpornosti, karakteristikama obrade i troškovima. [10]



Slika 7. Mikrostrukturalne promjene škroba tijekom plastifikacije vodom i glicerolom [10]

Plastifikatori se mogu podijeliti na unutarnje i vanjske ili na primarne i sekundarne. Za unutarnje plastifikatore karakteristična je reakcija s primarnim polimerom ili kopolimeriziraju u strukturu polimera. Ova vrsta plastifikatora dovodi do porasta fleksibilnosti sniženjem staklišta što u konačnici rezultira sniženjem modula elastičnosti. Vanjski plastifikatori su lako hlapljive tvari koje stupaju u interakcije s polimernim lancima, ali nisu kemijski vezane na njih. Ova skupina plastifikatora lako se uklanja zagrijavanjem, te migrira na površinu i lako se ekstrahira. [10]

Kod podjele na primarne i sekundarne plastifikatore, primarnim pripadaju one tvari u kojima je polimer dobro topljiv u visokoj koncentraciji pri čemu je omogućeno njegovo brzo želiranje. Kod sekundarnih plastifikatora ograničena je kompatibilnost i sposobnost želiranja pa se često miješaju s primarnim plastifikatorima radi poboljšanja svojstava i smanjenja troškova. [10]

Kod plastifikacije škroba najčešće se koristi glicerol zbog svoje netoksičnosti što ga čini pogodnim za upotrebu u prehrambenoj industriji. Kompatibilan je s amilozom i može

reagirati s lancima amiloze. Veći sadržaj glicerola rezultira većom žilavosti, ali manjom topljivosti i lošijim barijernim svojstvima. [8]

2.3.4 Punila

Veliki broj istraživanja usmjeren je na razvoj bio-punila za TPS. Uloga bio-punila je poboljšati kompatibilnost TPS-a i punila te olakšati biorazgradnju mikroorganizmima. Kao dobar kandidat za pripremu polimernih kompozita smatra se ljuska jajeta zbog niske cijene, lake dostupnosti, male gustoće i ekološke prihvatljivosti. Ljuska jajeta sadrži oko 95% kalcijevog karbonata (CaCO_3) i 5% organskog materijala, slika 8. Potencijalnu primjenu pronalazi u gnojivima, stočnoj hrani, za oblaganje pigmenata, kao katalizator i adsorbens, a jedna od najkorisnijih primjena je kao punilo za sintetičku plastiku. [23]

Zbog loših svojstava često je potrebna modifikacija TPS-a. Modifikacija je složen proces poboljšanja svojstava materijala koji zahjeva potrošnju velike količine energije i stoga je važan razvoj prihvatljivijih metoda. Miješanje s punilima smatra se idealnom metodom zbog niske cijene, jednostavnosti i učinkovitosti, ali i zadržavanja izvornih svojstava materijala. Često se koriste anorganska punila poput montmotilonita, CaCO_3 , talka u prahu, SiO_2 i grafita. [29]



Slika 8. Punilo CaCO_3 dobiveno iz ljuske jajeta (Matančević, Diplomski rad)

2.3.5 Razvoj i buduća primjena TPS

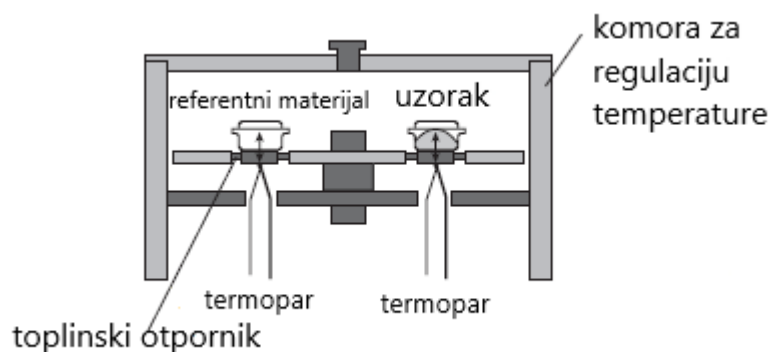
TPS se koristi za proizvodnju kapsula za dostavu lijekova, pribora za jelo, tanjura, spremnika hrane i brojne druge proizvode. Danas se sve više zemalja okreće bioplastici što znači da TPS ima velik potencijal za proizvodnju biorazgradivih ambalažnih materijala u velikim količinama. Moguće primjene mogu uključivati omote za hranu, vrećice ili vreće koje sadrže suhu hranu. Međutim, kod korištenja TPS-a u širokoj primjeni još uvijek postoje ograničenja poput loših mehaničkih svojstava, slabe otpornosti na vodenu paru i

retrogradnosti. Poboljšanje mehaničnih i barijernih svojstava može se postići modifikacijom škroba s biorazgradivim ili sintetičkim polimerima, nanovlaknima i vlaknima. Još jedno potencijalno područje primjene TPS-a uključuje aktivni ili inteligentni TPS materijal za pakiranje, dodatkom antimikrobnih sredstava, antioksidansa i aroma što bi rezultiralo njegovom znatno širom primjenom u proizvodnji i ambalaži za hranu. [13]

2.4 Metode karakterizacije

2.4.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je termoanalitička metoda pomoću koje se prati razlika toplinskog toka između istraživanog uzorka i referentnog materijala u funkciji vremena ili temperature. Tijekom zagrijavanja uzorka poznate mase, u uvjetima kontrolirane atmosfere, dolazi do povećanja ili smanjenja temperature u odnosu na temperaturu referentnog materijala. [30] Tijekom provedbe eksperimenta, i uzorak i referentni materijal održavaju se na istoj temperaturi. [31] Ova metoda omogućava praćenje razlike temperature i razlike primljene/otpuštene topline kao i dobivanje kvantitativne informacije o toplinskoj promjeni do koje dolazi tijekom kemijske reakcije. [30] Za polimere se najčešće prate promjene vezane za taljenje, kristalizaciju, isparavanje i staklasti. [32] DSC je jedna od najčešće korištenih termičkih analiza zbog svoje brzine, jednostavnosti, dostupnosti i za provođenje je potrebno svega nekoliko miligrama uzorka, slika 9. [31]

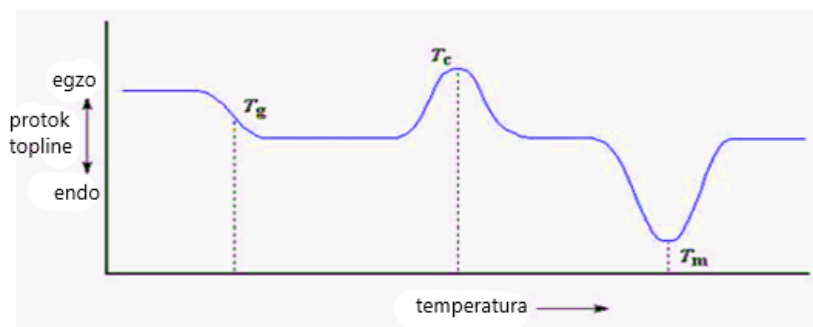


Slika 9. Shema DSC uređaja [32]

Tijekom provedbe mjerenja uzorak prima više ili manje topline od referentnog materijala (najčešće prazna posudica) kako bi se postigla jednaka temperatura što ovisi o egzoternosti odnosno endoternosti postupka. Preko razlike u protoku topline između uzorka i referentnog materijala, uređaj mjeri količinu topline koja se apsorbira ili oslobađa tijekom prijelaza.

Rezultat DSC mjerenja je krivulja toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Ovisno o istraživanom uzorku krivulja može sadržavati razne pikove koji odgovaraju

različitim procesima poput staklastog prijelaza (T_g), kristalizacije (T_c) i taljenja (T_m), slika 10. Krivulja se može koristiti za izračunavanje entalpije prijelaza preko integracije vrha koji odgovara zadanom prijelazu. [31]



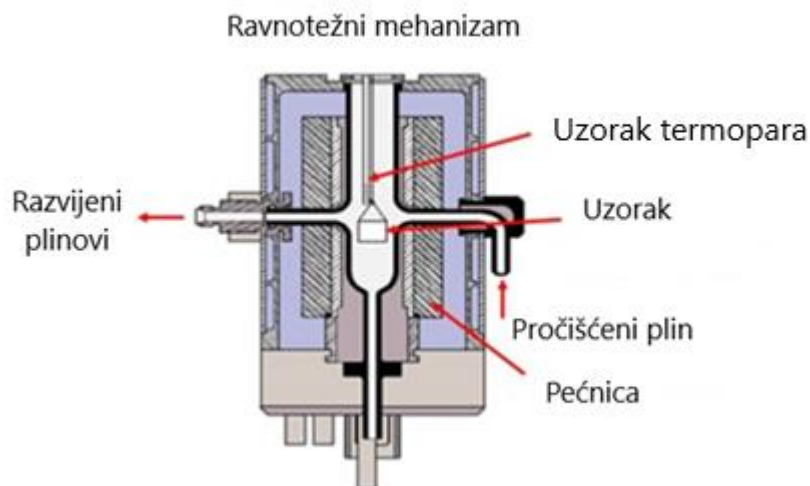
Slika 10. Primjer DSC krivulje [31]

2.4.2 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je tehnika koja omogućava praćenje promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu tijekom programiranog zagrijavanja uzorka. Pomoću ove tehnike moguće je doći do informacija vezanih za toplinsku stabilnost i sastav uzorka, međuprodukata i produkata razgradnje. [30] Uzorak se može zagrijavati konstantnom brzinom (dinamično mjerenje – neizotermni postupak) ili se može držati na konstantnoj temperaturi (izotermni postupak). Tijekom provedbe ispitivanja važna je atmosfera u kojoj se ispitivanje odvija, a može biti reaktivna, oksidacijska ili inertna (dušik). [33] Količina uzorka potrebna za mjerenje može biti manja od miligrama pa sve do grama ili više. [34]

Tijekom provedbe analize dolazi do dekompozicije uzorka pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Isparavanje plinovitih produkata uzrokuje gubitak mase što se očitava na TGA krivulji kao masa u odnosu na temperaturu i/ili vrijeme. [30,33]

Termogravimetrijski analizator sastoji se od pećnice unutar koje se nalazi nosač uzorka, optičkog senzora i pretvarača, slika 11. Područje rada uređaja je od sobne temperature do 1600 °C. Kada dođe do promjene mase uzorka, dolazi do pomaka nosača što se bilježi putem optičkog senzora, te pretvara u električni signal koji daje odgovarajuću TGA krivulju ovisnosti promjene mase uzorka o temperaturi ili vremenu. [30]



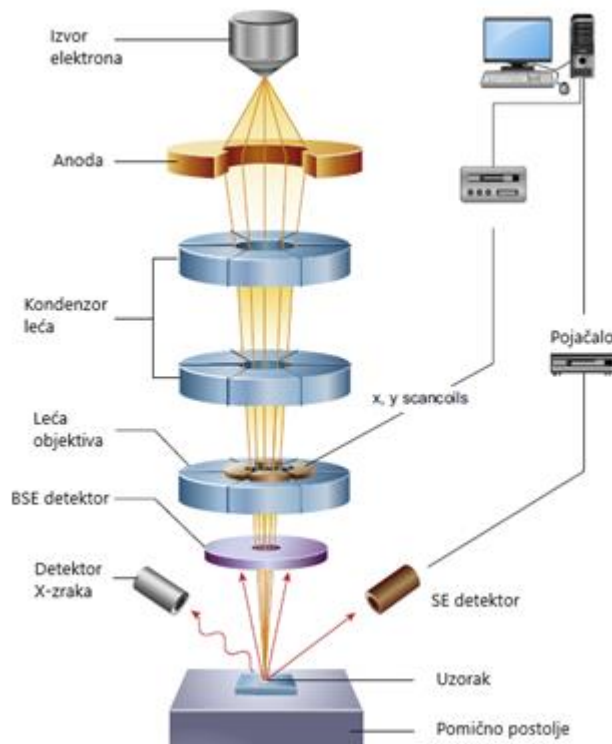
Slika 11. Shematski prikaz osnovnog dijela TGA uređaja [34]

2.4.3 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je tehnika koja se koristi za analizu površina uzoraka. [35] SEM koristi fokusirani snop visokoenergijskih elektrona za stvaranje signala na površini čvrstih uzoraka. Kao posljedica interakcije između elektrona i uzorka stvara se signal iz kojeg proizlaze informacije o vanjskoj morfologiji uzorka (teksturu), kemijski sastav, kristalnu strukturu i orijentaciju materijala koji čine uzorak. Najčešće se podaci prikupljaju s odabranog područja uzorka pri čemu se stvara dvodimenzionalna slika. SEM analiza je nedestruktivna što znači da ne dolazi do gubitka volumena uzorka pa je moguće iste materijale više puta analizirati. [36]

Ova metoda za rad koristi ubrzane elektrone koji posjeduju veliku količinu kinetičke energije koja se raspršuje kao različiti signali proizvedeni interakcijama između elektrona i uzorka. U te signale spadaju sekundarni elektroni (eng. Secondary electrons, SE), povratno raspršeni elektroni (eng. backscattered electrons, BSE) i difraktirano povratno raspršeni elektroni (eng. diffracted backscattered electrons, EBSE), fotoni (X-zrake), vidljiva svjetlost i toplina. Sekundarni elektroni stvaraju SEM sliku i najkorisniji su za prikaz morfologije i topografije na uzorcima. BSE se također koriste za stvaranje slike, a dopridonose stvaranju kontrasta u višefaznim sustavima. Snimanje je ograničeno na krute i električki provodne uzorke. U slučaju elektroizolacijskih uzoraka potrebno je nanijeti električno provodni premaz. [36]

Na Slici 12 nalazi se shematski prikaz SEM uređaj sastoji se od topa (izvor elektrona i anoda koja ih ubrzava), elektromagnetske leće za fokusiranje elektrona, vakuumske komore u kojoj se nalazi uzorak, detektora za signale i uređaja za prikaz podataka. [35]



Slika 12. Shematski prikaz SEM uređaja [35]

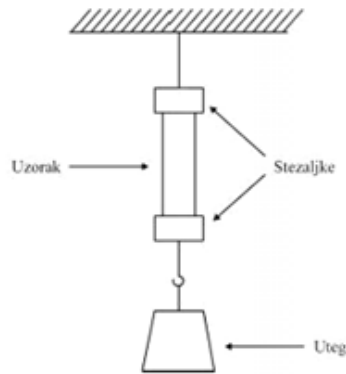
2.4.4 Mehanička svojstva

Mehanička svojstva označavaju deformacije do kojih dolazi kada se materijal podvrgne nekom obliku mehaničkog napreznja. Svojstva se razlikuju ovisno o sili koja se primijenjuje, a ona može biti rastezna, pritisna, smična te malo kompleksnije sile, torzijska i savojna.[37]

Kovalentne veze u polimerima povezuju od nekoliko tisuća pa do milijun osnovnih jedinica što je rezultat raznolikosti njihovih svojstava koja ovise o strukturi polimernih lanaca i molekulskoj masi. Kemijska struktura utječe na svojstva polimera zbog prirode ponavljajućih jedinica koje tvore makromolekule, grananja i umrežavanja kao i razlike u redosljedu makromolekulnih jedinica. [38]

Na mehanička svojstva utječe kemijski sastav, molekulska masa i stupanj raspodjele molekulske mase razgranatih polimera te stupanj umreženosti, sposobnost kristalizacije i raspodjela kristala u masi materijala. [38] Ako polimer sadrži dodatke, tada će svojstva ovisiti i o vrsti dodataka, kompatibilnosti, veličini čestica dodataka i njihovoj raspodjeli. [37] Vanjski čimbenici koji utječu na mehanička svojstva su temperatura ili termička obrada, velika razlika u tlaku, vlažnost, sunčevo zračenje i druge vrste radijacije. [38]

Ispitivanje mehaničkih svojstava najčešće se provodi vlačnim pokusima. [39] Mjerenje se provodi na kidalici, tako da se uzorak zahvati na oba kraja i povlači konstantnom brzinom dok ne pukne, slika 13.

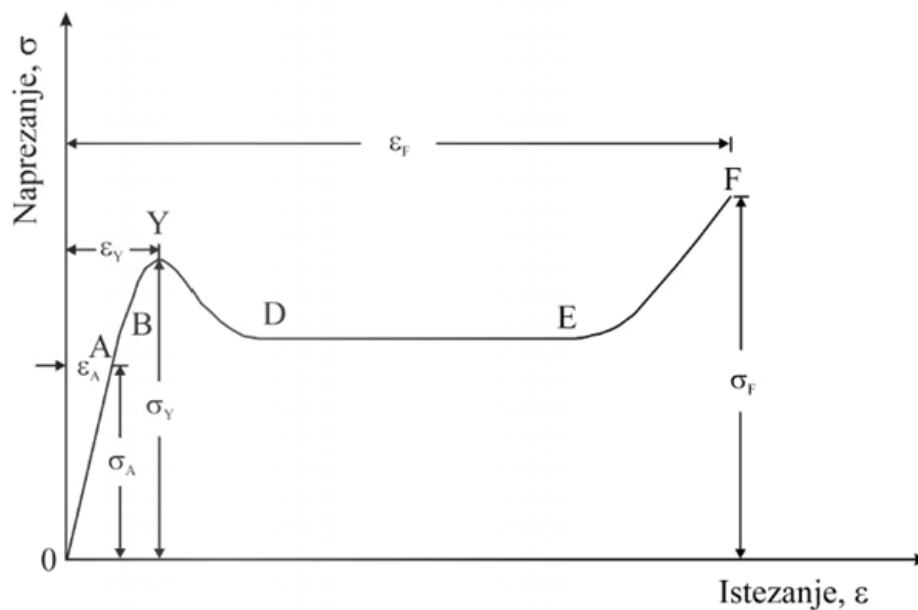


Slika 13. Princip rada kidalice [37]

Izmjereno opterećenje i pomak crtaju se kao naprezanje, σ u ovisnosti o deformaciji, ε , slika 14. [39]

$$\sigma = E \varepsilon \quad (1)$$

Elastično područje, u kojem vrijedi Hookeov zakon, linearno je i reverzibilno gdje je E elastična komponenta (Youngov modul). To je karakteristika materijala koja označava mjeru otpora naprezanju materijala pod vanjskom silom, F. [38,39]



Slika 14. 0A - područje proporcionalnosti, 0B - područje elastičnosti, Y - granica popuštanja, DE – područje hladnog razvlačenja, F – kidanje materijala [37]

Točka u kojoj dolazi do odstupanja od linearnosti naziva se granicom popuštanja. To je početak trajne, nepovratne deformacije. [37,39] U ovom području dolazi do pada naprezanja uzorka, nastaju mikropukotine te dolazi do popuštanja zbog promjene u unutarnjoj strukturi. [37] Područje hladnog razvlačenja obilježeno je povećanjem istežanja pri gotovo konstantnom

naprezanju. [37] Tijekom ove faze dolazi do jednolike deformacije uzorka, produljivanja i stanjivanja. U trenutku prolaska naprezanja kroz maksimum, definiranim kao krajnja vlačna čvrstoća, dolazi do nejednolike deformacije uzorka ili pucanja. [39]

2.4.5 Određivanje slobodne površinske energije

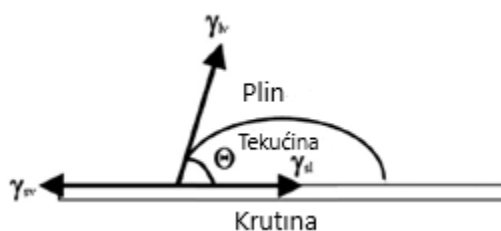
Interakcija između krutine i kapljevine te karakterizacija površine mogu se opisati pomoću vlaženja (*eng. wetting*). Jedna od metoda za kvantificiranje karakteristika vlaženja površina jest mjerenje kontaktnog kuta. On se može definirati kao kut koji tvore granica čvrsto/tekuće ili tekuće/plinovito. [42] Sposobnost vlaženja kapljevina ovisi o međupovršinskim energijama kruto/plinovito, kapljevit/plinovito i kruto/kapljevit. Međupovršinska energija je energija koja je potrebna da bi se formirala nova jedinična površina na međupovršini. Između molekula kapljevine postoje intermolekulske veze ili kohezijske sile koje uzrokuju površinsku napetost. U trenutku kada se kapljina nađe u blizini druge tvari stvaraju se adhezijske sile koje se nadmeću s kohezijskim silama. Ako su jače adhezijske sile doći će do razlijevanja kapljevine po materijalu. U slučaju jačih kohezijskih sila, kapljina će se nastojati skupiti u kapljicu tijekom dodira s drugim materijalom. [40]

Kontaktni kut služi kao mjera za određivanje vlaženja, djelovanja adhezije i slobodne površinske energije. U analizama interakcija kapljevine različitih polarnosti s krutom podlogom najčešće se koriste destilirana voda kao polarna kapljina i dijodometan kao nepolarna kapljina. [41]

Mjerenje kontaktnog kuta jedna je od najtočnijih metoda za određivanje energije interakcije između kapljevine (L) i krutine (S). Geometrijski se može definirati kao kut koji tvori kap kapljevine na granici triju faza odnosno gdje se sijeku plin, kapljina i krutina. Young je opisao ravnotežni kut u obliku vektorske sume:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

gdje je θ ravnotežni kontaktni kut, a γ međufazna napetost između definiranih faza. [40]



Slika 15. Prikaz kapljice na površini krutine [36]

Kontaktni kut može se odrediti mjerenjem kuta između tangente kapljice na površini i površine krutine. Površinska energija krutine određuje se mjerenjem kontaktnog kuta kapljice čiste kapljevine na površini te krutine. Ovo se mjerenje može koristiti u proučavanju površinske energije, vlaženja i adhezije materijala niske energije. U kvantificiranju vlaženja, mjerenje kuta daje najbolju informaciju o interakcijama između krutine i kapljevine.[36] Ako je kut manji od 90° kapljica će dobro vlažiti podlogu na kojoj se nalazi. Kut veći od 90° znači da neće doći do vlaženja. Kut od 0° ukazuje na potpuno vlaženje. [40]

Kut / °	Stupanj vlaženja	Izgled kapljice	Jakost interakcija kruto/kapljica
$\theta = 0$	potpuno vlaženje (razlijevanje)		jake
$\theta < 90$	visoko vlaženje		jake
$\theta > 90$	slabo vlaženje		slabe
$\theta = 180$	nevlaženje		vrlo slabe

Slika 16. Prikaz oblika kapljice na krutoj površini u ovisnosti o veličini kuta

o Owens-Wendt-Rabel-Kälble model – geometrijski pristup[22]

Owens-Wendt-Rabel-Kälble proširili su koncept komponenta površinske napetosti tako što su razdvojili nepolarne/disperzijske sile od polarnih. Polarnim silama pripadaju interakcije između dva dipola i one između trajnog i inducirano dipola. Nepolarnim/polarnim silama pripisuju se interakcije između dva inducirana dipola. Prema tome, ukupni doprinos jednak je sumi polarnih i nepolarnih doprinosa:

gdje i ovisno o fazama može biti lv ili sv . Slobodna energija međupovršine γ_{SL} može se izračunati sljedećom jednačinom:

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (3)$$

gdje p i d označavaju polarne i disperzne komponente, a s , l i v predstavljaju krutu, tekuću i plinovitu fazu.

o Wu-ov model – harmonijski pristup ili metoda dvije kapljevine [42]

Ovaj model predložio je Wu prema kojem je intermolekulna energija između dvaju materijala rezultat sume disperzijske i polarne komponente. Slobodna površinska energija odnosno površinska napetost proporcionalna je intermolekulnoj energiji što znači da se

slobodna površinska energija γ može definirati kao suma disperzijske γ^d i polarne komponente γ^p . Sukladno tome, međupovršinska energije γ_{sl} između kapljevine i krutine može se izračunati sljedećom jednadžbom:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (4)$$

Također je utvrđeno da vrijednost površinske energije ovise o kapljevina koje se koriste za mjerenje kontaktnog kuta. Da bi se dobili pouzdani podaci, potrebno je koristiti parove polarnih i nepolarnih kapljevina.

2.4.6 Toplinska svojstva

Toplinska svojstva su svojstva koja se odnose na reakciju materijala kada ono primi toplinu. Najvažnija toplinska svojstva su: toplinski kapacitet, toplinsko širenje i toplinska vodljivost. [43]

○ Toplinski kapacitet

Toplinski kapacitet može se definirati kao svojstvo materijala da asporbira toplinu iz svoje okoline, a mjeri se kao količina kao energije koja je potreba za stvaranje jedinstvenog porasta temperature. Nije intrinzično svojstvo što znači da se vrijednost mijenja s promjenom mase i volumena. Matematički se može zapisati:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (5)$$

Gdje C predstavlja toplinski kapacitet, dQ je energija potrebna za stvaranje temperature koja je jedna dT . Mjerna jedinica toplinskog kapaciteta je $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ili $\text{Cal} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. [43]

○ Toplinsko širenje

Prilikom povećanja temperature može doći do promjena dimenzija materijala. Linearni koeficijent toplinskog širenja (α) može se definirati kao promjena dimenzija materijala, a matematički se zapisati kao:

$$\alpha = \frac{l_1 - l_0}{l_0(T_1 - T_0)} = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} = \frac{\varepsilon}{\Delta T} \quad (6)$$

Pri čemu su T_0 i T_l početna i krajnja temperatura izražena u kelvinima, l_0 i l_l su početna i krajnja dimenzija materijala, a ε je naprezanje. Mjerna jedinica linearnog koeficijenta toplinskog širenja je $(^\circ\text{C})^{-1}$. [43]

○ **Toplinska vodljivost**

Toplinska vodljivost je svojstvo materijala da prenosi toplinsku energiju iz područja više temperature u područje niže temperature. Može se izraziti kao:

$$Q = kA \frac{\Delta T}{\Delta l} \quad (7)$$

Pri čemu je Q toplinska energija koje se provodi kroz materijal dimenzija A , $\Delta T/\Delta l$ predstavlja toplinski gradijent, a veličina k je toplinska provodnost. [43]

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

Za pripravu TPS filmova korištene su se četiri vrste škroba ekstrahirane iz pšenice, krumpira, kukuruza i tapioke. Kao plastifikator korišteni su voda i glicerol uz dodatak octene kiseline.



Slika 17. Različite vrste škroba

Tablica 4. Prikaz udjela pojedinih komponenti za različite vrste škrobova

VRSTA ŠKROBA	Masti / g	Ugljikohidrati / g	Vlakna / g	Bjelančevine / g
Pšenica	0	95	/	0,3
Kukuruz	0	86	/	0,5
Krumpir	0,6	80	/	0,1
Tapioka	0,02	88,69	0,9	0,19

- *Pšenični škrob*, Denes natura - 002696 - proizvođač Denes Natura Kft. 7634 Pech, Nagy-berki ut 8/2, Mađarska
- *Krumpirov škrob*, Denes Natura - 2239, - proizvođač Denes Natura Kft. 7634 Pech, Nagy-berki ut 8/2, Mađarska
- *Kukuruzni škrob*, Denes Natura - 1141, - proizvođač Denes Natura Kft. 7634 Pech, Nagy-berki ut 8/2, Mađarska
- *Tapioka škrob* – proizvođač Nutrigold, Kambodža
- Deionizirana voda
- Glicerol, redestilirana p.a., proizvođač Gram mol, Hrvatska
- 1N ledena octena kiselina - 99,7% PA, Fisher Chemical
- Punilo - CaCO₃ punilo iz ljuski jaja. Ljuske jaja su dobro oprane, zatim i osušene na 150°C. Osušene ljuske usitnjene su u tarioniku a zatim u mlinu za mljevenje, IKA M20. Pripravljeno CaCO₃ punilo (CC) korištenje za pripravu kompozita.

3.2 Priprava TPS filmova

TPS je pripravljan postupkom želiranja s vodom uz dodatak glicerola kao platifikatora uz prisutnost octene kiseline. Filmovi su pripremani lijevanjem tako pripravljenog TPS-a. Određena količina škroba (0,9/1), glicerina (0,4/1), 6%-tna otopina octene kiseline i voda (0,8/1) stavljeni su u metalnu posudu za miješanje. Škrob i voda prvo su zamješavani na mješalici desetak minuta uz dodatak glicerina i 6%-tne octene kiseline. Nakon toga, temperatura je povišena na 125 °C narednih desetak minuta, a zatim na 160 °C uz kontinuirano miješanje do nastanka homogene smjese TPS polimera.



Slika 18. Priprema smjese na mješalici

Tako dobivena smjesa izlivena je na plastičnu podlogu i sušena na zraku 72 sata a zatim u sušioniku na 105°C 24 sata. Od svake vrste škroba pripravljno je po četiri filma. Jedan s čistim škrobom, a ostali s 3%, 6% i 9% punila CaCO₃ iz ljuske jaja.



Slika 19. Film dobiven lijevanjem otopine

Nakon sušenja, filmovi su narezani na sitne komadiće te su prešani na hidrauličkoj preši Fontune 10 min pod tlakom. Prešanje je provedeno na temperaturi od 150 °C u kalupu dimenzija 10 x 10 cm. Tako dobivene pločice korištene su za daljnju karakterizaciju.



Slika 20. Hidraulička preša Fontune

Za provedbu mjerenja kontaktnog kuta, pastile su pripremane prešanjem praha punila na preši, slika 21.

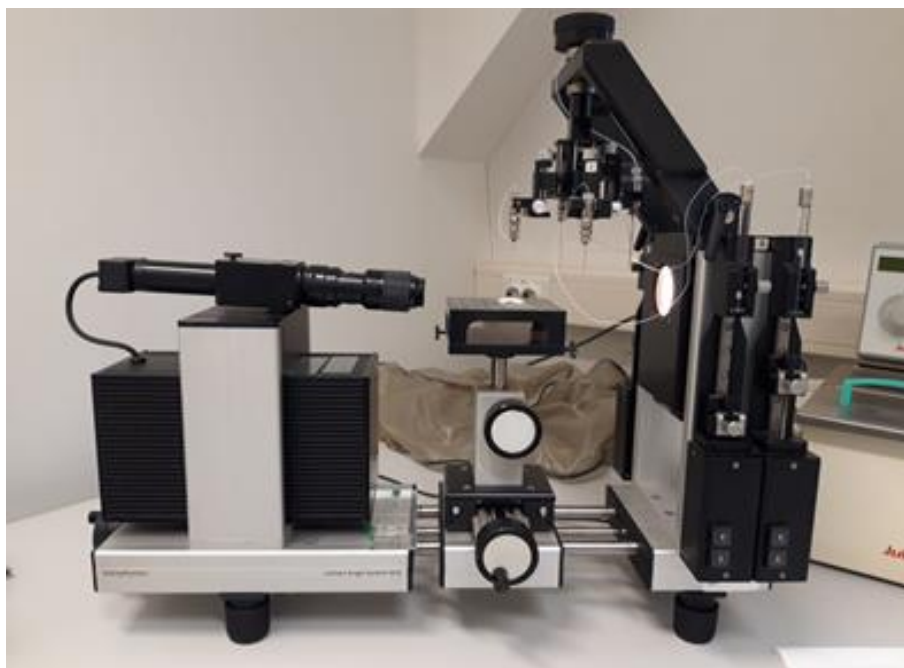


Slika 21. Preša za pripravu pastila

3.3 Tehnike karakterizacije

3.3.1 Određivanje slobodne površinske energije

Mjerenja kontaktnog kuta provedena su na pločicama ishodnih TPS filmova C, P, T i W i pastilama CC punila s vodom, glicerinom, formamidom i dijodometanom na DataPhysics OCA 20 Instrumentu, GmbH, slika 22.



Slika 22. Goniometar - DataPhysics OCA 20

Mjerenja su provedena s 5 kapljica pojedine kapljevine, volumena 2 μL . Za mjerenja kontaktnog kuta na pastilama korištene su kapljice od 1 μL . Mjerenja su provedena u kondicioniranim uvjetima kod 23°C, rel. vl. 60%. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost kontaktnog kuta.

3.3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva ishodnih TPS polimera C, P, T i W i TPS/CC kompozita različitog sastava ispitana su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), na uređaju Mettler Toledo DSC 823^e, slika 23. Uzorci su izvagani (~10 mg) i zatvoreni u aluminijske posudice s probušenim poklopcem. Ispitivanja su provedena u inertoj struji N₂ (60 cm³/min) uz hlađenje hladnjakom (Intracooler), u dva ciklusa zagrijavanje – hlađenje u temperaturnom području -90 do 200 °C pri brzini 10 °C/min. Prvi ciklus provodi se kako bi se poništila povijest pripreve uzorka. Iz termograma dobivenih u 2. ciklusu zagrijavanja određena je vrijednosti staklišta, T_g .



Slika 23. DSC uređaj, Mettler Toledo DSC 823e

3.3.3 Termogravimetrijska analiza

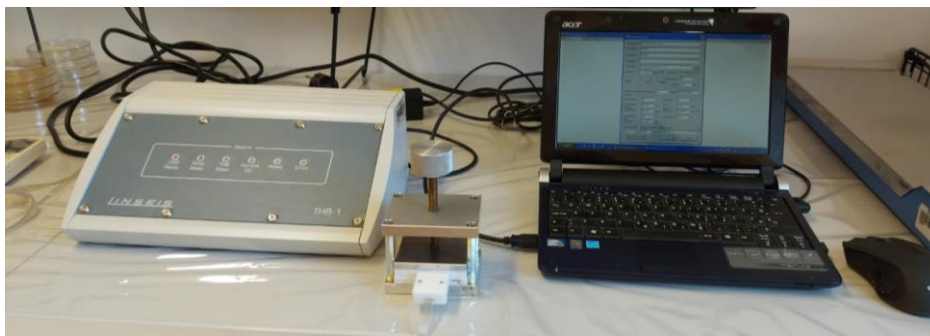
Promjena toplinske stabilnosti ishodnih TPS polimera C, P, T i W i TPS/CC kompozita, mjerena je primjenom termogravimetrijske analize na TA Instruments Q500, slika 24. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 do 900 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min, u inertoj atmosferi N₂ (60 cm³/min). Masa uzorka iznosila je ~10 mg.



Slika 24. Termogravimetar, TA Instruments Q500

3.3.4 Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost mjerena je na Linseis THB-1 uređaju, slika 25 na pločicama ishodnih TPS polimera C, P, T i W i TPS/CC kompozita. Za mjerenja je korišten je senzor B-10706, čije je područje mjerenja od 0,01 - 100,00 W/mK. Mjerenja su provedena pri jakosti struje od 0,056 A, pri 21°C a vrijeme mjerenja bilo je 50 sekundi. Na svakom uzorku provedeno je 10 mjerenja a rezultat toplinske vodljivosti je prikazan kao srednja vrijednost mjerenja.



Slika 25. Uređaj za mjerenje toplinske vodljivosti Linseis THB-1

3.3.5 Mehanička svojstva

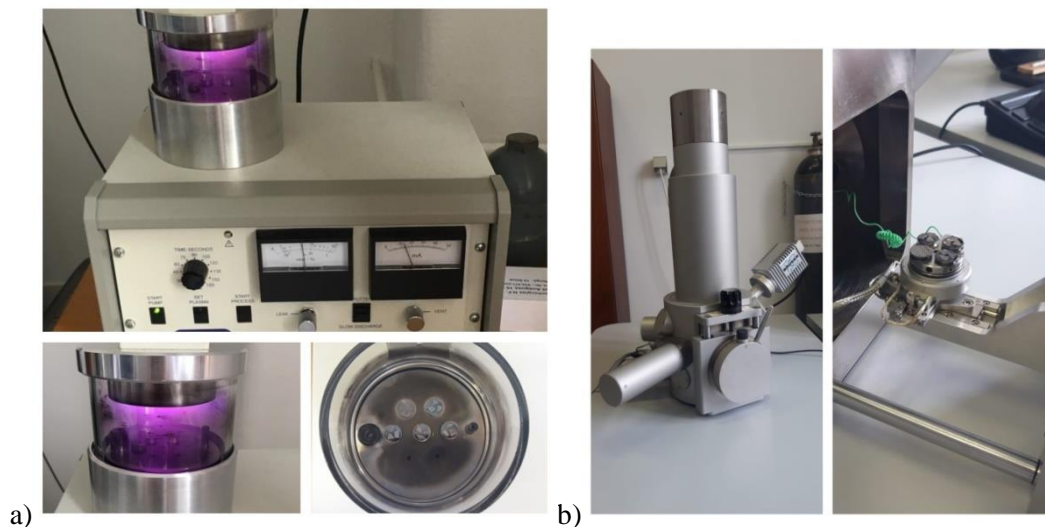
Mehanička svojstva ishodnih TPS polimera C, P, T i W i TPS/CC određena su na univerzalnom stroju za mehanička ispitivanja Zwick 1445, spojenim s PC računalom s programom za vođenje postupka mjerenja. Kod rasteznog ispitivanja potrebno je definirati dimenzije epruvete, brzinu ispitivanja, razmak čeljusti i temperaturu.

Ispitivanja su provedena na 5 ispitnih tijela u kondicioniranim uvjetima pri 23°C i 65% relativne vlage, pri brzini istezanja 1 mm/min i razmaku čeljusti 50 mm. Kao rezultat prikazane su prosječno dobivene vrijednosti mjerenja. Karakteristične vrijednosti, dobivene ovim testom su: rastezni modul $E(\text{MPa})$, prekidna čvrstoća ($\sigma_R(\text{MPa})$) i prekidno istezanje ($\epsilon_R(\%)$) i rad ($w(\text{Nm})$).

3.3.6 Pretražna elektronska mikroskopija

Morfologija ishodnih TPS polimera C, P, T i W i TPS/CC mješavina istražena je pretražnom elektronskom mikroskopijom pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) visoke rezolucije, tipa *Tescan VEGA 3 – Bruker*, u visokom vakuumu. Snimanje ovom metodom zahtjeva vodljive uzorke koji su naparavani zlatom i paladijem u komori za naparavanje, slika 26 a).

Nakon napanjanja uzorci su postavljeni u komoru SEM uređaja pri tlaku 10^{-5} Pa. Uzorci TPS i TPS/CC snimani su pri naponu od 20 kV i pri različitim povećanjima. Praćena je površina i mjesto popuštanja, odnosno površina loma ishodnih TPS i TPS/CC kompozita.



Slika 26. Uređaj za napanjanje uzoraka i SEM uređaj Tescan Vega 3, Bruker

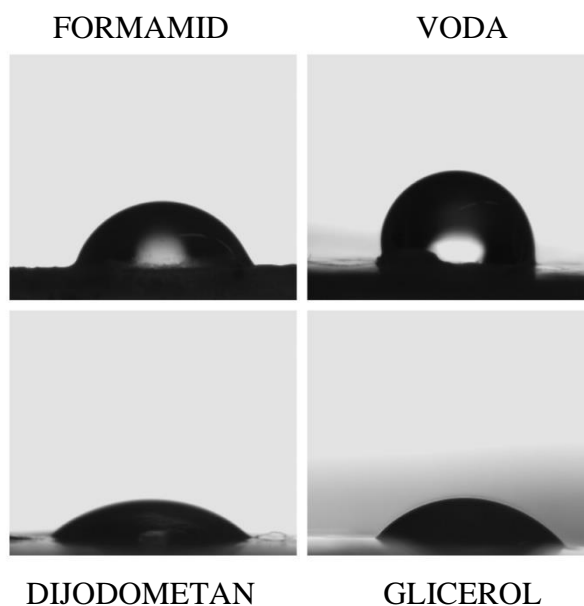
4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Rezultati određivanja slobodne površinske energije

Kompozitni materijali predstavljaju materijale s međupovršinama u kojima ključnu ulogu imaju interakcije na granici dviju faza. Zbog svoje uloge u prijenosu napreznja, međupovršina predstavlja ključno mjesto u strukturi višefaznog sustava. Svojstva polimernih kompozita uvjetovana su njihovom morfologijom i interakcijama na međupovršini polimer/punilo. U istraživanju polimernih kompozita potrebno je definirati svojstva površine polimerne matrice i punila kao i svojstva međupovršine.

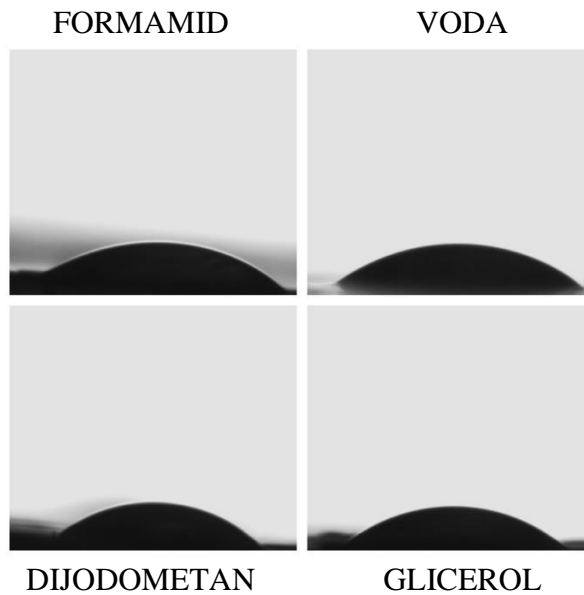
Osnovni fenomeni o kojima ovise ta svojstva su: slobodna površinska energija čistih komponenata, koeficijent razlijevanja, termodinamički rad adhezije i slobodna međupovršinska energija.

Slobodna površinska energija ishodnih TPS polimera C, P, T i W i CaCO_3 punila određena je mjerenjem kontaktnog kuta s različitim kapljevina na površini pločica TPS polimera i na pastilama punila. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta s različitim kapljevina TPS polimera C, P, T i W i CaCO_3 punila prikazani su na slikama 27 – 31 i tablici 5.



Slika 27. Kapljice testnih kapljevina formamida, vode, dijodometana, glicerola na površini filma TPS C (kukuruz)

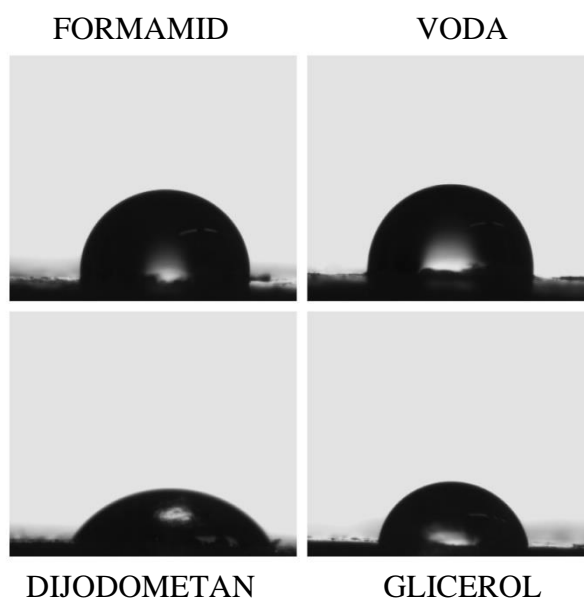
Vrijednosti kontaktnog kuta upućuju na interakcije površine uzorka i određene kapljevine. Iz podatka kontaktnog kuta s vodom, moguće je utvrditi da li je površina hidrofilnog ili hidrofobnog karaktera.



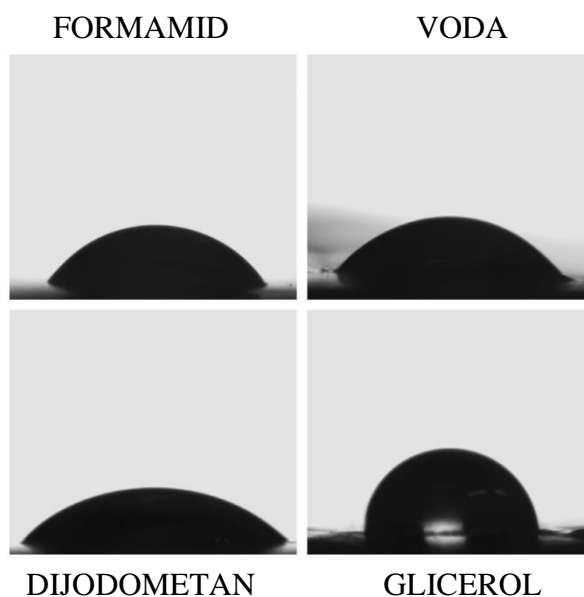
Slika 28. Kapljice testnih kapljevina formamida, vode, dijodometana, glicerola na površini filma TPS P (krumpir)

Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom na površini TPS tapioke, slika 29, tablica 5, ukazuje na hidrofobnost njegove površine i slabe interakcije s polarnom kapljevnom. Niska vrijednost kontaktnog kuta s vodom za TPS pšenice, slika 30, ukazuje na jake interakcije s polarnom kapljevnom i hidrofilnost površine.

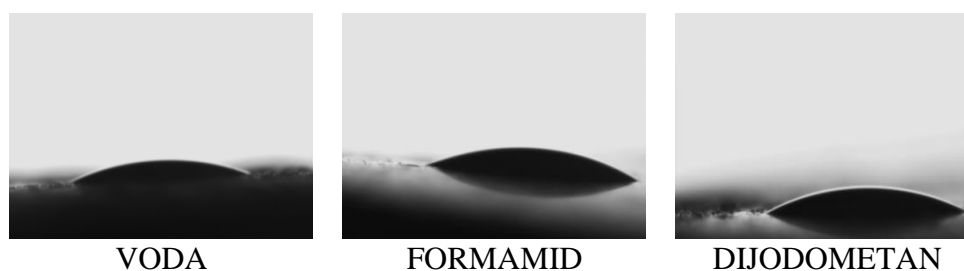
Kontaktne kut s polarnim kapljevina formamidom i glicerolom za uzorak TPS kukuruza, TPS C, slika 27, i krumpira, TPS, P, slika 28, nižih su vrijednosti od TPS tapioke, TPS T i pšenice, TPS W što ukazuje na polarni karakter površine TPS C i P, te na nepolarni karakter površine TPS T i W.



Slika 29. Kapljice testnih kapljevina formamida, vode, dijodometana, glicerola na površini filma TPS T (tapioka)



Slika 30. Kapljice testnih kapljevina formamida, vode, dijodometana, glicerola na površini filma TPS W (pšenica)



Slika 31. Kapljice testnih kapljevina vode, formamida i dijodometana na površini pastille CC punila

Niska vrijednost kontaktnog kuta s vodom na pastili CC punila rezultat je boljeg vlaženja, jačih interakcija s vodom zbog hidrofilne prirode površine punila, slika 31, tablica 5, što je posljedica kemijske strukture kalcijevog karbonata.

Tablica 5. Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene mjerenjem s vodom, formamidom i dijodometanom na uzorcima TPS-a C, P, T i W i punila CC

Uzorak	Vrijednosti kontaktnih kuteva $\theta / ^\circ$			
	Voda	Formamid	Dijodometan	Glicerol
C	-	-	44,5±2,6	51,4±1,9
P	34,4±1,4	40,2±1,5	34,2±2,0	42,4±1,7
T	94,1±7,7	97,3±7,6	61,0±5,3	74,9±20,4
W	-	56,2±1,5	58,1±2,6	80,2±1,4
CC	31,3±3,1	31,6±2,6	16,5±1,9	-

Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova korištene su za proračun slobodnih površinskih energija primjenom dvoparametarskih modela Owens Wendt i Wu. Ovi modeli omogućavaju proračun disperzijske, γ^d i polarne komponente, γ^p slobodne površinske energije, a njihova suma predstavlja ukupnu površinsku energiju, γ . Preko indeksa polarnosti x^p koji se izražava kao udio polarne komponente u odnosu na ukupnu površinsku energiju, odnosno preko izraza (8) može se utvrditi doprinos polarne komponente.

$$x^p = \frac{\gamma^p}{\gamma^d + \gamma^p} \quad (8)$$

Vrijednosti disperzijske i polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije i indeksa polarnosti ishodnih TPS polimera C, P, T i W i CaCO₃ punila dane su u tablici 6.

Tablica 6. Vrijednosti disperzijske i polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije i indeksa polarnosti TPS-a C, P, T i W i punila CC

Uzorak	Slobodna površinska energija / mJm^{-2}						x^p
	Owens-Wendt model			Wu model			
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	
C	37,27	7,80	45,06	38,05	9,49	47,54	0,19
P	32,21	24,79	57,00	32,43	26,10	58,52	0,44
T	22,12	1,99	24,11	26,51	2,51	29,02	0,08
W	31,06	1,77	32,83	31,96	3,62	35,58	0,08
CC	40,10	24,55	64,55	39,75	27,92	67,67	0,39

Vidljivo je da TPS tapioke, T i pšenice, W ima nižu površinsku energiju i nižu polarnu komponentu u odnosu na TPS kukuruza, C i krumpira, P što rezultira i niskom vrijednosti indeksa polarnosti.

Indeks polarnosti ukazuje na visoku polarnost TPS kukuruza, C, krumpira, P i CC punila. Rezultati ukazuju na mogućnost uspostavljanja znatnih interakcija između TPS krumpira i CC punila, TPS kukuruza i CC punila, što bi se trebalo odraziti na svojstva P/CC i C/CC kompozita.

Slične rezultate za TPS zobi, Żołek-Tryznowska i Kałuż [44] objašnjavaju različitim udjelom amiloze i amilopektina u korištenom škrobu, te razlikama u veličini čestica škroba i niskom stupnju polimerizacije. Budući da ne znamo udio amiloze i amilopektina u korištenim škrobovima može se pretpostaviti da škrob tapioke, T i pšenice, W imaju manji udio

amilopektina u odnosu na škrob kukuruza, C i krumpira, P. Ukoliko je ta pretpostavka valjana mogu se očekivati lošija mehanička svojstva TPS tapioke, T i pšenice, W.

Dobivene vrijednosti slobodnih površinskih energija korištene su za proračun parametara adhezije kako bi se procijenila svojstva međupovršine polimer/punilo.

4.1.1 Parametri adhezije

Poznavanje vrijednosti slobodne površinske energije omogućava procjenu svojstava međupovršine, odnosno omogućava procjenu jakosti interakcija (adhezije) u višefaznim sustavima kakav je i polimerni kompozit.

Jedan od načina procjene svojstava međupovršine binarnih sustava jest proračun parametara adhezije kao što su slobodna međupovršinska energija, γ_{12} , termodinamički rad adhezije W_{12} i koeficijent razlijevanja, S_{12} .

Za izračun parametara adhezije korištene su vrijednosti slobodne površinske energije ishodnih TPS uzoraka C, P, T i W i CC punila dobivenih prema Wu-ovom modelu, tablica 6.

Vrijednosti parametara adhezije C/CC, P/CC, T/CC i W/CC parova proračunate prema jednadžbama (9), (10) i (11) prikazane su u tablici 7.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4 \cdot \gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4 \cdot \gamma_1^p \cdot \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (9)$$

$$W_{1/2} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1/2} \quad (10)$$

$$S_{1/2} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{1/2} \quad (11)$$

Tablica 7. Parametri adhezije parova komponenata C/CC, P/CC, T/CC i W/CC

Par komponenata	Parametri adhezije / mJm ⁻²		
	γ_{12}	W_{12}	S_{12}
C/CC	9,10	106,11	11,03
P/CC	0,74	125,45	8,41
T/CC	23,86	72,83	14,79
W/CC	19,56	83,68	12,52

Da bi se zadovoljili uvjeti optimalne adhezije na međupovršini potrebno je da je slobodna međupovršinska energija minimalna (teži nuli), rad adhezije maksimalan (optimalan) i da je koeficijent razlijevanja pozitivan. [45]

Vidljivo je da parovi P/CC i C/CC najbolje zadovoljavaju uvjete optimalne adhezije, tablica 7, jer imaju nisku vrijednost međupovršinske energije, visoku vrijednost termodinamičkog rada adhezije i pozitivan koeficijent razlijevanja.

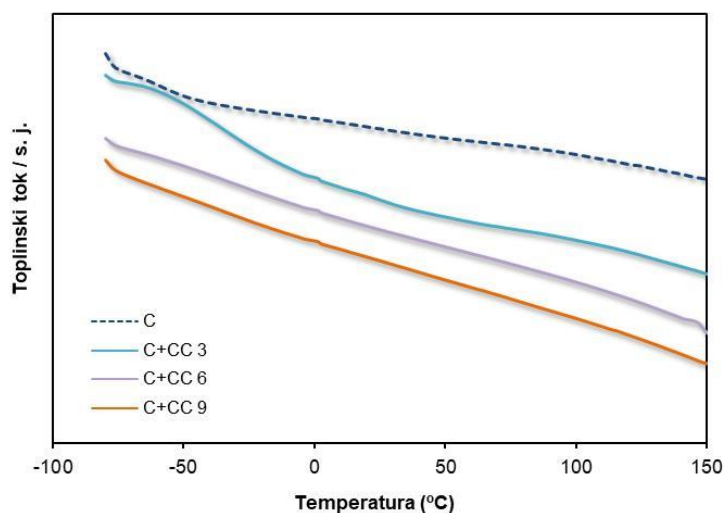
Parovi T/CC i W/CC također imaju pozitivan koeficijent razlijevanja ali i znatno višu vrijednost slobodne međupovršinske energije i niži rad adhezije. Prema dobivenim parametrima adhezije može se očekivati da će mehanička svojstva P/CC i C/CC kompozita biti bolja nego svojstva T/CC i W/CC kompozita.

4.2 Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije

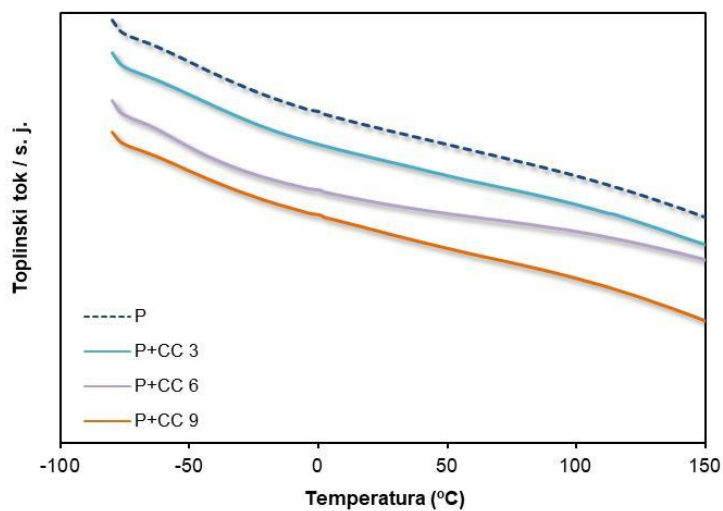
Toplinska svojstva ishodnih TPS C, P, T i W i TPS/CC kompozita određena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije, (DSC).

Uzorci su zagrijavani u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja, kako bi se u 1. ciklusu zagrijavanja poništila toplinska povijest pripreve. Vrijednosti staklišta (T_g) TPS-a određene su iz 2. ciklusa zagrijavanja.

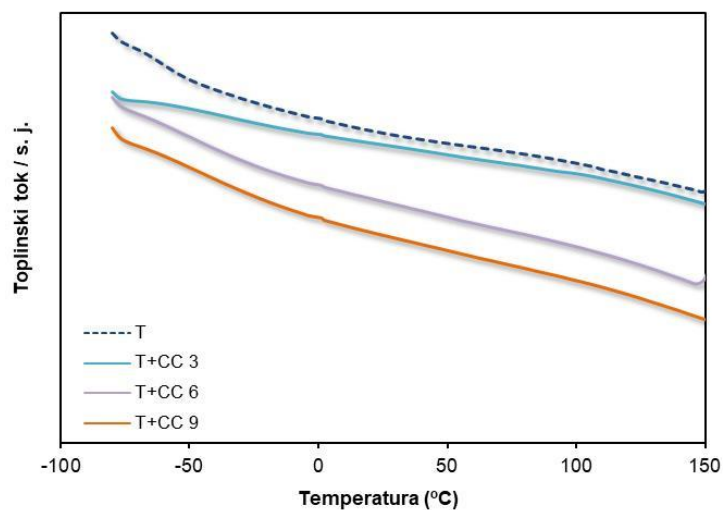
Na slikama 32-35 prikazani su usporedni DSC termogrami ishodnih TPS i TPS/CC kompozita a vrijednosti staklišta dane su u tablicama 8 – 11.



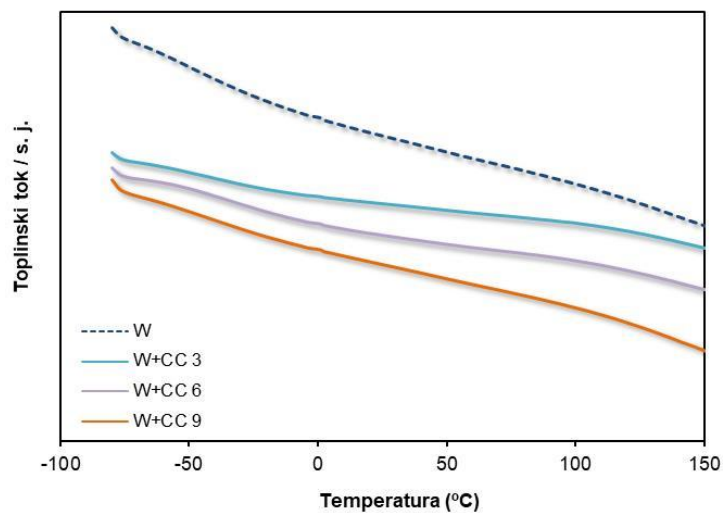
Slika 32. DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja ishodnog TPS C i C+CC kompozita



Slika 33. DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja ishodnog TPS P i P+CC kompozita



Slika 34. DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja ishodnog TPS T i T+CC kompozita



Slika 35. DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja ishodnog TPS-a W i W+CC kompozita

Tablica 8. Toplinska svojstva ishodnih TPS C (kukuruz) i W+CC kompozita

Kompozit	$T_g / ^\circ C$
C	-56,1
C + CC 3	-38,6
C + CC 6	-33,7
C + CC 9	-36,3

Tablica 9. Toplinska svojstva ishodnih TPS P (krumpir) i P+CC kompozita

Kompozit	$T_g / ^\circ C$
P	-45,6
P + CC 3	-51,3
P + CC 6	-52,6
P + CC 9	-41,2

Tablica 10. Toplinska svojstva ishodnih TPS T (tapioka) i T+CC kompozita

Kompozit	$T_g / ^\circ C$
T	-55,2
T + CC 3	-42,3
T + CC 6	-53,2
T + CC 9	-50,7

Tablica 11. Toplinska svojstva ishodnih TPS W (pšenica) i W+CC kompozita

Kompozit	$T_g / ^\circ C$
W	-44,7
W + CC 3	-42,8
W + CC 6	-39,4
W + CC 9	-42,7

Na svim termogramima je vidljiv jedino prijelaz staklišta kod oko $-55^\circ C$ do $-45^\circ C$ ovisno o vrsti TPS-a dok endotermni prijelaz taljenja nije uočen. Rezultati ukazuju na amorfnu strukturu pripremljenih TPS filmova. Niža vrijednost staklišta utvrđena je kod TPS

kukuruzna ($-56,1^{\circ}\text{C}$) i tapioke ($-55,2^{\circ}\text{C}$) što ukazuje veću fleksibilnost u odnosu na TPS krumpira ($-45,6^{\circ}\text{C}$) i pšenice ($-44,7^{\circ}\text{C}$).

Dodatkom punila kod C+CC kompozita staklište se pomiče na više temperature za oko $17\text{--}22^{\circ}\text{C}$ s porastom količine punila. Najviša vrijednost dobivena je za kompozit sa 6% CC punila što ukazuje na smanjenu gibljivost lanaca u prisutnosti čestica punila. Rezultati ukazuju na znatne interakcije na međupovršini C/CC. Kod ostalih kompozita staklište TPS-a se ne mijenja znatno.

Dobiveni rezultati su u dobrom slaganju s literaturnim navodima. Plastifikacijom škroba glicerolom dolazi do potpunog narušavanja kristalne strukture, uglavnom amilopektina, što rezultira potpuno amorfnim TPS polimerom. [46] Istraživanja relaksacije molekula TPS-a s različitim udjelom glicerola pokazala su prisutnost dvije faze u TPS: jedna kod niže temperature koja odgovara fazi bogatijoj glicerolom i druga kod viših temperatura koja odgovara fazi bogatijoj škrobom. Utvrđeno je da udio glicerola u matrici modificira karakteristične temperature tih dviju faza. [46]

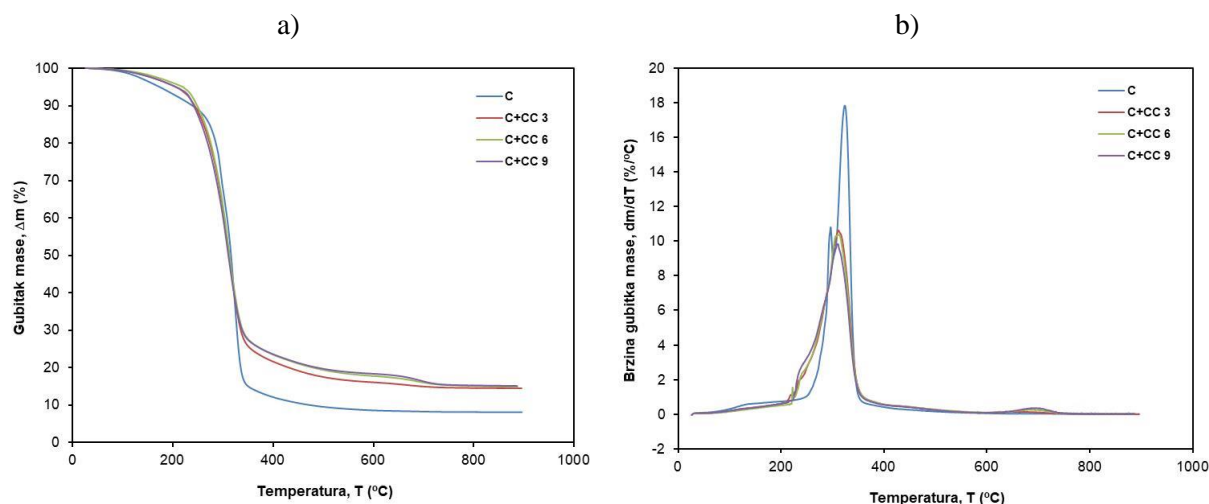
4.3 Rezultati termogravimetrijske analize

Termogravimetrijska analiza daje uvid u toplinsku stabilnost materijala. TGA mjerenja su provedena u struji dušika, a kao rezultat su dobivene TG (termogravimetrijske) i DTG (diferencijalne termogravimetrijske) krivulje. Iz dobivenih krivulja određene su temperature početka ($T_{\text{poč}}$) i kraja (T_{kraj}) razgradnje, ostatak na 900°C , temperature na kojima je zabilježen gubitak početne mase od 5 % (T_5), 50 % (T_{50}) i 90 % (T_{90}), te temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) koje su očitane iz maksimuma DTG krivulja ishodnih TPS polimera C, P, T, W i TPS/CC kompozita s različitim udjelom punila.

Na slikama 36 – 39 prikazane su usporedne TG i DTG krivulje TPS/CC kompozita. U tablicama 11-14 dane su vrijednosti očitane iz krivulja.

Vidljivo je da se TPS kukuruza i tapioke razgrađuje tri razgradna stupnja, dok se TPS krumpira i pšenice razgrađuje u jednom razgradnom stupnju. Prvi stupanj razgradnje u temperaturnom području od 50°C do 120°C odgovara gubitku mase zbog oslobađanja vode i niskohlapljivih tvari, glicerola, dok se u temperaturnom području od 130°C do 200°C oslobađa vezana voda. Glavni stupanj razgradnje TPS polimera odvija se od $\sim 250^{\circ}\text{C}$ - 400°C gdje dolazi do depolimerizacije polisaharida. U ovom području dolazi do pucanja dugih škrobnih lanaca i razaranja prstena glukoze. Istraživanja su pokazala da toplinske reakcije škroba, koje se odvijaju na oko 300°C , uključuju toplinsku kondenzaciju i dehidraciju hidroksilnih skupina. [2] Mjerenja su pokazala da su svi uzorci, neovisno o prisutnosti punila, stabilni do oko 236°C , osim ishodnog pšeničnog TPS čija stabilnost doseže oko 128°C .

Dodatak punila u TPS matricu rezultirao je povećanjem toplinske stabilnosti samo za pšenični škrob. Smanjenje toplinske stabilnosti kod ostalih škrobova objašnjeno je prisutnošću organske tvari. [29]



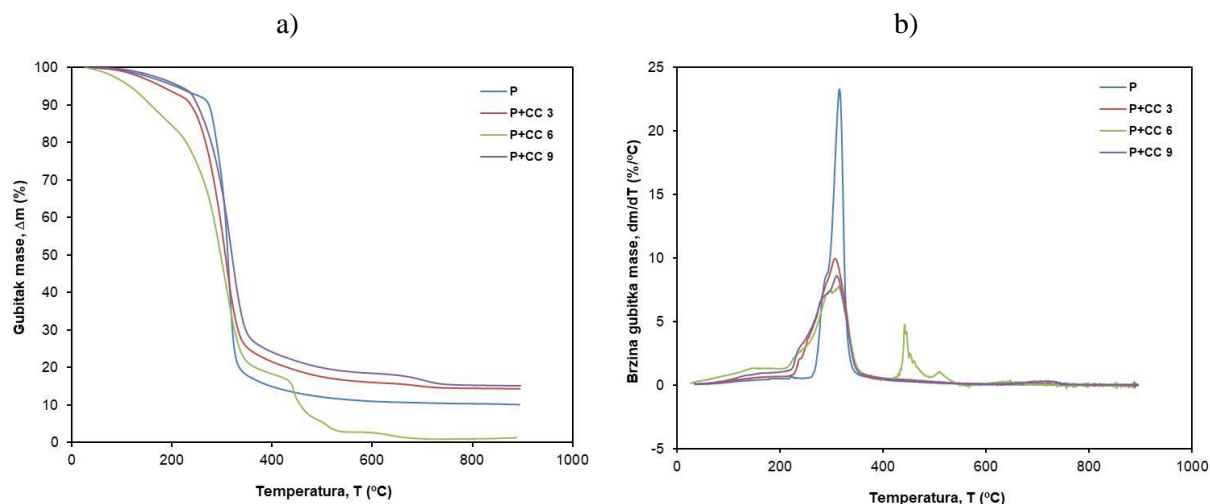
Slika 36. TG a) i DTG b) krivulje TPS C (kukuruz) i C+CC kompozita

Tablica 11. Vrijednosti dobivene TGA analizom TPS C (kukuruz) i C+CC kompozita

Kompozit	TG						DTG
	$T_{poč}/^{\circ}C$	$T_{kraj}/^{\circ}C$	$T_{5\%}/^{\circ}C$	$T_{50\%}/^{\circ}C$	$T_{90\%}/^{\circ}C$	$R / \%$	$T_{max}/^{\circ}C$
C	276,29	337,46	173,52	316,06	470,93	8,049	323,70
C + CC 3%	238,54	336,34	205,78	312,28	895,83	14,44	311,22
C + CC 6%	246,10	335,06	220,21	313,00	896,03	14,70	310,44
C + CC 9%	236,76	333,41	206,10	310,62	896,08	15,04	308,96

Vidljivo je da se kod C+CC TPS kompozita, slika 36, tablica 11, temperature početka razgradnje dodatkom punila pomiču prema nižim vrijednostima u odnosu na ishodni TPS C. Vrijednosti temperature kraja razgradnje ne mijenjaju se znatno.

Temperatura potrebna za razgradnju 5% i 50% mase uzorka pomiče se na više vrijednosti, dok se T_{50} pomiče na niže vrijednosti. T_{max} temperatura maksimalne brzine razgradnje pomiče se na niže temperature za oko 10 °C dodatkom CC punila. Ostatak nakon razgradnje predstavlja karbonizirani ostatak, a dodatkom punila ostatak nakon razgradnje ne povećava se u skladu s dodanom količinom punila nego je kod svih kompozita sličnih vrijednosti, oko 15% . Dobiveni rezultati ukazuju na sniženje toplinske stabilnosti TPS C dodatkom punila.



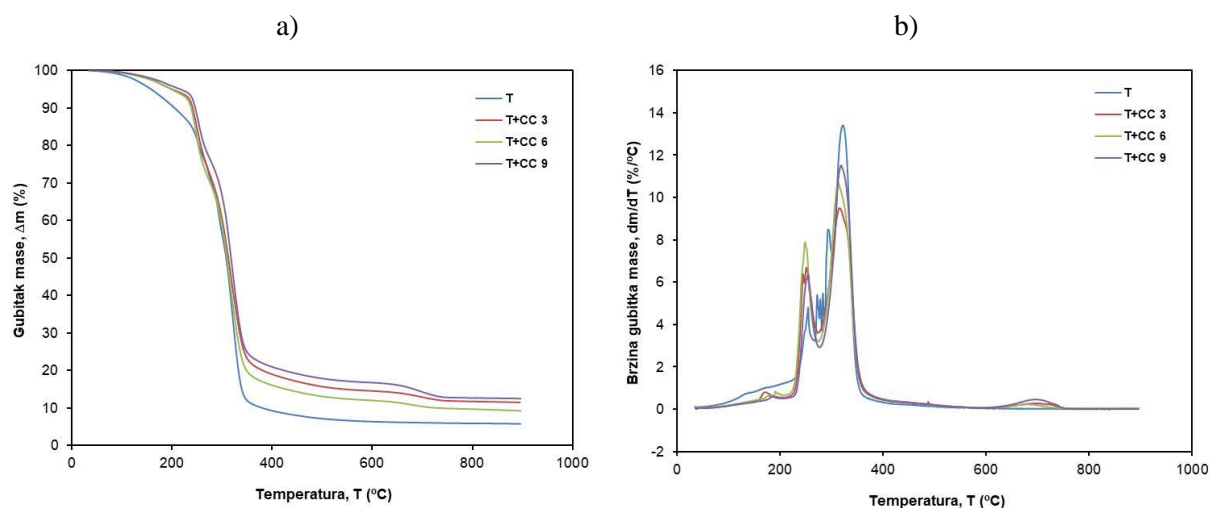
Slika 37. TG a) i DTG b) krivulje TPS P (krumpir) i P+CC kompozita

Tablica 12. Vrijednosti dobivene TGA analizom TPS P (krumpir) i P+CC kompozita

Kompozit	TG						DTG
	$T_{poč}/^{\circ}C$	$T_{kraj}/^{\circ}C$	$T_{5\%}/^{\circ}C$	$T_{50\%}/^{\circ}C$	$T_{90\%}/^{\circ}C$	$R / \%$	$T_{max}/^{\circ}C$
P	277,32	325,680	206,52	311,90	896,00	10,01	315,20
P + CC 3%	246,41	331,00	178,69	306,86	888,28	14,26	307,19
P + CC 6%	-	-	116,16	297,60	504,91	14,34	313,06
P + CC 9%	239,11	332,03	153,82	301,88	895,31	13,21	310,03

Kod P+CC TPS, slika 37, tablica 12 kompozita dodatkom punila temperature početka razgradnje pomiču prema nižim vrijednostima u odnosu na ishodni TPS P. Vrijednosti temperature kraja razgradnje ne mijenjaju se znatno.

Temperatura potrebna za razgradnju 5% i 50% mase uzorka pomiče se na niže vrijednosti. T_{max} razgradnje pomiče se na niže temperature za oko 5 °C dodatkom CC punila. Ostatak nakon razgradnje je visok i ne povećava se u skladu s dodanom količinom punila nego je kod svih kompozita sličnih vrijednosti, oko 15% . Dobiveni rezultati ukazuju na sniženje toplinske stabilnosti TPS P dodatkom punila.



Slika 38. TG a) i DTG b) krivulje TPS T (tapioka) i T+CC kompozita

Tablica 13. Vrijednosti dobivene TGA analizom TPS T (tapioka) i T+CC kompozita

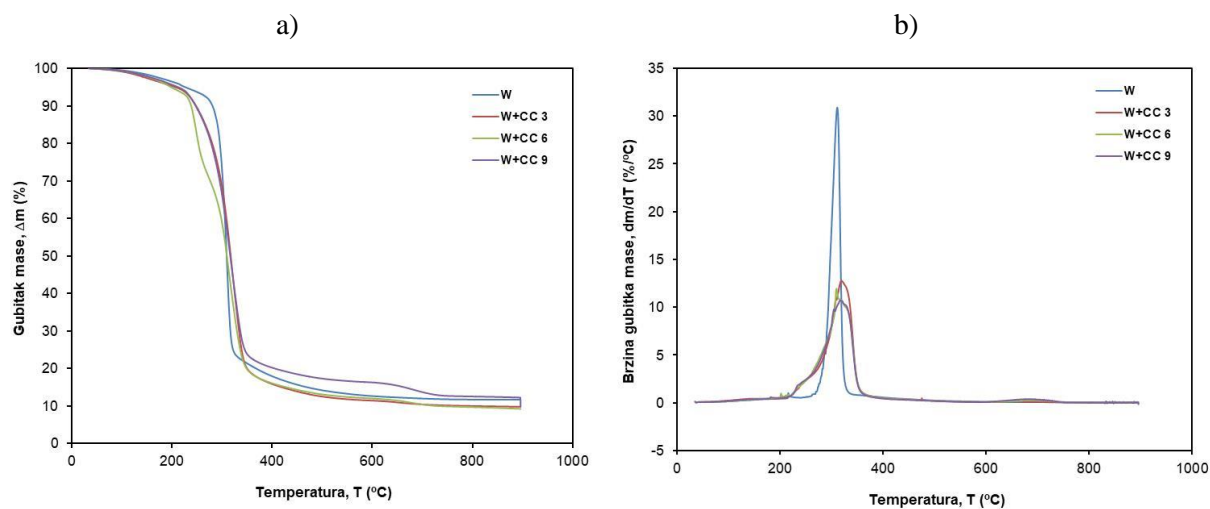
Kompozit	TG						DTG
	$T_{poč}/^{\circ}C$	$T_{kraj}/^{\circ}C$	$T_{5\%}/^{\circ}C$	$T_{50\%}/^{\circ}C$	$T_{90\%}/^{\circ}C$	$R / \%$	$T_{max}/^{\circ}C$
T	249,99	338,36	158,40	308,45	896,02	5,701	322,24
T + CC 3%	239,56	341,34	200,14	312,87	895,88	11,42	314,94
T + CC 6%	237,29	338,73	198,47	310,00	723,75	9,182	312,81
T + CC 9%	241,26	341,25	216,26	318,33	896,00	12,45	318,71

Kod T+CC TPS, slika 38, tablica 13 kompozita dodatkom punila temperature početka razgradnje i temperature kraja razgradnje ne mijenjaju znatno u odnosu na ishodni TPS T.

Temperatura potrebna za razgradnju 5% i 50% mase uzorka pomiče se na više temperature. T_{max} razgradnje pomiče se na niže temperature za oko 7 °C dodatkom CC punila. Ostatak nakon razgradnje je visok i ne povećava se u skladu s dodanom količinom punila nego je kod svih kompozita sličnih vrijednosti, oko 10% . Dobiveni rezultati ukazuju na neznatan utjecaj punila na toplinsku stabilnost TPS T.

Iz tablice 13. vidljivo je da se temperatura početka razgradnje dodatkom punila smanjuje u odnosu na uzorak bez punila što znači da se toplinska stabilnost smanjuje. Temperatura kraja razgradnje povećava se dodatkom punila. U oba slučaja temperature se drastično ne mijenjaju. Temperatura kod razgradnje 5% mase uzorka značajno raste dodatkom punila što znači da njegov dodatak znatno utječe na proces razgradnje. Kod razgradnje 50% mase uzorka također je zabilježen porast temperature. Prilikom razgradnje 90% mase uzorka najznačajniji pad temperature je kod uzorka sa 6% punila, dok se za 3 i 9% temperatura

gotovo ne mijenja. Ostatak nakon razgradnje raste dodatkom punila, dok se temperatura maksimalne brzine razgradnje smanjuje, ali ne značajno.



Slika 39. TG krivulje TPS W (pšenica) i W+CC kompozita

Tablica 14. Vrijednosti dobivene TGA analizom TPS W (pšenica) i W+CC kompozita

Kompozit	TG						DTG
	$T_{poč}/^{\circ}C$	$T_{kraj}/^{\circ}C$	$T_{5\%}/^{\circ}C$	$T_{50\%}/^{\circ}C$	$T_{90\%}/^{\circ}C$	$R / \%$	$T_{max}/^{\circ}C$
W	128,51	318,27	226,77	309,62	854,21	11,65	311,12
W + CC 3%	268,10	341,18	206,94	317,69	774,48	9,735	319,48
W + CC 6%	261,71	339,91	215,65	316,33	895,90	11,71	309,45
W + CC 9%	267,180	342,69	213,01	317,18	895,00	12,20	317,05

Kod W+CC TPS, slika 39, tablica 14 kompozita dodatkom punila temperature početka razgradnje i temperature kraja razgradnje pomiču se na više temperature u odnosu na ishodni TPS W.

Temperatura potrebna za razgradnju 5% i 50% mase uzorka pomiče se na niže dok se T_{50} pomiče na više temperature za oko 8°C. T_{max} razgradnje pomiče se na više temperature za oko 6 °C dodatkom CC punila. Ostatak nakon razgradnje je visok i ne povećava se u skladu s dodanom količinom punila nego je kod svih kompozita sličnih vrijednosti, oko 10% . Dobiveni rezultati ukazuju porast toplinske stabilnosti TPS W dodatkom punila.

Kod TPS polimera pšenice vidljiva je značajna promjena kod početka temperature razgradnje koja raste dodatkom punila što znači da se u ovom slučaju povećava toplinska stabilnost uzoraka. Veća toplinska stabilnost može biti rezultat jake interakcije između čestica punila i TPS matrice. [4] Temperatura kraja razgradnje također raste dodatkom punila.

Razgradnja se odvija u znatno širem temperaturnom području u usporedbi s ostalim TPS polimerima.

4.4 Rezultati toplinske vodljivosti

Poznavanje svojstava prijenosa topline u materijalima važno je u brojnim područjima primjene. Toplinska vodljivost materijala, jest sposobnost prijenosa toplinske energije u obliku topline. Toplinska vodljivost poznato je svojstvo te je poznato da su metali bolji vodiči topline od primjerice plastike. Toplinska vodljivost, λ , izražava se W/mK i predstavlja konstantu je materijala te ovisi o temperaturi.

Tablica 15. Vrijednosti toplinske vodljivosti i difuzivnosti ishodnih TPS i TPS+CC kompozita

Kompozit	Toplinska vodljivost / W/mK	Toplinska difuzivnost / mm²/s
C	0,2953	0,1169
C + CC 3	0,2838	0,1190
C + CC 6	0,3104	0,1237
C + CC 9	0,3077	0,1275
W	0,2881	0,1209
W + CC 3	0,2741	0,1127
W + CC 6	0,2978	0,1106
W + CC 9	0,3002	0,1130
P	0,3016	0,1312
P + CC 3	0,3028	0,1148
P + CC 6	0,2954	0,1057
P + CC 9	0,2844	0,1211
T	0,2104	0,2059
T+ CC 3	0,2586	0,1280
T + CC 6	0,2840	0,1249
T + CC 9	0,2978	0,1318

Toplinska difuzivnost, α , definira brzinu prijenosa topline kroz medij. Toplinska difuzivnost je toplinska vodljivost podijeljena s gustoćom i specifičnim toplinskim kapacitetom pri stalnom tlaku. Mjera je sposobnosti materijala da provodi toplinsku energiju u odnosu na sposobnost skladištenja toplinske energije. Velika difuzivnost znači brzi prijenos topline. Što

je veća toplinska difuzivnost, to je brži prijenos topline kroz taj materijal. Dakle, moguće je da materijali vrlo različitih toplinskih vodljivosti imaju vrlo slične toplinske difuzivnosti. U kompozitnim materijalima, kombinacija dvaju materijala s visokom toplinskom difuzivnošću može se proizvesti jedan s manjom ukupnom toplinskom difuzivnošću od svakog pojedinog materijala. [47]

Većina polimera su toplinski izolatori i imaju toplinsku vodljivost između 0,1 i 0,5 $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ što je posljedica njihovog amorfnog stanja. [48] Rezultati mjerenja toplinske vodljivosti i toplinske difuzivnosti pločica ishodnih TPS polimera C, P, T i W i TPS/CC kompozita prikazani su u tablici 15.

Iz rezultata za toplinsku vodljivost vidljivo je da se za TPS polimera može prema vodljivosti poredati od većih prema manjim vrijednostima: $P > C > W > T$. Dodatkom punila povećava se vodljivost C+CC, W+CC i T+CC kompozita dok se vodljivost P+CC kompozita smanjuje s porastom udjela punila. Razlog porasta toplinske vodljivost može biti u količini adsorbirane vode.

Toplinska difuzivnost raste s dodatkom punila kod C+CC kompozita dok se kod T+CC, W+CC i P+CC kompozita smanjuje s porastom količine punila.

4.5 Rezultati mehaničkih svojstava

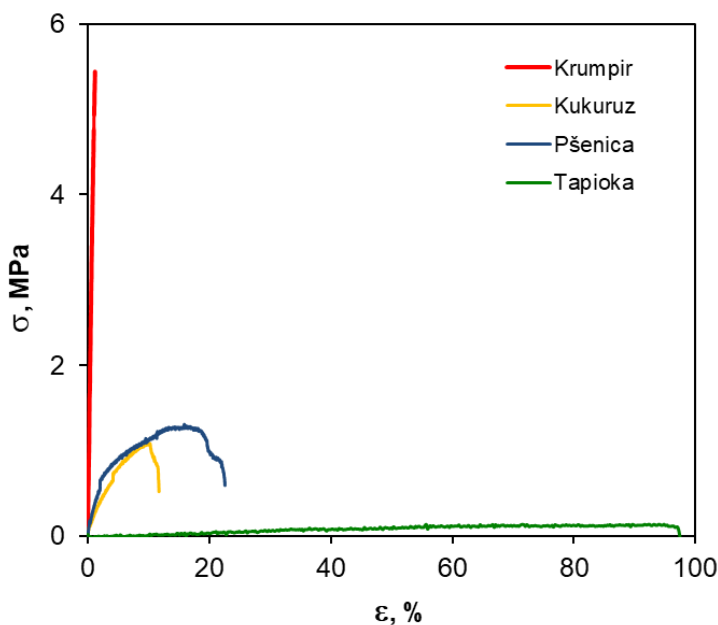
Mehanička svojstva važan su kriterij ocjene konačnih svojstava materijala.

Na slikama 40-44 prikazane su usporedne krivulje naprezanje-istezanje TPS C, P, T i W i TPS/CC kompozita s različitim udjelom punila. Iz dobivenih krivulja određene su vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istežanja, rasteznog modula, sekantnog modula i rada koje su prikazane u tablicama 45-48.

Na slici 40 prikazane su usporedne krivulje TPS kukuruza, krumpira, tapioke i pšenice, C, P, T i W. Rezultati ukazuju na male čvrstoće svih ispitivanih TPS filmova, koje se kreću od 0,5 do 5 MPa.

Krivulja naprezanje-istežanje TPS P polimera karakteristična je za polimer niske žilavosti, više čvrstoće i malog istežanja. Vrijednost rasteznog modula ukazuje na kruti polimer. TPS C polimer ima nisku čvrstoću (1,2 MPa) i nešto veće istežanje. Rezultati ukazuju na TPS polimer slabih mehaničkih svojstava. TPS W polimer također ima nisku čvrstoću (1,1 MPa) i istežanje oko 20%. TPS T polimer ima izrazito nisku čvrstoću (0,6 MPa) i visoku istežljivost (100%) i niski ratezni modul, što ukazuje na izrazito slab polimer.

Dobiveni rezultati su u dobrom slaganju s literaturnim podacima. [49] Mehanička svojstva TPS su uvjetovana vrstom biljke iz koje se škrob dobiva, preciznije uvjetovana su udjelom amiloze i amilopektina. Rastezna ispitivanja filmova TPSa pšenice, kukuruza, krumpira i pšenice pokazali su veću čvrstoću voskom bogatog škroba kukuruza (bogatog amilopektinom).

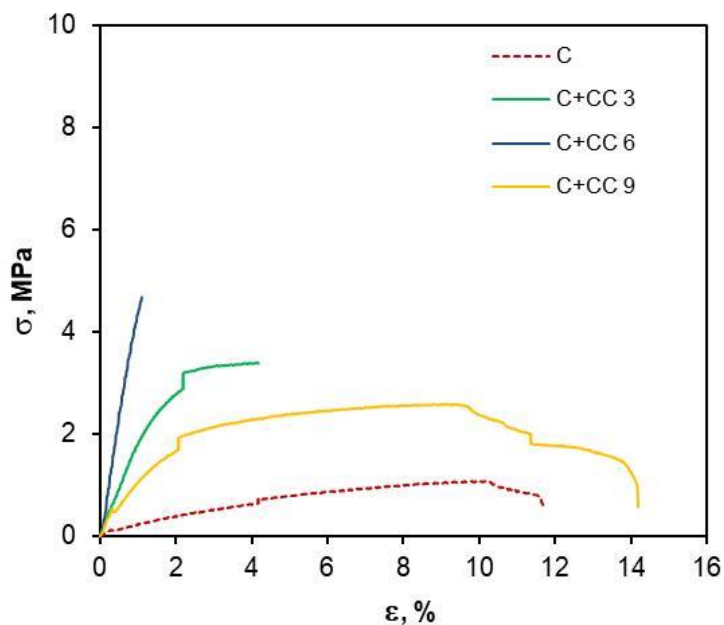


Slika 40. Usporedne krivulje naprezanje-istezanje TPS filmova pripremljenih od različitih vrsta škroba (C, W, T i P)

Rastezna ispitivanja filmova čiste amiloze i amilopektina razjasnila su ove nedoumice. Utvrđeno je da materijali s većim udjelom amilopektina imaju veću žilavost (veliko prekidno istežanje) dok materijali s većim udjelom amiloze pokazuju tipično ponašanje krutih materijala (nisko istežanje). [49]

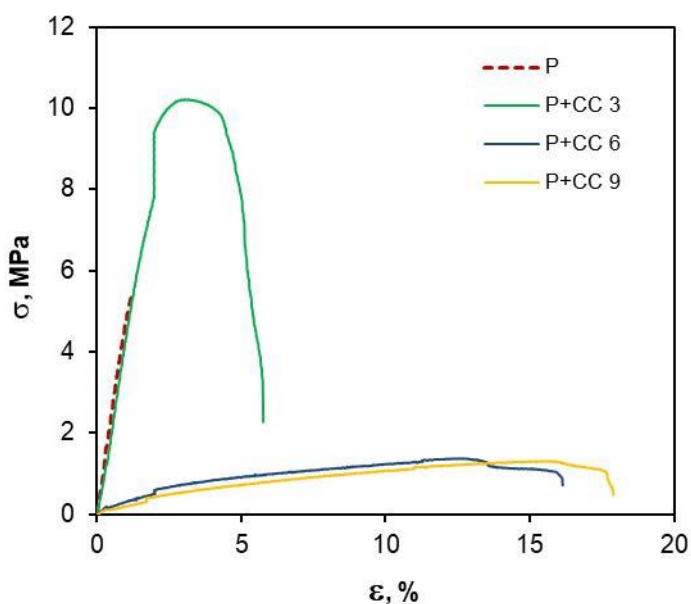
Na osnovi toga može se zaključiti da od istraživanih TPS polimera veći udio amiloze ima polimer TPS krumpira dok najmanji udio ima TPS polimer tapioke. Kukuruz i pšenica nalaze se između krtog i žilavog polimera.

Na slici 41. dane su usporedne krivulje C+CC kompozita. Dodatak 3% CC punila u TPS C matricu rezultira porastom čvrstoće uz porast istežanja. Daljnjim povećanjem udjela punila 6% i 9% raste vrijednost prekidne čvrstoće ali se istežanje smanjuje. Rezultati ukazuju na znatne interakcije TPS kukuruza i CC punila.



Slika 41. Usporedne krivulje naprezanje-istezanje TPS C (kukuruz) i C+CC kompozita

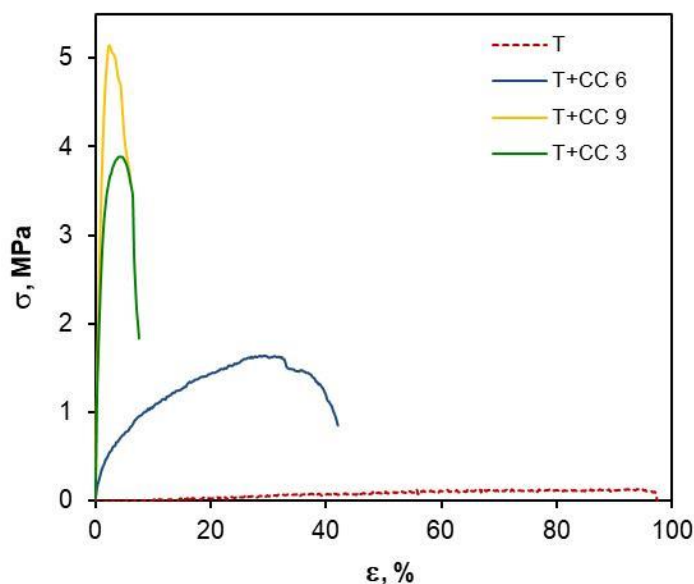
Na slici 42. dane su usporedne krivulje TPS P+CC kompozita. Dodatak 3% CC punila u TPS P matricu rezultira porastom čvrstoće uz porast istežanja. Daljnjim povećanjem udjela punila 6% i 9% smanjuje se vrijednost prekidne čvrstoće ali se istežanje znatno povećava. Rezultati ukazuju na znatne interakcije TPS pšenice i 3% CC punila.



Slika 42. Usporedne krivulje naprezanje-istezanje TPS P (krumpir) i P+CC kompozita

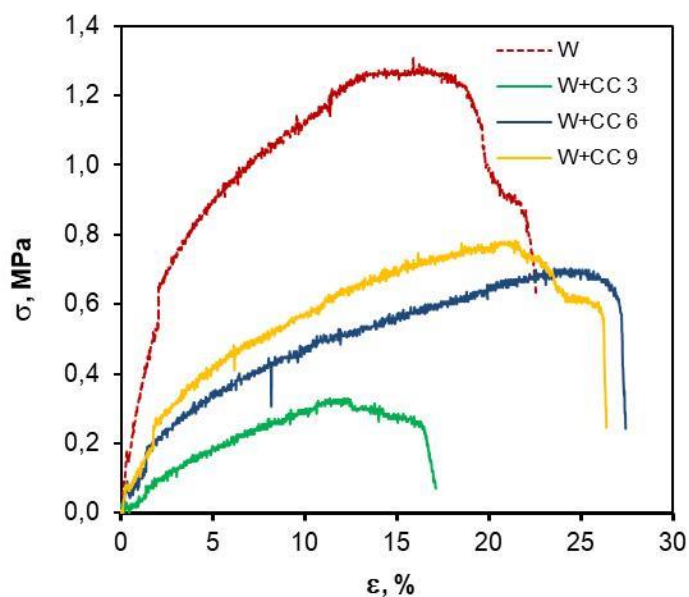
Na slici 43. dane su usporedne krivulje TPS T+CC kompozita. Dodatak 3% i 6% CC punila u TPS T matricu rezultira porastom čvrstoće uz znatno sniženje istežanja. Daljnjim

povećanjem udjela punila 9% postupno se smanjuje vrijednost prekidne čvrstoće uz porast prekidnog istezanja. Rezultati ukazuju na znatne interakcije TPS tapioke s 3, 6 i 9 % CC punila.



Slika 43. Usporedne krivulje naprezanje-istezanje TPS T (tapioka) i T+CC kompozita

Na slici 44. dane su usporedne krivulje TPS W+CC kompozita. Dodatak 3% , 6% i 9%CC punila u TPS W matricu rezultira sniženjem čvrstoće uz podjednako istezanje kao kod ishodne TPS W matrice. Rezultati ukazuju na slabe interakcije TPS tapioke s 3, 6 i 9 % CC punila.



Slika 44. Usporedne krivulje naprezanje-istezanje TPS W (pšenica) i W+CC kompozita

Usporedne krivulje za sve ishodne TPS polimere i njihove kompozite pokazuju značajne promjene što znači da dodatak punila u različitim omjerima utječe na mehanička svojstva pripremljenih kompozita.

Tablica 16. Vrijednosti značajki dobivene rasteznim ispitivanjem uzoraka TPS kukuruza C bez i s različitim udjelom CC punila

Kompozit	σ_M / MPa	ε_M / %	E / MPa	E_s / MPa	W/Nm
C	1,2±0,3	9,8±4,9	/	117,9±66,04	0,09±0,04
C+CC3	3,5±0,3	3,5±1,7	/	207,05±43,9	0,06±0,04
C+CC6	3,8±0,8	1,4±0,6	1,4±0,6	347,7±122,2	0,02±0,009
C+CC 9	2,3±0,2	8,3±1,9	134,1±37,4	63,8±9,4	0,1±0,02

Tablica 17. Vrijednosti značajki dobivene rasteznim ispitivanjem uzoraka TPS-a krumpira P bez i s različitim udjelom CC punila

Kompozit	σ_M / MPa	ε_M / %	E / MPa	E_s / MPa	W/Nm
P	5,13±0,9	0,97±0,2	509,58±31,3	118,9±237,7	0,02±0,01
P+CC3	9,1±0,6	4,3±0,8	464,0±90,8	427,6±70,7	0,2±0,05
P+CC6	1,37±0,2	12,75±1,6	42,22±9,5	28,76±3,3	0,07±0,02
P+CC9	1,03±0,5	13,40±2,9	48,4±15,5	27,1±7,2	0,07±0,03

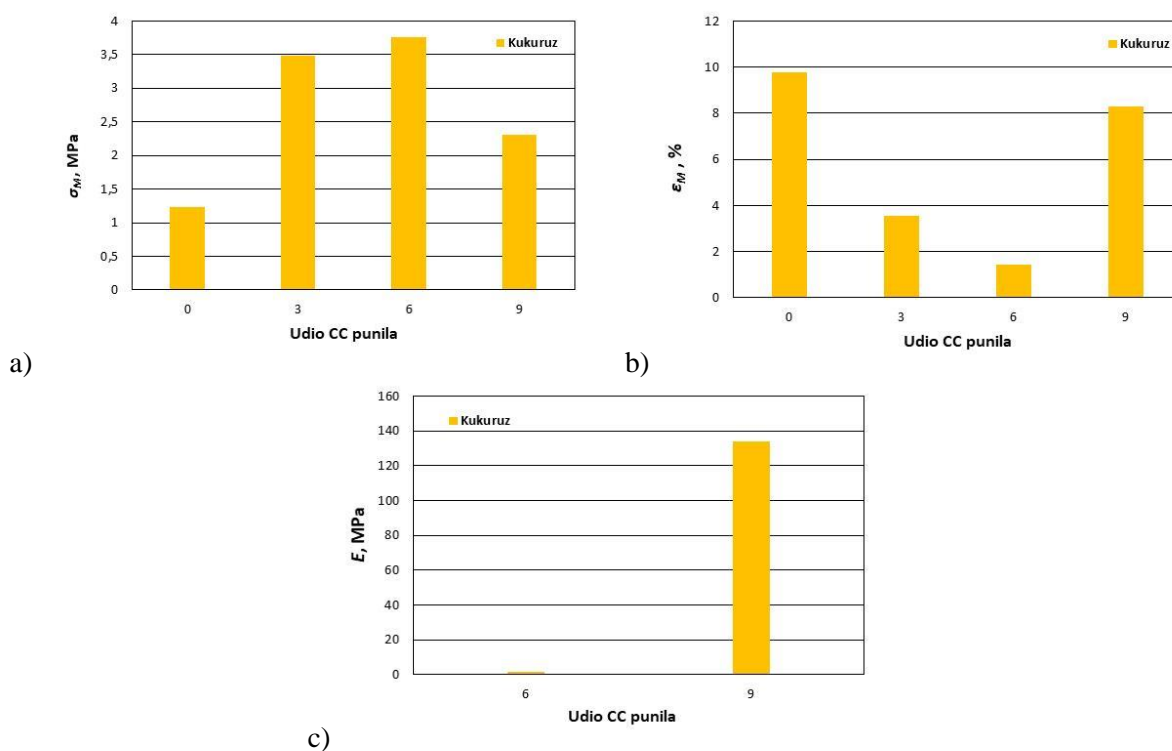
Tablica 18. Vrijednosti značajki dobivene rasteznim ispitivanjem uzoraka TPS-a tapioke T bez i s različitim udjelom CC punila

Kompozit	σ_M / MPa	ε_M / %	E / MPa	E_s / MPa	W/Nm
T	0,6±0,5	11,5±6,9	2,5±1,7	1,2±0,7	0,00±0,00
T+CC3	6,4±4,0	0,9±0,4	495,6±41,6	93,3±161,5	0,01±0,00
T+CC6	1,6±0,8	2,9±0,8	236,9±67,9	72,1±57,8	0,04±0,04
T+CC9	3,6±0,8	0,6±0,1	592,7±64,4	/	0,00±0,00

Tablica 19. Vrijednosti značajki dobivene rasteznim ispitivanjem uzoraka TPS-a pšenice W bez i s različitim udjelom CC punila

Kompozit	σ_M / MPa	ε_M / %	E / MPa	E_s / MPa	W/Nm
W	1,1±0,2	17,9±1,9	53,7±16,7	20,1±3,7	0,09±0,03
W+CC3	0,4±0,2	12,1±4,2	16,5±8,7	6,4±3,3	0,2±0,01
W+CC6	0,6±0,2	25,2±3,3	33,4±23,1	10,32±1,7	0,06±0,01
W+CC9	0,7±0,1	18,7±6,5	25,9±11,9	11,8±2,4	0,05±0,02

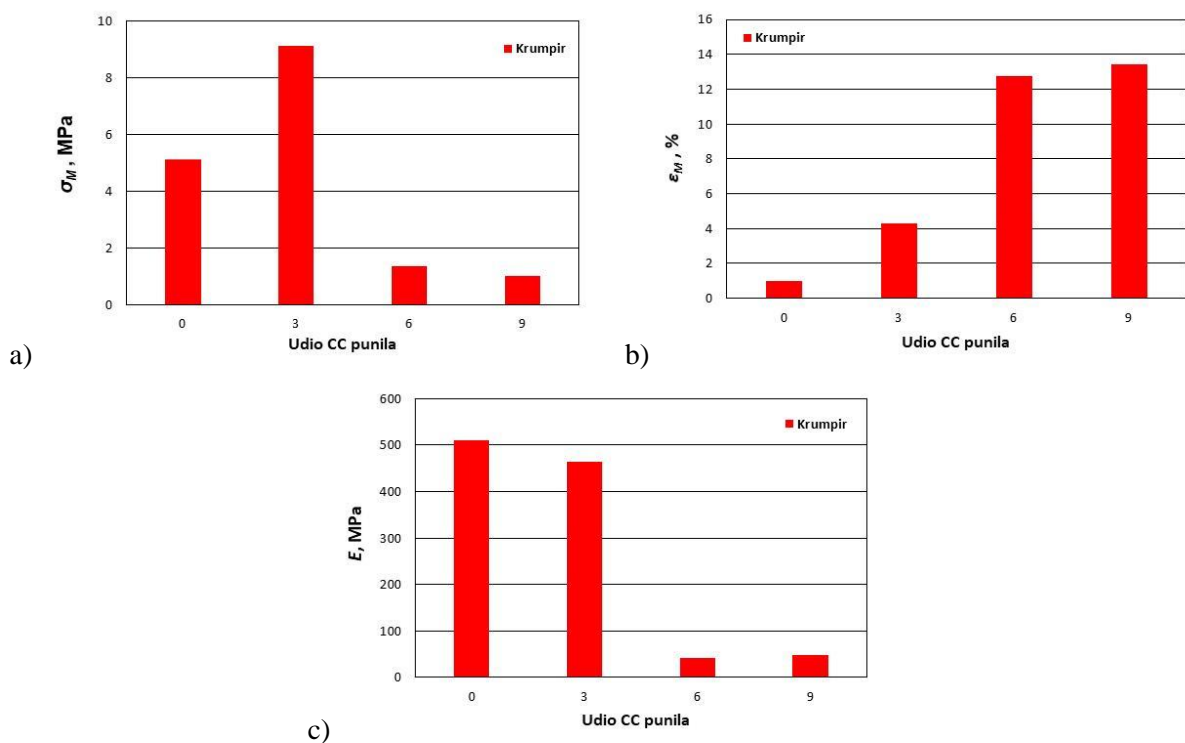
Na slikama 45 – 47 prikazane su ovisnosti prekidne čvrstoće, prekidnog istežanja i modula u ovisnosti o sastavu kompozita.



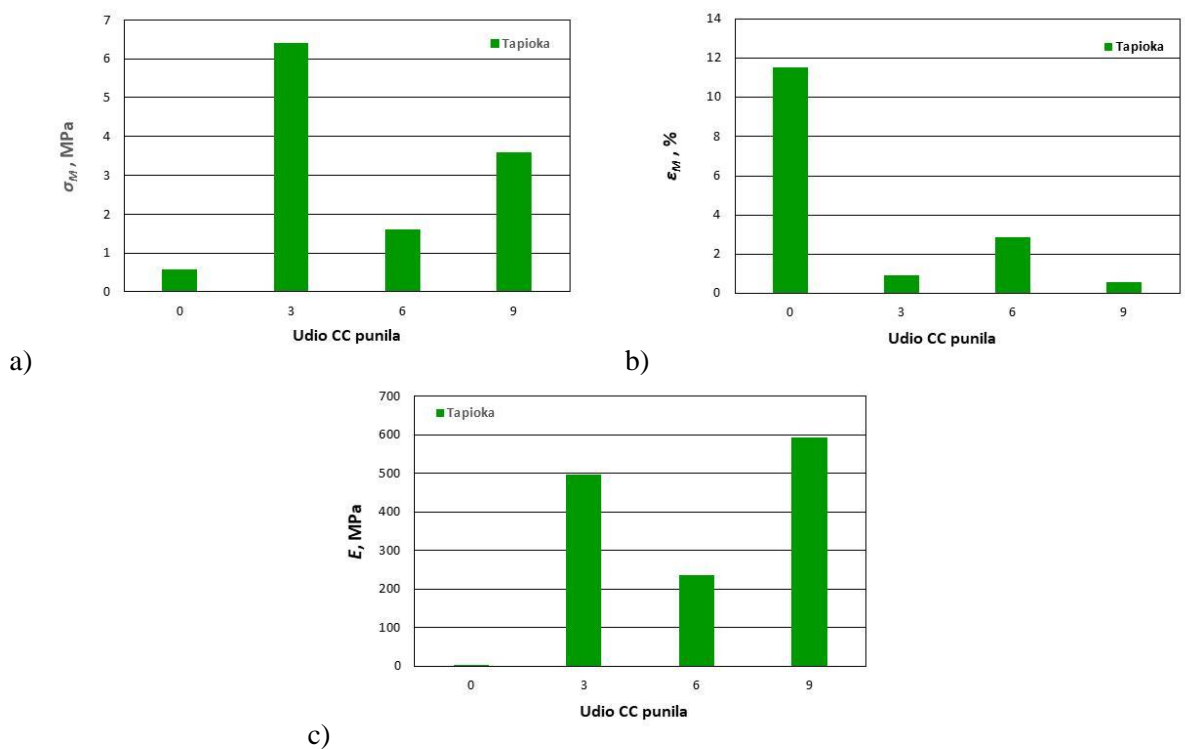
Slika 45. Ovisnost prekidne čvrstoće a) prekidnog istežanja b) i rasteznog modula c) TPS C (kukuruz) kompozita o udjelu punila CC

Prekidna čvrstoća uzoraka TPS kukuruza i tapioke povećava se dodatkom punila, slika 45 i 47. Veće vrijednosti mogu ukazivati na dobru raspodjelu punila i jake interakcije na međupovršini TPS/punilo. Nehomogena raspodjela punila i slabe interakcije na međupovršini TPS/punilo rezultiraju sniženjem prekidne čvrstoće što je vidljivo kod TPS-a pšenice i krumpira.[1] Uzorak TPS kukuruza s 6% punila ima najveću prekidnu čvrstoću u odnosu na ostale uzorke TPS različitih škrobova, slika 45-48. Rezultat ukazuje da su u kompozitu TPS kukuruz znatne interakcije (adhezija) na međupovršini C/CC.[1] Prekidna čvrstoća smanjuje se za uzorke TPS pšenice dodatkom punila. Pšenični škrob pokazuje tendenciju

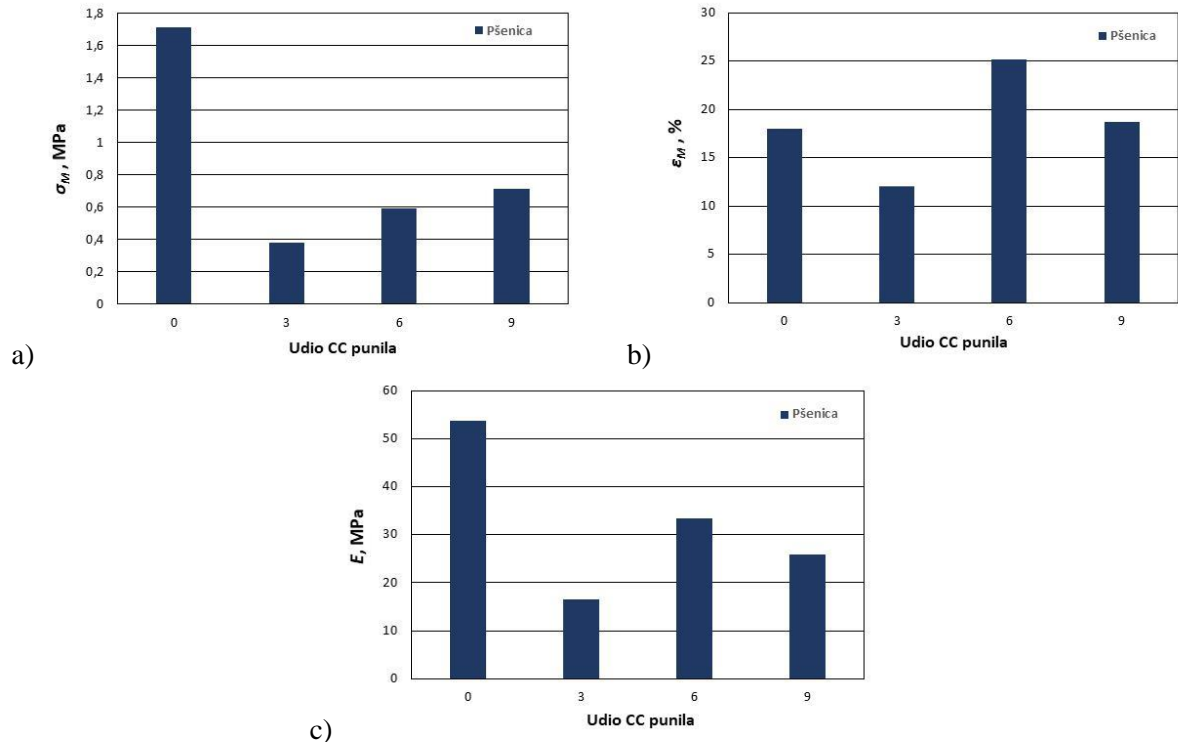
aglomeraciji što dovodi do praznina između matrice i punila koje u konačnici uzrokuju smanjenje prekidne čvrstoće.[1]



Slika 46. Ovisnost prekidne čvrstoće a) prekidnog istezanja b) i rasteznog modula c) TPS P (krumpir) kompozita o udjelu punila CC



Slika 47. Ovisnost prekidne čvrstoće a) prekidnog istezanja b) i rasteznog modula c) TPS T (tapioka) kompozita o udjelu punila CC



Slika 48. Ovisnost prekidne čvrstoće a) prekidnog istežanja b) i rasteznog modula c) TPS W (pšenica) kompozita o udjelu punila CC

Rastezni modul konstanta je materijala i govori o krutosti materijala. [1] Rastezni modul pokazuje značajan porast za uzorke TPS tapioke dodatkom punila što znači da T+CC kompoziti imaju veću krutost u odnosu na ishodni TPS T. Za uzorke TPS pšenice i krumpira vrijednosti rasteznog modula smanjuju se dodatkom punila što znači da su pripremljeni kompoziti manje kruti.

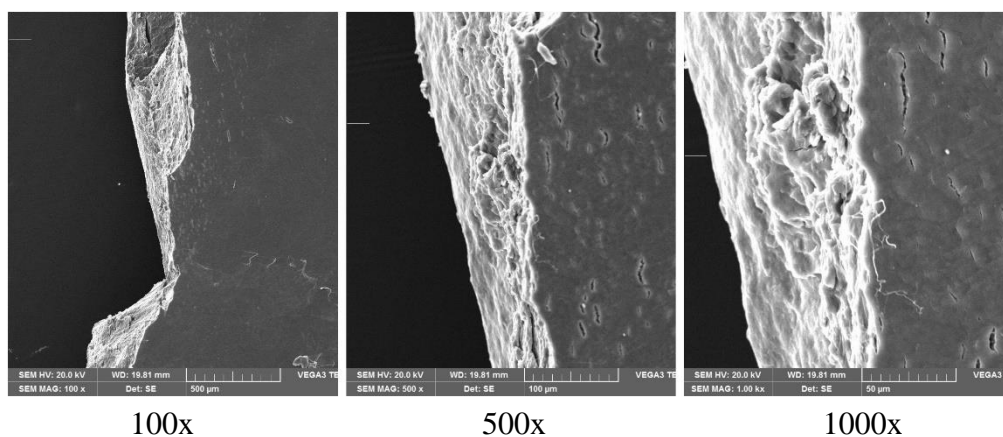
Prekidno istežanje povećava se za uzorke TPS-a pšenice i krumpira što ukazuje na povećanje rastezljivosti dodatkom punila dok se kod uzoraka TPS-a tapioke i kukuruza vrijednosti prekidnog istežanja smanjuju.

Vrijednosti rada za sve uzorke su jako niske što ukazuje na malu žilavost materijala.

4.1 Rezultati pretražne elektronske mikroskopije

Morfologija različitih TPS polimera C, P, T i W i TPS/CC kompozita istražena je tehnikom pretražne elektronske mikroskopije. Na filmovima nakon kidanja promatrani su površina i rub loma.

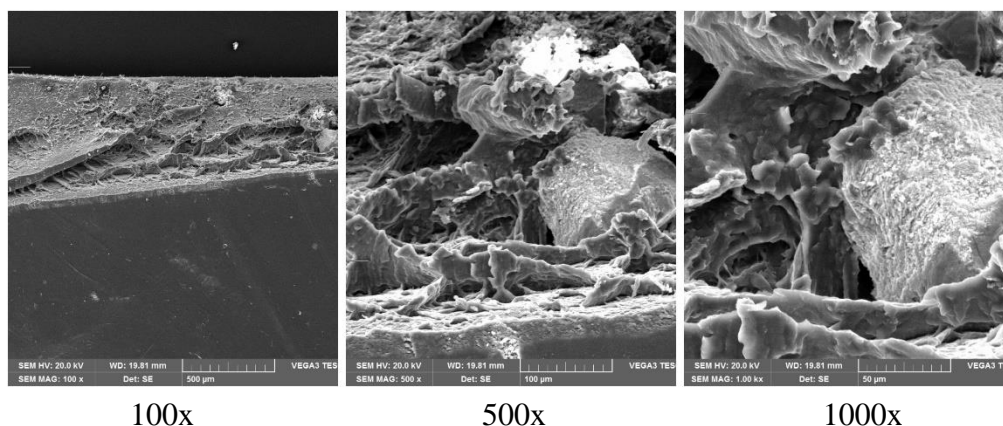
Na Slikama 49 - 50 prikazane su mikrografije filmova TPS polimera kukuruznog škroba i kompozita C+CC s 6% i 9% punila.



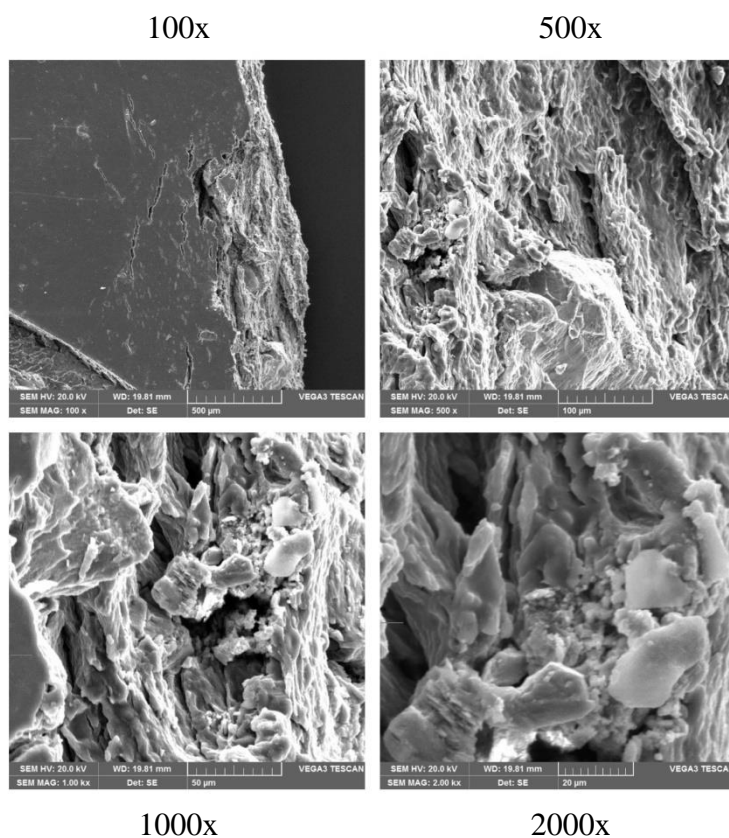
Slika 49. SEM mikrografije loma TPS C pri različitim povećanjima

Površina filma čistog kukuruznog TPS-a glaka je dok su na većim povećanjima vidljive mjestimično prisutne napukline nastale kao posljedica naprezanja, slika 49.

Dodatkom CC punila morfologija površine se ne mijenja znatno dok se na rubu loma uočavaju brojne nakupine i pojedinačne čestice punila kod kompozita C+CC 9, s većom količinom punila. S većom količinom punila (9%), slika 51, do popuštanja dolazi na međupovršini C+CC što se kod mehaničkih svojstava odrazilo sniženjem prekidne čvrstoće. U odnosu na čisti TPS C gdje je površina loma glatka na području loma C+CC 3 kompozita, slika 50, uočavaju se oštrije površine i tzv. krijeste koje su posljedica smičnog popuštanja matrice. Na rubu loma samo su mjestimično vidljive pojedinačne veće čestice punila.

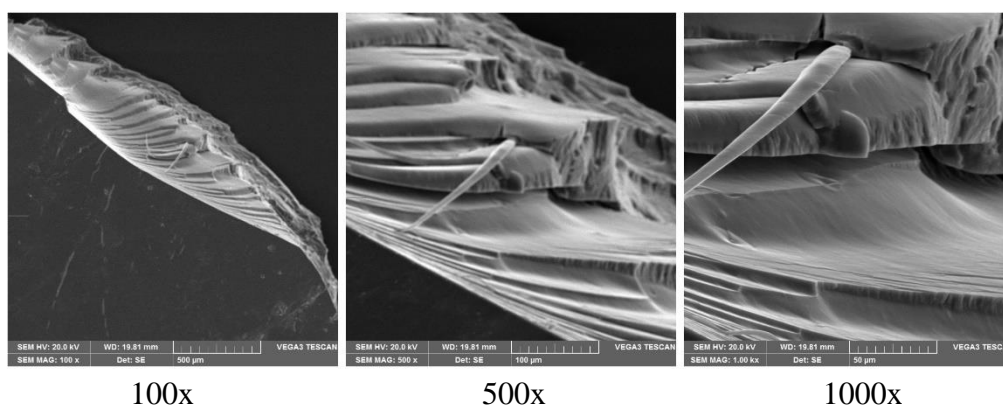


Slika 50. SEM mikrografije loma TPS kompozita C+CC 3 pri različitim povećanjima

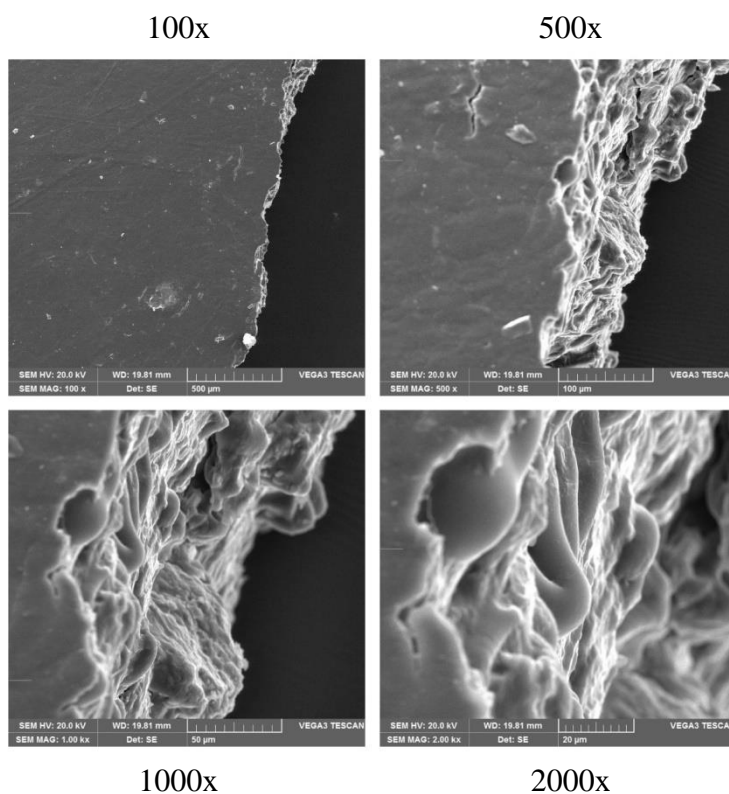


Slika 51. SEM mikrografije loma TPS kompozita C+CC 9 pri različitim povećanjima

Do popuštanja u kompozitu s manjom količinom punila dolazi u TPS matrici jer su interakcije dovoljno jake da se naprezanje s međupovršine prenese na matricu. Kod kompozita C+CC s manjom količinom punila (3 i 6%) međupovršina nije slabo mjesto u strukturi, što je ranije potvrđeno na osnovi mehaničkih ispitivanja. Kod kompozita C+CC s manjom količinom punila prekidna čvrstoća raste uz sniženje istezanja što je posljedica ojačanja polimerne matrice.



Slika 52. SEM mikrografije loma TPS P pri različitim povećanjima

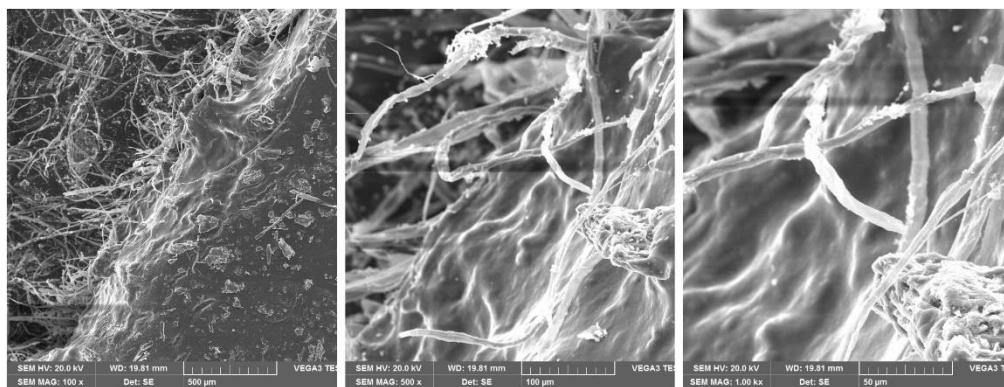


Slika 53. SEM mikrografije loma TPS kompozita P+CC 9 pri različitim povećanjima

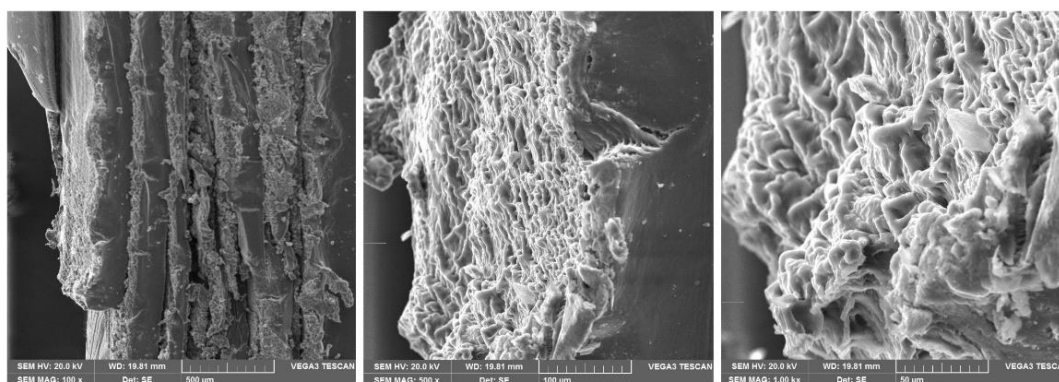
Na mikrografiji površine TPS P polimera, slika 52 vidljiva je izrazito glatka površina a na rubu loma uočavaju se ravne površine koje ukazuju na kruti lom polimerne matrice. Na rubu loma nema vidljivih granula škroba.

Dodatkom punila, površina filma ostaje glatka ali je nepravilnija. U odnosu na ishodni TPS P polimer na površini loma CC+P 9 kompozita vidljiva je hrapava površina bez vidljivih čestica punila na površini. Očito je da u ovom kompozitu međupovršina nije slabo mjesto u strukturi te do popuštanja dolazi u matrici. U literaturi [23] su dobiveni slični rezultati koje autori pripisuju boljoj adheziji punila i TPS zbog prisutnih organskim komponenti koje se nalaze u ljusci jaja.

Morfologija površine TPS T, tapioke znatno se razlikuje u odnosu ne prethodne TPS i kompozite TPS/CC. Na površini matrice TPS T vidljive su brojne granule neizreagiranoškroba. Na rubu loma vidljive su brojne niti TPS matrice i glatka nepravilna površina. U literaturi [23] se to objašnjava većim udjelom amiloze i elastičnim svojstvima. Utvrđeno je da je amiloza ključni čimbenik o kojem ovise reološka svojstva TPS-a.



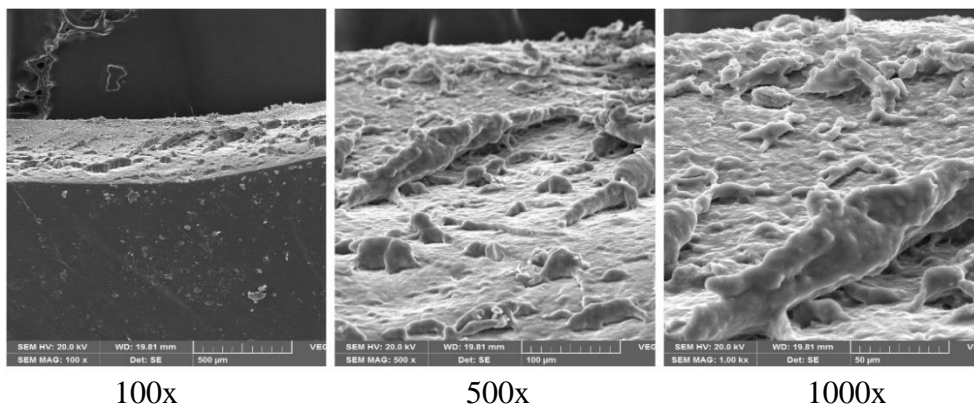
100x 500x 1000x
Slika 54. SEM mikrografije loma TPS T pri različitim povećanjima



100x 500x 1000x
Slika 55. SEM mikrografije loma TPS kompozita T+CC 3 pri različitim povećanjima

Dodatkom 3% punila morfologija se znatno mijenja te su na površini loma vidljive brojne krijeste koje su posljedica smičnog popuštanja matrice. Kod kompozita s manjom količinom punila T+CC 3, međupovršina nije slabo mjesto u strukturi.

Dodatak veće količine punila kod T+CC 9 kompozita, na rubu loma vidljiva je glatka i nepravilna površina bez vidljivih čestica na rubu loma. Na površini su ponovo vidljive granule neizreagiranoškroba, 56. Sniženje prekidnih karakteristika T+CC 9 kompozita u odnosu na T+CC 3 i T+CC 6 mogu se pripisati nehomogenoj strukturi zbog neizreagiranoškroba. Očito postoje znatne inetrakcije na međupovršini između CC i TPS tapioka.

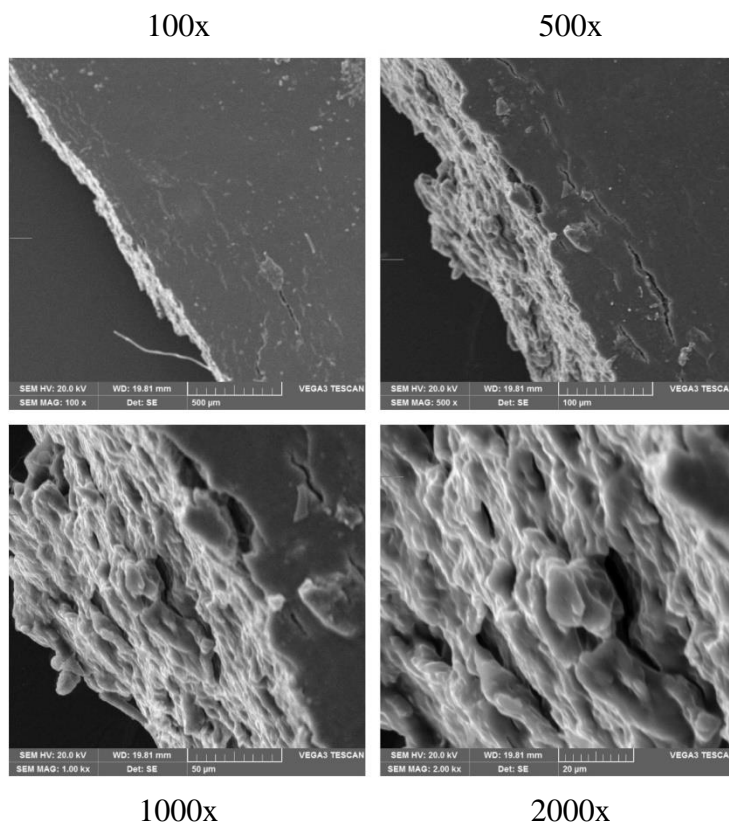


100x

500x

1000x

Slika 56. SEM mikrografije loma TPS kompozita T+CC 9 pri različitim povećanjima



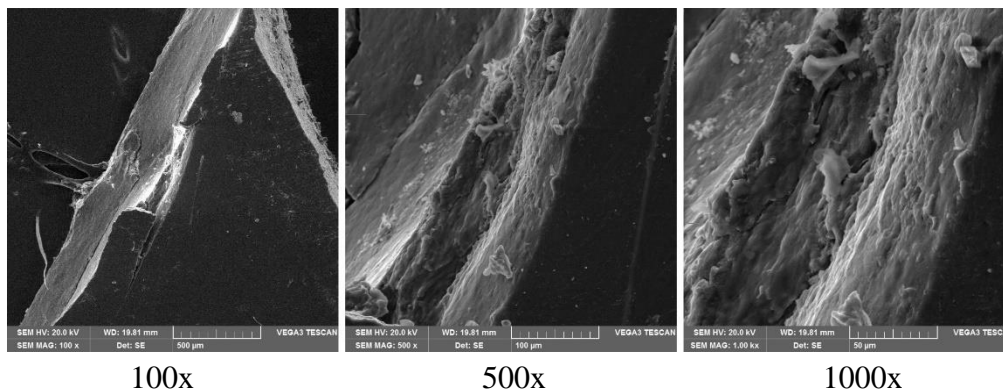
100x

500x

1000x

2000x

Slika 57. SEM mikrografije loma TPS W pri različitim povećanjima



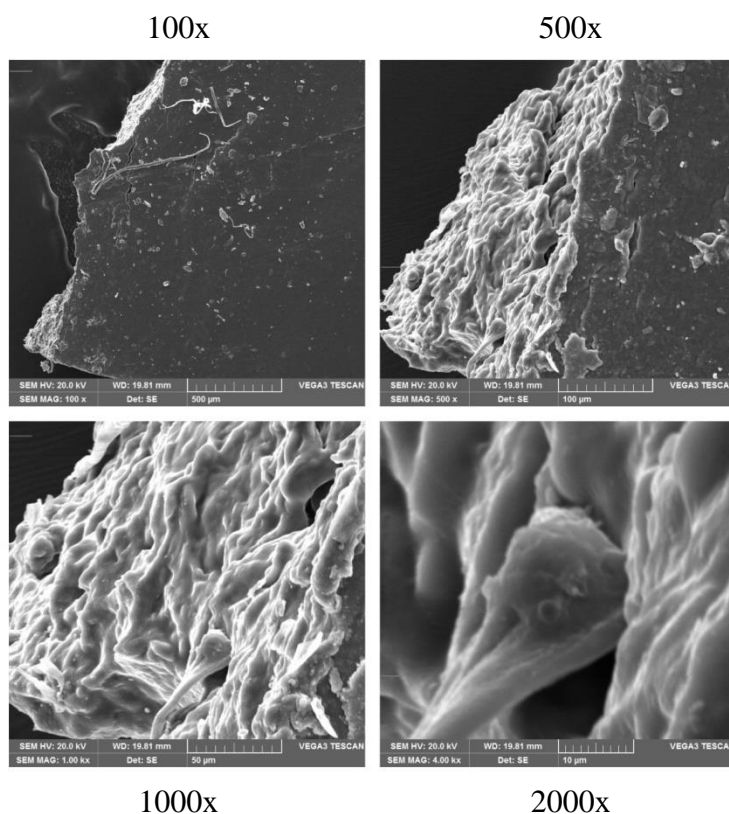
100x

500x

1000x

Slika 58. SEM mikrografije loma TPS kompozita W+CC 3 pri različitim povećanjima

Na slici 57 prikazana je površina i rub loma TPS pšenice.



Slika 59. SEM mikrografije loma TPS kompozita W+CC9 pri različitim povećanjima

Površina TPS W je glatka a na površini su vidljive neizreagirane granule škroba. Dodatkom punila, slika 58 i 59 na površini i na rubu loma vidljive su ogoljele čestice CC punila što ukazuje da je međupovršina slabo mjesto u strukturi i da su na međupovršini W/CC prisutne slabe interakcije. Snižanju mehaničkih svojstava znatno doprinosi i prisutnost granula škroba.

5 ZAKLJUČAK

- Karakteristike površine TPS polimera ovise o vrsti škroba iz kojeg se pripravlja
- Niska vrijednost kontaktnog kuta s vodom na pastili CC punila rezultat je boljeg vlaženja, jačih interakcija s vodom zbog hidrofilne prirode površine punila.
- Niža površinska energija i niža polarna komponenta TPS tapioke, T i pšenice, W rezultira i niskom vrijednosti indeksa polarnosti u odnosu na TPS kukuruza, C i krumpira, P.
- Dobiveni parametri adhezije ukazuju na bolja mehanička svojstva P/CC i C/CC kompozita biti bolja nego svojstva T/CC i W/CC kompozita.
- Rezultati DSC analize ukazuju na amorfnu strukturu pripremljenih TPS filmova.
- Dodatak punila u TPS maticu rezultira sniženjem toplinske stabilnosti za C/CC, P/CC i T/CC kompozite i porast za W/CC kompozite.
- Rastezna ispitivanja ukazuju na veću čvrstoću TPS-C polimera.
- Uzorcima TPS P i TPS W dodatkom punila znatno se povećava rastezljivost, dok se uzorcima TPS C i TPS T rastezljivost smanjuje što ukazuje na znatne interakcije na međupovršini TPS-a i punila.
- TPS polimeri C, P, T i W imaju loša mehanička svojstva što ograničava njihovu primjenu.
- Dodatak punila nije znatno doprinio poboljšanju mehaničkih svojstava.

6 LITERATURA

- [1] Beg, M.D.H., Kormin, S.B., Bijarimi, M., Zaman, H.U.; Effects of different starch types on the physicochemical and morphological properties of low density polyethylene composites; *J Polym Eng* **35** (2015) 793–804
- [2] Ocelić Bulatović, V., Mandić, L., Turković, A., Kučić Grgić, D., Jozinović, A., Zovko, R., Govorčin Bajsić, E.; Environmentally Friendly Packaging Materials Based on Thermoplastic Starch; *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **33** (2019) 347–361
- [3] Oliveira, C.F.P., Fidalgo, N.N., Sanches Valera, T.; Thermoplastic starch: The preparation method; *ANTEC, Conference Proceedings. 1* (2014) 431-434
- [4] Ren, J., Dang, K.M., Pollet, E., Avérous L.; Preparation and Characterization of Thermoplastic Potato Starch/Halloysite Nano-Biocomposites: Effect of Plasticizer Nature and Nanoclay Content; *Polymers*; **10** (2018) 808
- [5] Jiang, T., Duan, Q., Zhu, J., Liu, H., Yu, L.; Starch-based Biodegradable Materials: Challenges and Opportunities; *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* **3** (2020) 8-18
- [6] Chen, J., Wang, X., Long, Z., Wang, S., Zhang, J., Wang, L.; Preparation and performance of thermoplastic starch and microcrystalline cellulose for packaging composites: Extrusion and hot pressing; *International Journal of Biological Macromolecules* **165** (2020) 2295-2302
- [7] Leja, K., Lewandowicz, G.; Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review; *Polish J. of Environ. Stud* **19** (2010) 255-266
- [8] Basiak, E., Lenart, A., Debeaufort, F.; How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films; *Polymers*; **10** (2010) 412
- [9] Mitrus, M., Mooecicki, L.; Physical properties of thermoplastic starches; *Int. Agrophysics* **23** (2009) 305-308
- [10] Khan, B., Niazi, M.B.K., Samin, G., Jahan, Z.; Thermoplastic starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material-A Review; *Journal of Food Process Engineering* **40** (2017) 12447
- [11] Nevoralová, M., Koutný, M., Ujčič, A., Horák, P., Kredatusová, J., Šerá, J., Růžek, Lj., Růžková, M., Krejčíková, S., Šlouf, M., Kruliš, Z.; Controlled biodegradability of functionalized thermoplastic starch based materials; *Polymer Degradation and Stability* **170** (2019) 108995

- [12] Xie, F., Luckman, P., Milne, J., McDonald, L., Young, C. Tu, C.Y., Di Pasquale, T., Faveere, R., Halley, P.J.; Thermoplastic Starch: Current Development and Future Trends; *J. Renew. Mater.*, **2** (2014) 95-106
- [13] Zhang, Y., Rempel, C., Liu, Q.; Thermoplastic Starch Processing and Characteristics—A Review; *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **54** (2014) 1353-1370
- [14] McDonagh, P.; Natural food additives, ingredients and flavourings; Woodhead Publishing; Sawstone; 2012.; str. 162-174
- [15] Cornejo-Ramírez, Y.I., Martínez-Cruz, O., Del Toro-Sánchez, C.L., Wong-Corral, F.J., Borboa-Flores, J., Cinco-Moroyoqui, F.J.; The structural characteristics of starches and their functional properties; *CyTA - Journal of Food*, **16** (2018) 1003-1017
- [16] Jumaidin, R., Zainel, S.N.M., Sapuan, S.M.; Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and other Bio-Based Polymers; Elsevier; Nizozemska; 2020., str. 11-19
- [17] Nafchi, A.M., Moradpour, M., Saeidi, M., Alias, A.K.; Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects; *Starch – Starke*; **65** (2013) 61–72
- [18] Wandrey, C., Bartkowiak, A., Harding, S.E.; Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing; Springer; Berlin 2010.; str. 31-101
- [19] Khalid Bashir, K., Aggarwal, M.; Physicochemical, structural and functional properties of native and irradiated starch: a review; *J Food Sci Technol* **56** (2019) 513-523
- [20] Pérez-Pacheco, E., Canto-Pinto, J. C., Moo-Huchin, V.M., Estrada-Mota, I. A., Estrada-León, R. J., Chel-Guerrero, L.; Composites from Renewable and Sustainable Materials; IntechOpen; Brazil (2016) 85-105
- [21] Schmiele, M., Marques Sampaio, U., Pedrosa Silva Clerici, M.T.; Starches for Food Application: Chemical, Technological and Health Properties; Academic Press; Cambridge; 2019., 1-22
- [22] Yazid, N.S.M., Abdullah, N., Muhammad, N., Matias-Peralta, H.M.; Application of Starch and Starch-Based Products in Food Industry; *Journal of Science and Technology* **10** (2018) 144-174
- [23] Bootklad, M., Kaewtatip, K.; Biodegradation of thermoplastic starch/eggshell powder composites; *Carbohydrate Polymers* **97** (2013) 315– 320
- [24] Altayan, M.M., Al Darouich, T., Karabet, F.; Thermoplastic starch from corn and wheat: a comparative study based on amylose content; *Polymer Bulletin* **78** (2021) 3131–3147

- [25] de Graaf, R.A., Karman, A.P., Janssen, L.P.B.M.; Material Properties and Glass Transition Temperatures of Different Thermoplastic Starches After Extrusion Processing; *Starch-Stärke* **55** (2003) 80–86
- [26] Zhang, Y., Rempel, C.; Retrogradation and Antiplasticization of Thermoplastic Starch; *Thermoplastic Elastomers*, 2014., 117-132
- [27] Gutiérrez, T.J., Ollier, R., Alvarez, V.A.; *Functional Biopolymers*; Springer; Berlin; 2018., str. 131-158
- [28] Zhang, Y., Rempel, C., McLaren, D.; *Innovations in Food Packaging*; 2nd ed.; Elsevier; Nizozemska; 2014., str. 391-412
- [29] Ji, M., Li, F., Li, J., Li, J., Zhang, C., Sun, K., Guo, Z.; Enhanced mechanical properties, water resistance, thermal stability, and biodegradation of the starch-sisal fibre composites with various fillers; *Materials and Design* **198** (2021) 109373
- [30] Prof. dr. sc. Ašperger, D., *Terminčke metode analize, Instrumentalna analitička kemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.*
- [31] Kodre K.V., Attarde S.R., Yendhe P.R., Patil R.Y., Barge V.U.; Differential Scanning Calorimetry: A Review; *Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis* **3** (2014) 11-22
- [32] Stark, W., Bohmeyer, W.; *Non-Destructive Evaluation (NDE) of Polymer Matrix Composites*; Woodhead Publishing; Sawston; 2013., str. 136-181
- [33] Gabbott, P.; *Principles and Applications of Thermal Analysis*; Blackwell Publishing Ltd; Hoboken; 2008.; str. 87-118
- [34] <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-12-introduction-thermogravimetric-analysis-tga/> pristup 15.5. 2021
- [35] Inkson, B.J.; *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*; Woodhead Publishing; Sawston; 2016., str. 17-43
- [36] https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html pristup 10.5.2021
- [37] Kovačić, T.; *Struktura i svojstva polimera, Interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split; 2010.; str. 117-136*
- [38] Aguilar-Vega, M.; *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*; John Wiley & Sons, Inc.; Hoboken; 2013.; str. 425-434

- [39] Gray, G.T., Maudlin, P.J., Hull, L.M., Zuo, Q.Z., and Chen, S.R.; Predicting material strength, damage, and fracture The synergy between experiment and modeling; Los Alamos Science **29** (2005) 80-93
- [40] Park, S.J., Seo, M.K.; Interface Science and Composites; Elsevier; Nizozemska; 2011., str. 147-252
- [41] Rudawska, A.; Surface Treatment in Bonding Technology; Elsevier; Nizozemska; 2019., str. 87-128
- [42] Gindl, M., Sinn, G., Gindl, W., Reiterer, A., Tschegg, S., A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **181** (2001) 279–287
- [43] https://nptel.ac.in/content/storage2/courses/112108150/pdf/Web_Pages/WEBP_M15.pdf pristup 11.6.2021
- [44] Żołek-Tryznowska, Z. i Kałuż, A.; The Influence of Starch Origin on the Properties of Starch Films:Packaging Performance *Materials* 14 (1146) (2021) 1-10.
- [45] K. L. Mittal: Interfacial chemistry and adhesion: recent developments and prospects, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1295-1305.
- [46] Terrie C., Dobircau L., Gopalakrishnan P., Galandon A., Saiah R., Gattin R., Leblanc N., Saiter J-M., Biodegradable Materials from Agro-Based By-Products, *Macromol. Symp.*, 290 (2010) 132-136.
- [47] Salazar A., On thermal diffusivity *Eur. J. Phys.* 24, 2003, str. 351–358
- [48] <https://matmatch.com/learn/property/what-is-thermal-diffusivity> pristup 5.9.2021.
- [49] Saiah, R., Gattin, R. i Sreekumar, P.A. Properties and Biodegradation Nature of Thermoplastic Starch, *Ch 4* (2012) 57-78.

7 ŽIVOTOPIS

Ivona Matančević [REDACTED] Nakon završene Osnovne škole Zrinski u Nuštru, upisuje Opću gimnaziju Matije Antuna Reljkovića u Vinkovcima. Godine 2016. upisuje preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija. Nakon završenog preddiplomskog studija, 2019. Godine upisuje diplomski studij Primijenjene kemije, modul Specifični materijali I napredne tehnologije. Stručnu praksu odradila je 2018. godine na Institutu Ruđera Boškovića na Zavodu za organsku kemiju i biokemiju.