

# Utjecaj limunske kiseline na svojstva TPS/PLA mješavina

---

**Ružić, Mark**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*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:149:984114>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-22**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

MARK RUŽIĆ

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

MARK RUŽIĆ

**UTJECAJ LIMUNSKKE KISELINE NA SVOJSTVA TPS/PLA  
MJEŠAVINA**

DIPLOMSKI RAD

Mentorica rada: doc. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović

Komentorica rada: prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. Dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

doc. Dr. sc. Iva Movre Šapić

Zagreb, *srpanj* 2023.

**ZAHVALA**

*Svim srcem zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc Vesni Ocelić Bulatović na iznimnoj podršci pri izradi ovog diplomskog rada, kao i na uloženom trudu i strpljenju u ispravljanju svih mojih grešaka koje su se dogodile prilikom izrade ovoga rada.*

*Zahvaljujem i asistentici Marini Krejča Curkovečki na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela ovog rada.*

*Zahvaljujem se roditeljima na podršci kroz ovaj sedmogodišnji studij, bilo usmenoj, bilo financijskoj.*

*Zahvaljujem se kolegi i velikom prijatelju Damjanu Petrinu uz kojeg sam radio ovaj diplomski rad i koji je bio moja velika podrška kroz diplomski studij.*

*Zahvaljujem se i ostalim kolegama i velikim prijateljima koji su me mi bili podrška kroz preddiplomski studij te koji su me odgojili u bolju osobu i budućeg inženjera te bez njih smatram da ovaj karijerni uspjeh ne bi bio moguć niti ostvariv.*

*Od srca svima veliko hvala!*

## SADRŽAJ

<b>1</b>	<b>UVOD</b> .....	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>3</b>
2.1	Kružno gospodarstvo.....	3
2.2	Bioplastika.....	4
2.3	Polilaktid .....	6
2.4	Termoplastični škrob .....	9
2.5	Limunska kiselina.....	10
2.6	Polimerne mješavine .....	12
2.7	Tehnike karakterizacije .....	14
2.7.1	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom uz prigušenu totalnu refleksiju (FTIR-ATR).....	14
2.7.2	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	16
2.7.3	Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC) .....	16
2.7.4	Rastezno ispitivanje .....	17
2.7.5	Apsorpcija vode .....	18
<b>3</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>20</b>
3.1	Materijali .....	20
3.2	Priprema termoplastičnog škroba .....	20
3.3	Priprema uzoraka.....	21
3.4	Karakterizacija materijala.....	23
3.4.1	FTIR analiza.....	23
3.4.2	SEM analiza .....	24
3.4.3	DSC analiza.....	26
3.4.4	Rastezno ispitivanje .....	26
3.4.5	Apsorpcija vode .....	28
<b>4</b>	<b>REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>29</b>
4.1	Rezultati FTIR analize.....	29
4.2	Rezultati SEM analize .....	33
4.3	Rezultati DSC analize.....	43
4.4	Rezultati rasteznih svojstava .....	49
4.5	Rezultati apsorpcije vode .....	54
<b>5</b>	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	<b>60</b>
<b>6</b>	<b>POPIS KRATICA</b> .....	<b>61</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>62</b>

## SAŽETAK

U težnji za smanjenjem akumulacije sintetske plastike u okolišu, sve se više istražuju i razvijaju novi materijali koji će, nakon što završe u okolišu, biti potpuno razgradljivi. Stoga su u ovom radu pripravljene biorazgradive mješavine termoplastičnog škroba (TPS) i polilaktida (PLA). TPS/PLA polimerne mješavine različitog sastava pojedine komponente, bez i s dodatkom limunske kiseline (LK) pripravljene su umješavanjem u Brabender miješalici. TPS je priređen plastifikacijom krumpirovog škroba s udjelom od 40 mas. % glicerola u jednopužnom ekstruderu. Udio limunske kiseline bio je 5 i 10 mas. %. Istražen je utjecaj limunske kiseline na toplinska, mehanička, barijerna svojstva kao i uvid u morfološku strukturu TPS/PLA polimernih mješavina. Struktura polimera i mješavina, te esterifikacija limunskom kiselinom potvrđena je kombiniranom tehnikom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama i prigušene totalne refleksije, FTIR-ATR spektroskopijom. Uvid u morfološku strukturu istražen je primjenom elektronske pretražne mikroskopije (SEM), toplinska svojstva i stupanj kristalnosti TPS/PLA mješavina primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i toplinska stabilnost termogravimetrijskom analizom (TGA) te kao pokazatelj barijernih svojstava ispitana je apsorpcija vode. Mehanička svojstva mješavina određena su rasteznom ispitivanjem. Na SEM mikrografijama TPS/PLA mješavina vidljiva je slaba adhezija između TPS i PLA, dok dodatkom limunske kiseline dolazi do poboljšanja adhezije što utječe na bolju homogenosti, odnosno međusobnu mješljivost TPS/PLA mješavina. DSC analizom potvrđeno je djelovanje limunske kiseline kao mogućeg kompatibilizatora. Također, veći udio TPS-a u TPS/PLA mješavinama utječe na povećanje stupnja kristalnosti PLA. Dodatkom limunske kiseline od 5 mas. % u TPS/PLA mješavine, vidljivo je poboljšanje mehaničkih svojstava, te smanjenje vrijednosti apsorpcije vode. Na osnovu svih provedenih ispitivanja, TPS/PLA 50/50 polimerna mješavina s 5 mas.% limunske kiseline izdvojila se kao dobar kandidat za daljnja istraživanja kao obećavajući materijal.

**Ključne riječi:** krumpirov škrob, termoplastični škrob, polilaktid, biorazgradivi materijali

## **SUMMARY**

In an effort to reduce the accumulation of synthetic plastics in the environment, new materials are increasingly being researched and developed that, once they end up in the environment, will be completely degradable. Therefore, biodegradable mixtures of thermoplastic starch (TPS) and polylactide (PLA) were prepared in this work. TPS/PLA polymer mixtures with different compositions of individual components, without and with the addition of citric acid (LK) were prepared by mixing in a Brabender mixer. TPS was prepared by plasticizing potato starch with a proportion of 40 wt. % of glycerol in a single-screw extruder. The proportion of citric acid was 5 and 10 wt. %. The influence of citric acid on thermal, mechanical, and barrier properties was investigated, as well as an insight into the morphological structure of TPS/PLA polymer mixtures. The structure of polymers and mixtures, as well as esterification with citric acid, was confirmed by the combined technique of infrared spectroscopy with Fourier transforms and attenuated total reflection, FTIR-ATR spectroscopy. Insight into the morphological structure was investigated using scanning electron microscopy (SEM), thermal properties and degree of crystallinity of the TPS/PLA mixture using differential scanning calorimetry (DSC) and thermal stability using thermogravimetric analysis (TGA), and water absorption was tested as an indicator of barrier properties. The mechanical properties of the mixtures were determined by tensile testing. On the SEM micrographs of the TPS/PLA mixture, weak adhesion between TPS and PLA is visible, while the addition of citric acid improves the adhesion, which affects the better homogeneity, that is, the mutual miscibility of the TPS/PLA mixture. DSC analysis confirmed the action of citric acid as well as a possible compatibilizer. Also, the greater part of TPS in TPS/PLA blends affects the increase in the degree of crystallinity of PLA. With the addition of citric acid of 5 wt. % in the TPS/PLA blends, an improvement in mechanical properties and a decrease in the water absorption value are visible. Based on all the conducted tests, the TPS/PLA 50/50 polymer blend with 5 wt.% citric acid stood out as a good candidate for further research as a promising material.

Key words: potato starch, thermoplastic starch, polylactide, biodegradable materials

## 1 UVOD

Svjetska proizvodnja polimera do 2015. godine kontinuirano je rasla s oko 2 milijuna tona na oko 381 milijuna tona godišnje. Između 1950. i 2015. godine masa nakupljenog polimernog otpada reciklirane i primarne plastike iznosila je 6300 milijuna tona. 12 % tog otpada bilo je spaljeno, 9 % jednom reciklirano, a samo 10 % je reciklirano više puta. Nadalje, masa plastičnog otpada 2010. godine iznosila je 274 milijuna tona. Samo 9 % te mase je reciklirano, a oko 60 % sveukupne proizvedene plastike do 2010. godine odbačeno je i kontinuirano se nagomilava u okolišu. [1] Ljudsko djelovanje korištenjem plastike ostavlja dubok i neizbrisiv otisak na ekosustav a posljedično i na ekonomiju. Masa plastičnog otpadnog materijala mjeri se u stotinama milijuna tona, a cijena onečišćenja koje uzrokuje nekontrolirano odlaganje otpada doseže 13 milijarda američkih dolara godišnje. [1] I do dan danas možemo naglasiti da se dovoljna količina plastike ne reciklira I nema značajnih pomaka, stoga otpad plastičnog materijala završava kao smeće zajedno sa ostalim komunalnim otpadom [1]. Sve značajnija svijest I briga prema okolišu dovodi do promišljanja o novim materijalima koji nemaju negativan utjecaj na okoliš pa i na čovjeka. Stalna su istraživanja u smjeru novih materijala koji su neminovno, već jučer, važna alternativa svakodnevnoj sintetskoj plastici koja nas okružuje. Međutim, uz potencijalni prelazak na materijale „budućnosti“ potrebna je snažna promjena ekonomske i socijalne paradigme, odnosno promjena odnosa pojedinca prema otpadu. Nužnost je u ideji zamjene koncepta linearnog gospodarstva kružnim. Europska komisija je 2021. godine usvojila strategiju prema kojoj se u EU zabranjuje korištenje plastičnih predmeta za jednokratnu upotrebu kao što su tanjuri, pribor za jelo, slamke za piće itd. Prema podacima europske komisije, 70 % od ukupnog otpada završi u moru, a više od 80 % tog otpada upravo zauzima sintetska plastika [2].

Doprinos ovoga rada konceptu kružnog gospodarstva vidi se već u izboru materijala. Materijali koji su istraživani u ovom radu su termoplastični krumpirov škrob, polilaktid, limunska kiselina kao mješavina istih. Provedena je karakterizacija ispitivanih materijala, odnosno uvid u morfološku strukturu, toplinska, mehanička i barijerna svojstva.



## 2 TEORIJSKI DIO

### 2.1 Kružno gospodarstvo

Druga industrijska revolucija omogućila je rast i razvoj tehnologije što je dovelo do smanjenja proizvodnih i pada prodajnih cijena te ujedno i rasta životnog standarda. Posljedično tome dolazi do nekontroliranog nerazmjera između ekonomskog i ekološkog sustava. Od druge industrijske revolucije na snazi je linearno gospodarstvo kojeg karakteriziraju 4 pojma: *uzmi-proizvedi-potroši-baci*, što je dovelo do velikih količina otpada (slika 1). U takvom konceptu nakon isteka životnog vijeka proizvoda isti se bacao na odlagalište otpada koji je zajedno sa prirodnim resursima povećavao količine stvorenog otpada. Taj sustav dugoročno nije mogao biti održiv te se u novije vrijeme javlja koncept kružnog gospodarstva [3,4].



Slika 1. Shema linearnog gospodarstva [5]

Kružno gospodarstvo mijenja navedenu paradigmu. Ono podrazumijeva upravljanja resursima na učinkovit i planiran način. Temelji se na učinkovitoj uporabi, recikliranju te ponovnoj uporabi resursa kako bi se ograničili negativni ekološki utjecaji gospodarstva. Također, kružno gospodarstvo predstavlja revolucionarniji pristup u gospodarskim procesima i to ne samo u domeni razvoja održive ekonomije, nego i dugoročno socijalno odgovornijeg i društveno uravnoteženijeg pristupa gospodarstvu. Cilj je promovirati prelazak gospodarstva ka energetske učinkovitosti te s tim, uz zadržana radna mjesta, stvarati i nova – „zelena radna mjesta“. Primjenjujući takav koncept na proizvode, što je europskoj politici u cilju, došlo bi do pojave inovacija što znači prednost pred konkurencijom. Nadalje, došlo bi do otvaranja novih radnih mjesta. Značajna je i promjena percepcije kupca koji nije orijentiran samo prema cijeni kod kupnje određenog proizvoda, već prema vrijednosti koliko taj proizvod košta u njegovom životnom vijeku [4,6]. Kružno gospodarstvo daje novi model: „proizvod-otpad-proizvod“. Osnovni izvor ekonomskog rasta bio bi korištenje materijala iz obnovljivih izvora energije. Osnovna poruka modela je: „ne razmišljanje o otpadu nego razmišljanje o proizvodu“, odnosno kako je dizajniran, koliko je recikliran, kako je proizveden i koliko su njegova proizvodnja ili sam proizvod štetni za okoliš [4].

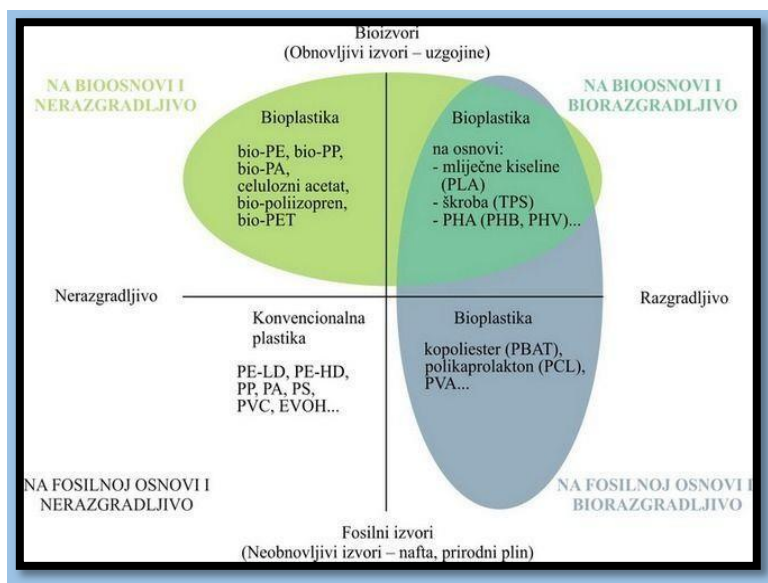
Model kružnog gospodarstva (slika 2) javio se kao posljedica ograničenosti prirodnih resursa i negativnih utjecaja na okoliš. Kružno gospodarstvo temelji se na iskorištavanju obnovljivih izvora energije i smanjenju količine otpada do razine gdje on više ne postoji [4].



Slika 2. Shema kružnog modela gospodarstva [4]

## 2.2 Bioplastika

Dominantni izvor energije u današnjem svijetu su fosilna goriva. Međutim, ona su također i primarni razlog onečišćenju zraka zbog emisije stakleničkih plinova. Rastom broja stanovnika raste i potražnja za energijom a time i šanse za kolapsom biosfere zbog toplinskog onečišćenja i trošenja prirodnih izvora energije [1]. U svrhu zadovoljavanja potreba za energijom, a isto vrijeme i očuvanja biosfere nužno je okrenuti se biljnim izvorima energije koji su kratkoročno obnovljivi (slika 3) [1]. Cilj je iskoristiti biopolimer koji se može dobiti iz obnovljivih izvora. Iz tog razloga, bioplastika se čini kao zadovoljavajući materijal. Najčešće se dobiva iz škroba i biljnih ulja [1].



Slika 3. Podjela plastičnih materijala prema razgradivosti i podrijetlu [7]

Općenito, bioplastika se može podijeliti na razgradljive i nerazgradive, te jesu li dobiveni iz obnovljivih izvora ili neobnovljivih kao npr. polikaprolakton (PCL) (slika 3). Razlika između pojmova razgradnje i podrijetla u ovom kontekstu jest ta da se razgradivost odnosi na raspad bioplastike na određene produkte pod određenim uvjetima uz pomoć mikroorganizama, a podrijetlo se odnosi na podrijetlo ugljičnog lanca koji tvori molekulu bioplastike [1]. Bioplastika ima mnogo prednosti u odnosu na plastiku dobivenu iz fosilnih goriva. Primjena joj je u porastu, potreba za bioplastikom bit će sve veća zbog dostupnosti sirovina, njihove obnovljivosti, zbog tehničkih svojstava te mogućnosti recikliranja [1]. Plastični predmeti dobiveni iz neobnovljivih izvora se vrlo brzo proizvedu, još brže iskoriste te završavaju u otpadu u kojem im je potrebno na stotine godina da se razgrade. Iz tog razloga dolazi do gomilanja plastičnog otpada koji negativno utječe na okoliš (slika 4) [2]. U cilju rješavanja tog problema Europska komisija je u siječnju 2018. predložila strategijski plan koji je parlament usvojio u rujnu iste godine. Europski parlament traži da do 2030. godine plastična ambalaža bude prikladna za recikliranje na tržištu EU-a. Također, traži smanjivanje uporabe jednokratne plastike te ograničenje uporabe mikroplastike.

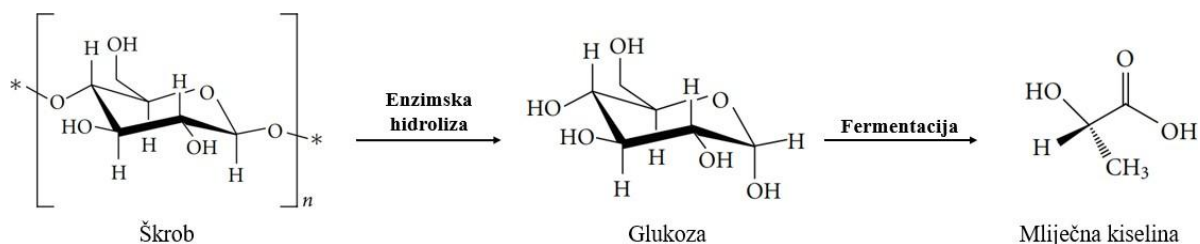


Slika 4. Velike mase plastičnog otpada [8]

U navedenom kontekstu u našem radu pripremljeni su i analizirani materijali na bazi polilaktida i termoplastičnog škroba, odnosno njihove mješavine s različitim udjelima dodatka limunske kiseline.

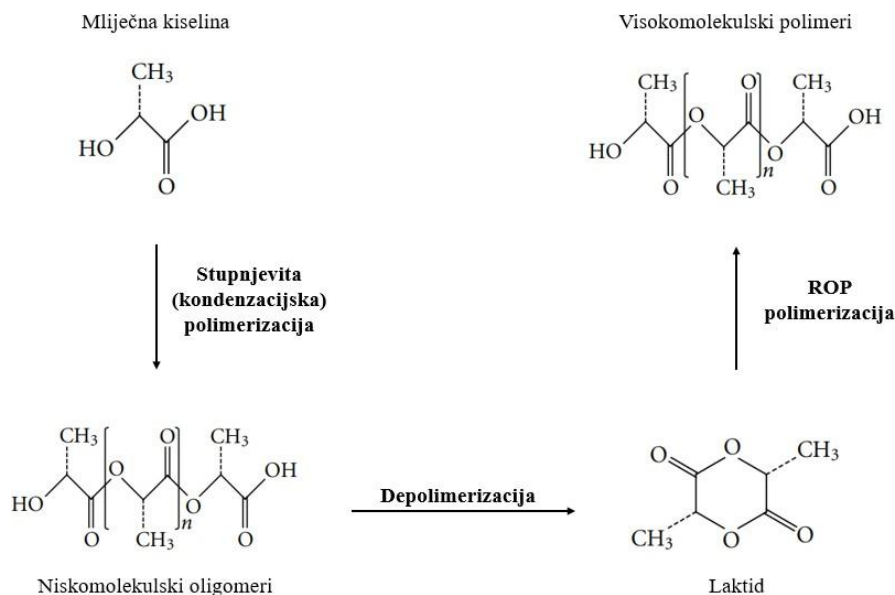
### 2.3 Polilaktid

Polilaktid ili skraćeno PLA je homopolimer mliječne kiseline. PLA je termoplastični poliester koji se odlikuje biokompatibilnošću, preradivošću i za razliku od većine drugih biorazgradivih polimernih materijala posjeduje dobra mehanička svojstva (visoku vlačnu čvrstoću). Također ima relativno visok modul elastičnosti, malu udarnu čvrstoću, osjetljivost na vlagu te iznimno dobra termomehanička svojstva [9]. Mliječna kiselina kao monomer polilaktida lako je dostupna i dobiva se fermentacijom ugljikohidrata iz obnovljivih izvora kao npr. iz šećerne trske, kukuruza, škroba itd. [10]. Nedostatak kod PLA su visoki troškovi proizvodnje, što je onda ujedno i razlog njegovog miješanja s drugim materijalima. Prvi korak kod proizvodnje je fermentacija ugljikohidrata pomoću mikroba, pri čemu nastaje mliječna (laktidna) kiselina (slika 5).



Slika 5. Pojednostavljeni prikaz nastanka mliječne kiseline fermentacijom [11]

Fermentacija pomoću mikroba omogućuje nastajanje optički čiste mliječne kiseline, što je od izuzetne važnosti obzirom da bi prisutnost malih količina enantiomera imala velik utjecaj na svojstva polimera, kao npr. na kristalnost ili stupanj biorazgradnje [11]. Iz tog razloga početni korak fermentacije najvažniji je za postizanje dobre kvalitete konačnog polimera. Mehanizam dobivanja PLA temelji se na otvaranju prstena laktida (eng. *ring-opening polymerization*, ROP), prstenastog dimera mliječne kiseline. Na početku se stupnjevitom polimerizacijom mliječne kiseline stvaraju oligomeri, masenog prosjeka molekulskih masa  $M_w = 1000-5000$ . Reakcijom depolimerizacije (termičkom razgradnjom) takvih oligomera nastaju laktidi kao krajnji produkti [11]. ROP polimerizacijom laktida dobivaju se polimeri velikih molekulskih masa (masenog prosjeka  $M_w \geq 100\ 000$ ) (slika 6).



Slika 6. Shematski prikaz tijeka proizvodnje PLA od mliječne kiseline [11]

Fizikalna, mehanička i reološka svojstva polikatida ovise o njegovom staklištu.[12] PLA se može uz pomoć ekstruzije ili injekcijskog prešanja proizvesti u mnoge korisne proizvode. Međutim izražena viskozna svojstva, pogotovo smična viskoznost ima veliki utjecaj na navedene procese.[1] Nadalje, njezina reološka svojstva prilikom taljenja imaju utjecaj na protok same kiseline prilikom obrade. [1] Nadalje, mehanička svojstva PLA također ovise o strukturi samog polimera, kristalnosti, formulaciji materijala te o molekulskoj masi stoga se komercijalna PLA može naći kao elastičan i mekan materijal te isto tako, s druge strane, kao materijal visoke čvrstoće. PLA je kruti materijal s malim prekidnim istezanjem i prekidnom čvrstoćom, no vlačna čvrstoća i Youngov modul su usporedivi s polietilen-tereftalatom. [13] Zbog izražene niske žilavosti, upotreba PLA se ograničava posebice gdje je potrebna velika

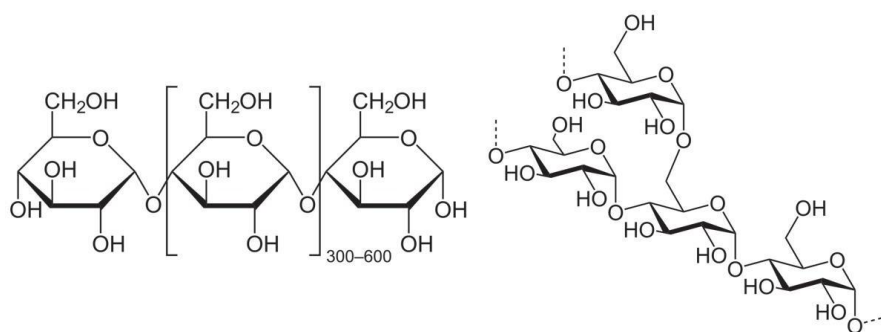
plastična deformacija. No različitim tehnikama modifikacije dolazi do poboljšanja žilavosti PLA poput umješavanja s drugim polimerom, korištenje plastifikatora, vlakana ili punila, pa čak i korištenje nukleacijskih agensa. Promatramo li PLA kao potencijalnog materijala za pakiranja hrane, odnosno kao ambalažni materijal, vrlo je bitno utvrditi propusnost prema plinovima. Tražena svojstva ambalažnih materijala je da imaju što manju propusnost prema plinovima kako ne bi došlo do oksidacije i gubitka leptičkih svojstava pakirane hrane. [13]

Propusnost PLA prema plinovima veća je u odnosu na PET. Razlog tome je postojanje aromatskih prstena u polimernom lancu PET koji smanjuju slobodni volumen i pokretljivost lanca.[13] Kristalizacija može uvelike poboljšati barijerna svojstva, pa tako materijali PLA s 16 % kristalnosti pokazuju 4,5 puta manju propusnost u odnosu na 1,5 % i 3% kristalnog PLA.[13] Navedeno ukazuje utjecaj kristalnosti na poboljšanje barijernih svojstava PLA odnosno kristalnost poboljšava kompaktnost strukture te onemogućuje laku difuziju molekulama plina kroz strukturu. [13] Kod linearnog PLA, propusnost prema dušiku, ugljičnom dioksidu i metanu je bolja u odnosu na polistiren i polietilen niske gustoće, dok je propusnost prema kisiku lošija u odnosu na navedene materijale. [1] Ovi podaci su značajni jer pokazuju da PLA može zamijeniti konvencionalnu plastiku u kontekstu materijala za pakiranje.[14] Propusnost na vodu također je bitna stvar koja se treba uzeti u obzir prilikom analize materijala za pakiranje. PLA pokazuje zadovoljavajuću propusnost prema vodi, osim u usporedbi s polihidroksialakloatom (PHA). Također, zagrijavanje PLA iznad 130 °C dovodi do povećanja kristalnosti a time i otpornost na vodu. Površinski presjek molekule se smanjuje a duljina difuzijskog puta se povećava i time se smanjuje pokretljivost amorfnе faze. [15] PLA je ekološki prihvatljiv materijal te se može komercijalno proizvoditi za razliku od drugih biorazgradivih materijala koji nisu toliko komercijalno dostupni a dobivaju se također fermentacijom iz šećera, kao što je polihidroksialkaloat (PHA).

PLA svoju primjenu nalazi u različitim domenama. Zbog svoje čvrstoće koristi se izradu ambalaže, boca, zdjela, slamki, vrećica za čaj, pribora za jelo itd. Zahvaljujući biokompatibilnosti (razgrađuje se na mliječnu kiselinu koju naše tijelo i samo proizvodi), u medicini se primjenjuje za izradu implantata, u inženjerstvu tkiva te kao sustavi za dostavu lijekova [16]. U tekstilnoj industriji vlakna PLA koriste se kao zamjena za neobnovljiva poliesterska vlakna te istodobno omogućuju reciklažu. Također, PLA sve veću primjenu nalazi i kao filament za 3D printanje, jer za razliku od konkurentnih materijala, ima niže talište i ne ispušta štetne tvari [16].

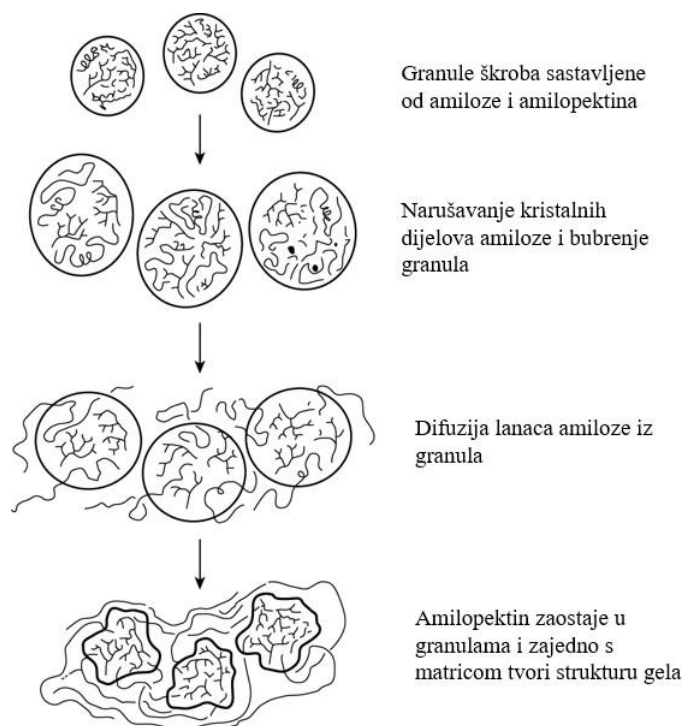
## 2.4 Termoplastični škrob

Škrob je biorazgradivi polimer (polisaharid) koji se sastoji od lanaca molekula glukoze koji mogu biti linearni (amiloza) i razgranati (amilopektin) (slika 7). Prirodni škrob je u obliku praha, lako je dostupan i dobiva se iz obnovljivih izvora, odnosno izolacijom iz kukuruza, pšenice, riže, krumpira itd. Talište prirodnog, suhog škroba je između 220-240 °C, a temperatura početka degradacije mu je na oko 220 °C [17]. Zbog toga je sami škrob neuporabljiv, odnosno nemoguće ga je preraditi, oblikovati ili zamiješati uobičajenim postupcima prerade polimernih materijala. Da bi se prirodni škrob preveo u uporabljivi materijal potrebno ga je modificirati. Najčešći postupak modifikacije je plastifikacija prirodnog škroba s plastifikatorom kao što su voda, sorbitol, glicerol i drugi, čime se dobiva termoplastični škrob (TPS).



Slika 7. Strukturne formule amiloze (lijevo) i amilopektina (desno) škroba [18]

Dodatkom plastifikatora dolazi do bubrenja i narušava se kristalna struktura škroba, koju većinski tvori amilopektin. Postupnim bubrenjem uništavaju se H-veze između glukoinskih molekula u škrobu i formiraju se nove H-veze između molekula škroba i plastifikatora. Na taj se način plastifikator smješta između lanaca u strukturi škroba, kristalna faza bubri i nastaje amorfna struktura (slika 8). Polisaharidne molekule tako postaju fleksibilnije i pokretljivije, a talište plastificiranog (termoplastičnog) škroba se snižava [19-21]. Osim tališta, plastifikacijom se snižava i temperatura staklastog prijelaza jer se smanjuje broj hidroksilnih grupa preko kojih lanci makromolekula mogu stvarati jake H-veze [22]. Termoplastični škrob posjeduje slaba mehanička svojstva no njegova biorazgradivost, niska cijena i široka dostupnost čine ga ozbiljnim kandidatom za buduće, ekološki prihvatljivije materijale.

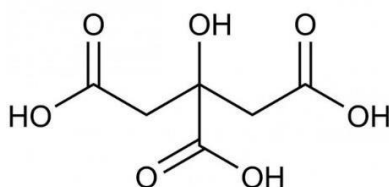


Slika 8. Mehanizam plastifikacije škroba vodom [23]

Problem do kojeg može doći kod termoplastičnog škroba je pojava retrogradacije. Retrogradacija je proces slaganja lanaca amiloze i amilopektina u kristalnu strukturu tijekom hlađenja materijala ili dužeg vremenskog perioda, čime ukupna kristalnost onda može biti i veća od početne. Odvijanjem procesa retrogradacije tijekom dužeg vremenskog perioda materijal bi postajao sve više krt. Promjene u kemijskoj strukturi materijala uzrokovane retrogradacijom moguće je pratiti FTIR analizom [24].

## 2.5 Limunska kiselina

Limunska kiselina je slaba organska kiselina koja dolazi najčešće u voću kao što su limun ili limeta. Sadrži tri karboksilne skupine i ukupno četiri hidroksilne skupine (slika 9).

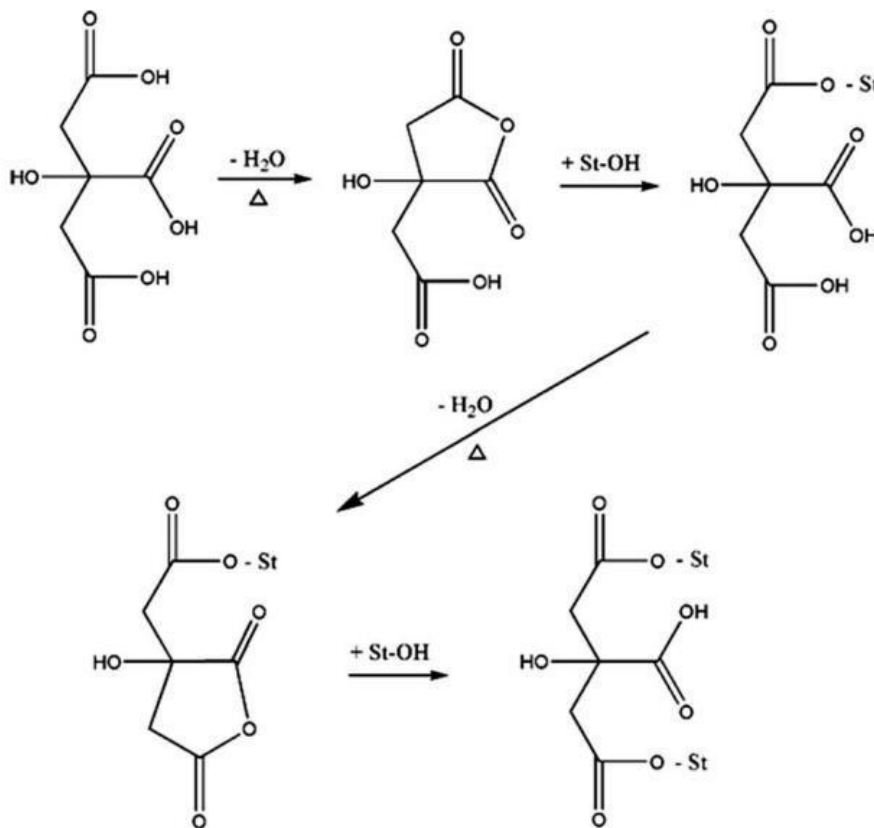


Slika 9. Strukturna formula limunske kiseline [25]



Limunska kiselina kao plastifikator koristi iz više razloga. Glicerolom plastificiran TPS rekristalizira, odnosno dolazi do pojave retrogradacije prilikom skladištenja. Kako bi se taj problem pokušao riješiti iskoristili su se plastifikatori s amidnim funkcijskim skupinama, poput formamida i acetamida, uree te mješavine uree i formamida. Međutim amidni plastifikatori su toksični i ne bi se smjeli koristiti u ambalaži, biomedicini ili farmaceutskoj industriji. Nasuprot njima, limunska kiselina je netoksična, metabolički produkt tijela dobiven Krebsovim ciklusom. U odnosu na glicerol, karboksilne grupe limunske kiseline mogu stvoriti jaču vodikovu vezu s molekulama škroba što sprječava starenje materijala prilikom niskog masenog udjela kiseline. [22]

Pri odgovarajućim uvjetima temperature i smičnog napreznja, limunska kiselina isto može djelovati kao plastifikator škroba uništavajući inter- i intramolekularne H-veze [24]. Osim plastifikacijskog djelovanja, može poslužiti i kao kompatibilizator u mješavinama TPS-a. Na slici 10. prikazana je reakcija esterifikacije između TPS-a i limunske kiseline. Reakcijama esterifikacije stvara se još jača veza između škroba i limunske kiseline i dovodi do poboljšanja se adhezija između faza. Takve kemijske promjene moguće je pratiti FTIR analizom, SEM analizom te uvidom u mehanička svojstva materijala [26].



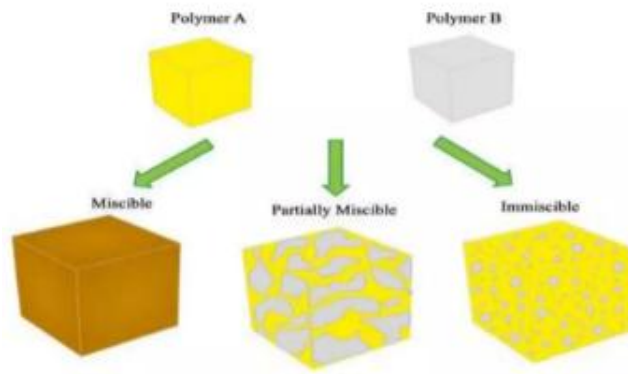
Slika 10. Shematski prikaz reakcija esterifikacije između TPS-a i limunske kiseline [25]

## 2.6 Polimerne mješavine

Prvi patent o polimernim mješavinama objavio je Thomas Hancock, polimerne mješavine prirodne gume (cis-1,4-poliizopren) i gutaperke (trans-1,4- poliizopren) [27]. Nakon toga slijedi ubrzani razvoj komercijalnih polimernih smjesa (legura) i mješavina. Polimerne mješavine su mješavine dvaju ili više polimera ili kopolimera. Svojstva polimernih mješavina definirana su morfologijom i međudjelovanjima komponenata u mješavinama, te je struktura mješavina određena mješljivošću njihovih komponenata. Faktori koji utječu na to da li će mješavina biti nemješljiva ili mješljiva su polarnost, udio kristalne faze, omjer pojedinih faza mješavine i molekulska masa. Svojstva polimernih mješavina kontrolirana su strukturom sustava, te je važno odrediti mikrostrukturu polimera. Polimerne mješavine važne su s ekonomskog i ekološkog gledišta, jer kombinacijom dvaju polimera nastaju novi materijali poboljšanih svojstava u odnosu na pojedini homopolimer [28]. Cilj miješanja polimera je dobivanje komercijalno održivih proizvoda na što kraći i jeftiniji način u odnosu na sintezu novih polimera. Glavni razlog za razvoj novih polimernih mješavina je poboljšanje mehaničkih svojstava. Drugi značajni razlozi za miješanje polimera su:

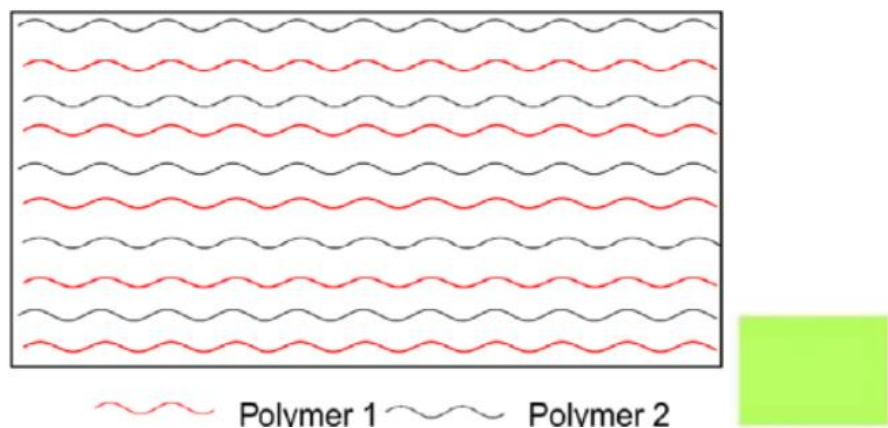
- poboljšanje svojstava dodatkom jeftinijeg polimera,
- razvoj materijala željenih svojstava,
- poboljšanje fizikalnih i mehaničkih svojstava mješavina čineći ih boljim u odnosu na pojedine polimere u mješavini,
- dobivanje visoko kvalitetnih mješavina iz polimera sa sinergističkim međudjelovanjem,
- prilagodba svojstva mješavine tržištu,
- industrijsko recikliranje.

Svojstva polimernih mješavina kontrolirana su svojstvima pojedine komponente, tj. morfologijom mješavina i međudjelovanjima komponenta u mješavinama. Struktura mješavina određena je mješljivošću njezinih komponenata. Kod postupka miješanja dolazi do prijenosa polimernih lanaca nastalih na međupovršini polimer-polimer u cilju dobivanja homogene mješavine. Prilikom miješanja polimera dolazi do promjene u molekulskoj strukturi mješavina, te se promjene mogu podijeliti kao strukturne promjene koje nastaju uslijed orijentacije, strukturne promjene zbog nastajanja fibrilnih i lamelnih oblika te preraspodjela komponenata mješavina [29]. Postoje tri različite vrste smjesa ovisno o mješljivošću njihovih komponenata koje određuju strukturu mješavina (slika 11.).

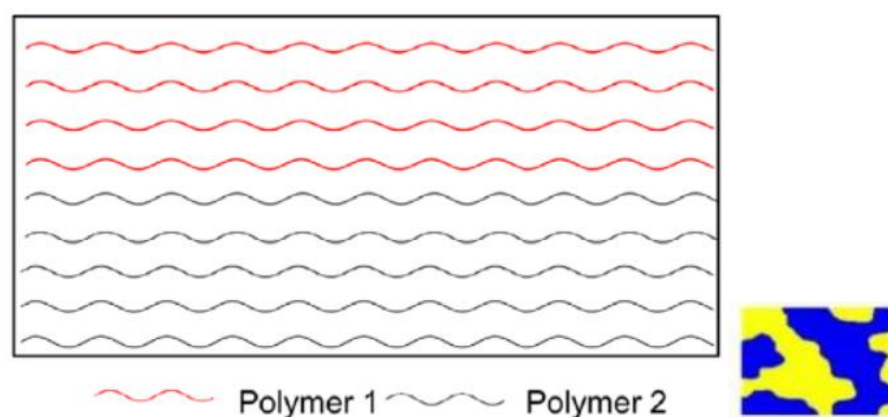


Slika 11. Različita mješljivost polimera

Potpuno mješljivi polimeri tvore homogene mješavine (slika 12.), te zbog specifičnih interakcija imaju entalpiju taljenja manju od nula. Da bi došlo do miješanja moraju postojati interakcije između polimera za svladavanje kohezijske sile pojedinog polimera. U djelomično mješljivim smjesama otopljen je mali dio jedne faze u drugoj, te su obje faze mješavine homogene. Djelomične mješljive mješavine mogu biti potpuno mješljive kad je jedna od faza prisutna u malim količinama. Do miješanja molekula dolazi na međupovršini djelomično mješljivih mješavina. Djelomična mješljivost može dovesti do poboljšanja svojstava. Potpuna nemješljivost rezultira heterogenom strukturom te lošim svojstvima (slika 13.). Za ovakve sustave karakteristično je da imaju grubu morfologiju i slabu adheziju između faza, te za njihovu primjenu nužna je kompatibilizacija. Faza koja je prisutnija u većem omjeru definiramo kao kontinuiranu fazu, a faza koja je prisutna u manjem omjeru je diskontinuirana faza. S obzirom na čiste komponente sustava, nemješljive smjese imaju lošija mehanička svojstva.



Slika 12. Mješljiva mješavina polimera 1 i polimera 2 [30]



Slika 13. Nemješljiva mješavina polimera 1 i polimera 2 [30]

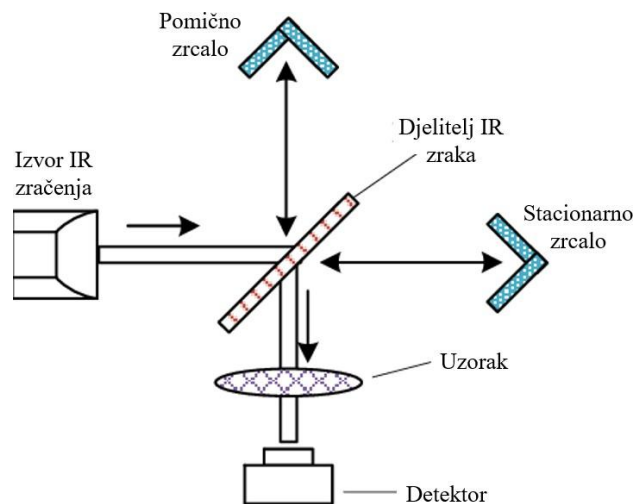
## 2.7 Tehnike karakterizacije

### 2.7.1 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom uz prigušenu totalnu refleksiju (FTIR-ATR)

FTIR je spektroskopska tehnika kojom je moguće određivanje strukturnih formula organskih spojeva, odnosno određivanje položaja i vrsta veza između atoma u molekuli. Kada je energija infracrvenog (IR) zračenja jednaka energiji veze u molekuli, materijal apsorbira zračenje i kao posljedica dolazi do vibracije veze. Obzirom da svakoj vezi u molekuli odgovara druga frekvencija zračenja koju može apsorbirati, molekule ili funkcionalne skupine imaju karakteristične spektre (apsorpcijske maksimume) preko kojih ih je moguće identificirati.

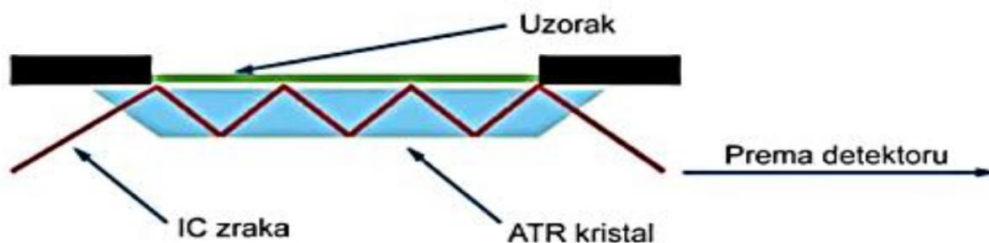
Vibracije kojima veze vibriraju mogu biti istezanja (simetrično i asimetrično) te savijanja (mahanje, njihanje i uvijanje). Glavni dijelovi FTIR spektrometra su izvor zračenja, interferometar te detektor. Kao izvor zračenja koristi se materijal (npr. silicijev karbid) koji

sezagrijava do određene temperature na kojoj počinje emitirati IR zrake. Zrake dalje ulaze u interferometar, u kojemu se događa konstruktivna interferencija između zrake sa stalnim putem (pomoću stacionarnog zrcala) i zrake s putem koji se mijenja (pomoću pomičnog zrcala), a rezultat toga je interferogram (slika 14). Pomoću matematičkog modela Fourierove transformacije taj se interferometar obradi i kao konačni rezultat dobiva se spektrogram.



Slika 14. Shema principa rada FTIR spektrometra [31]

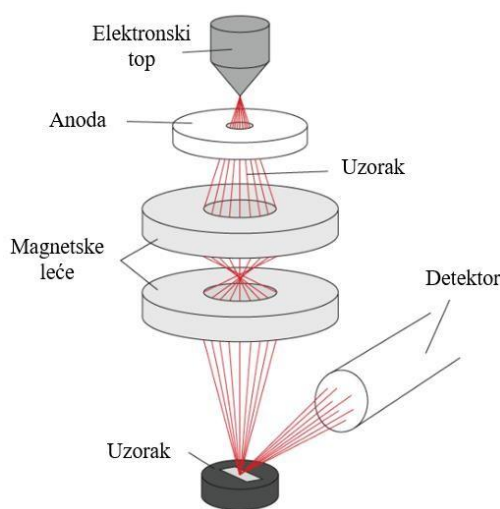
FTIR-ATR modul (slika 15.), korišten u ovom radu, je modul infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom uz prigušenu totalnu refleksiju. Kod tog modula, IR zrake usmjeruju se u optički gust kristal unutar kojeg putuju stvarajući iznad površine kristala nestajući val. Uzorak, koji je u kontaktu s kristalom, apsorbira dio zračenja i nestajući val bude promijenjen, tj. prigušen. Smanjena kratkotrajna energija nestajućeg vala vraća se u kristal i putuje dalje do detektora. Kako bi dolazilo do refleksije, nužno je da je refraktivni indeks uzorka niži od onog kristala.



Slika 15. Shematski prikaz principa rada ATR tehnike [32]

### 2.7.2 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

SEM tehnikom karakteriziraju se površine uzoraka na način da se elektroni pod visokim naponom i vakuumom usmjeravaju prema površini uzorka. Atomi i molekule s površine mogu te elektroni reflektirati (primarni elektroni) ili ih apsorbirati te potom emitirati uz oslobodjenje energije (sekundarni elektroni). Detektori „hvataju“ primarne i sekundarne elektrone i dobiva se slika (slika 16). Površine polimernih uzoraka da bi se napravile vodljivim prije snimanja neparuju vodljivim metalnim ionima, najčešće legurom zlata i paladija.



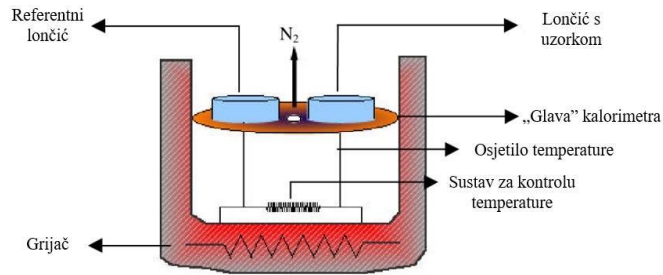
Slika 16. Shema principa rada SEM mikroskopa [33]

SEM omogućava analizu površine koja je potrebna kod istraživanja površina koje se spajaju, načina popuštanja adhezijskog spoja, načina popuštanja kod kompozita. SEM-om je vidljiva: topografija površine uzorka, morfologija (oblik, veličina i raspodjela čestica u uzorku), kompozicija te uređenost strukture.

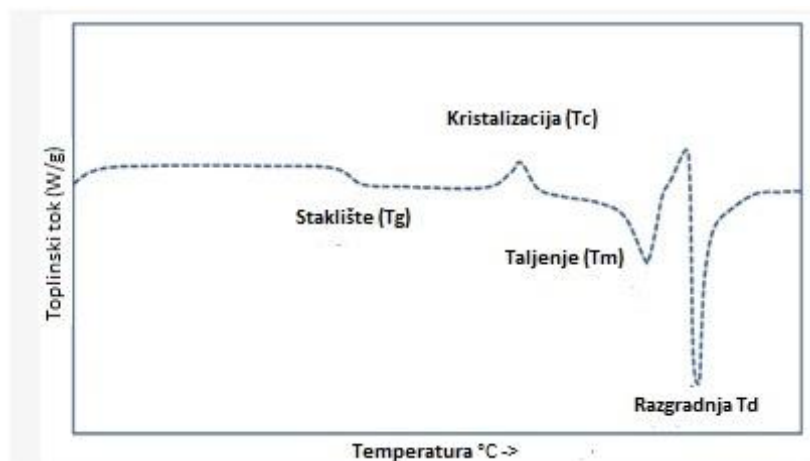
### 2.7.3 Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC)

DSC je tehnika kojom se ispituju toplinska svojstva materijala, na način da se uzorak materijalazagrijava i hladi konstantnom brzinom u inertoj atmosferi (najčešće dušika, ili u atmosferi kisika kod ispitivanja termooksidativne razgradnje materijala) (slika 17). Uz zagrijavanje uzorka, paralelno se istom brzinom zagrijava i referentni, toplinski stabilan materijal. Uslijed egzotermnih i endotermnih promjena u uzorku tijekom zagrijavanja ili

hlađenja, dolazi do pojave toplinskog toka između uzorka i referentne tvari, obzirom da se temperature nastoje izjednačiti. Kao rezultat dobiva se termogram koji prikazuje ovisnost toplinskog toka o temperaturi. DSC tehnikom mogu se određivati staklište ( $T_g/^\circ\text{C}$ ), talište ( $T_m/^\circ\text{C}$ ), stupanj kristalnosti ( $\lambda/\%$ ), kinetika termooksidativne razgradnje itd. DSC dijagram prikazan je na slici 18.



Slika 17. Shema principa rada DSC uređaja [34]

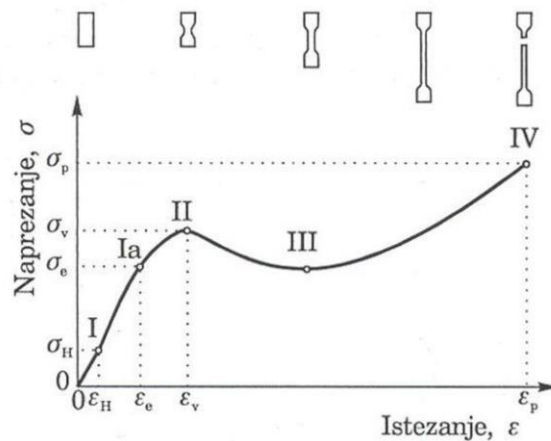


Slika 18. DSC termogram

#### 2.7.4 Rastezno ispitivanje

Mehanička svojstva materijala od velike su važnosti te znatno utječu na odabir materijala s obzirom na primjenu. Ponašanje materijala može se pratiti u uvjetima statičkog ili dinamičkog mehaničkog naprezanja. Navedena naprezanja materijala najviše ovise o stupanju kristalnosti i umreženosti, različitim dodacima, te raspodjeli molekulskih masa. Ispitivanje naprezanja u funkciji istežanja materijala je najčešća metoda određivanja mehaničkih svojstava, te navedenu metodu nazivamo i rastezno ispitivanje. Rasteznim ispitivanjima ispituje se ponašanje materijala pod djelovanjem vanjskog opterećenja (naprezanja). Mjeri se promjena duljine

epruvete u odnosu na primijenjenu silu. Kao rezultat statičnog vlačnog testa dobiva se dijagram naprezanje-istezanje koji daje sliku o mehaničkim svojstvima ispitivanog materijala. Parametri koji se pritom dobivaju su maksimalna čvrstoća, čvrstoća do točke popuštanja, prekidna čvrstoća, prekidno istezanje, Youngov modul odnosno modul elastičnosti, žilavost materijala i drugi. Na slici 19 prikazan je dijagram ovisnosti naprezanja( $\sigma$ ) o istezanju( $\epsilon$ ), gdje krivulja od 0-Ia predstavlja linearno područje, te u tom području vrijedi Hookeov zakon. Područje elastičnosti je od Ia-II gdje se javlja elastična deformacija koja nestaje nakon rasterećenja, odnosno povećanjem naprezanja deformacija više nema linearnu ovisnost, te raste do točke popuštanja(II). Između točaka II i IV nalazi se područje hladnog tečenja, u kojem se naprezanje u materijalu ne mijenja znatno ali uslijed izravnavanja makromolekula u smjeru djelovanja vanjske sile dolazi do velikog istezanja materijala. Zbog uređenije strukture dolazi do povećanja naprezanja koje raste sve do točke loma materijala (IV) definirane prekidnim karakteristikama materijala.



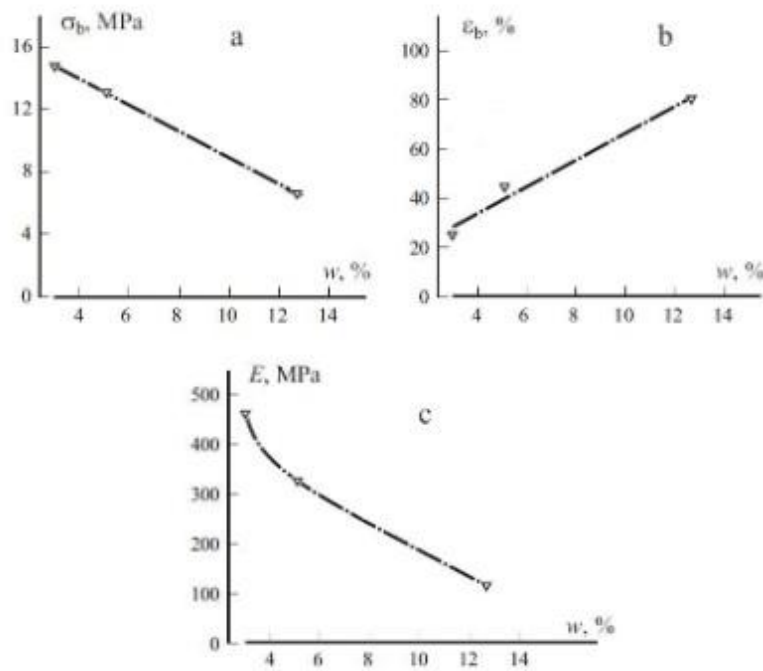
Slika 19. Krivulja naprezanja-istezanja polimernih materijala

### 2.7.5 Apsorpcija vode

Apsorpcija vode kod TPS-a je difuzijski proces kojemu je pokretačka sila koncentracijski gradijent. Uz difuzijski proces javlja se još i bubrenje samog materijala. Molekule vode koje su prisutne u zraku kao vlaga ili kiša će difundirati u hidrofilni polimer te dolazi i do bubrenja materijala. Otapanje materijala se onemogućuje kada su sile između makromolekula polimera jake poput kovalentnih ili vodikovih veza. Bubrenje materijala traje sve dok se sile procesa



bubrenja ne izjednače s osmotskim tlakom. Bubrenje polimera koje dovodi smještanjem vode unutar strukture polimera ograničeno je samom morfologijom polimernog materijala.. Time se početno bubrenje javlja okomito u odnosu na površinu uzorka. Rezultat navedenih procesa je povećanje debljine bez povećanja longitudinalnih dimenzija.[35] Apsorpcija vode kod TPS-a potiče 2 odvojena procesa, plastifikaciju i retrogradaciju. Apsorbirana voda se ponaša kao plastifikator te smanjuje staklište TPS-a, a shodno tome povećava prekidno istezanje. Međutim zbog pojave retrogradacije smanjuje se prekidna čvrstoća i Youngov modul jer su kristalne faze puno lošije u prenašanju naprezanja kroz materijal od amorfne faze TPS-a.[35] TPS upravo zbog velikog utjecaja vode na mehanička svojstva nije komercijaliziran kao konvencionalna plastika. Za njegovu široku uporabu potrebno je smanjiti osjetljivost na vodu kako bi se mehanička svojstva zadržala tijekom duljeg vremena korištenja.[35] Navedene promjene prikazane su na slici 20.



Slika 20. Utjecaj apsorbirane vode na mehanička svojstva TPS-a[35]

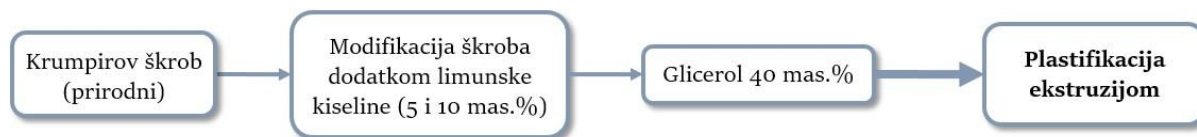
### 3 EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Materijali

Za pripremu termoplastičnog škroba korišten je prirodni krumpirov škrob, SCALA, koji je plastificiran redestiliranim glicerolom, proizvođača Gram Mol, Zagreb, Hrvatska. Za pripremu termoplastičnog škroba-citrata korištena je limunska kiselina 1-hidrat (čistoće p.a.), proizvođača Gram Mol, Zagreb, Hrvatska. Za pripremu mješavina TPS/PLA korištena je polilaktid (PLA), proizvođača Nature Works LLC, USA.

#### 3.2 Priprema termoplastičnog škroba

Plastifikacija škroba provedena je na Prehrambeno-tehnološkom Fakultetu, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Korišten je prirodni krumpirov škrob koji je plastificiran pomoću jednopužnog ekstrudera (Brabender 19/20 DN), na način da je prvo zamiješan s limunskom kiselinom te je nakon toga dodan glicerol (40 mas.%) (slika 21). Zamješavanjem smjesa ekstruderom pri definiranim uvjetima prikazanim u tablici 1. pripremljeni su termoplastični škrob (TPS) te termoplastični škrob-citrat (TPS-citrat) s 5 mas.%, odnosno 10 mas.% limunske kiseline (tablica 2). Oznaka uzorka u radu vezana za TPS- citrat je: TPS(5%), TPS s 5 mas. % limunske kiseline i TPS(10%), s 10 mas. % limunske kiseline.



Slika 21. Shematski prikaz tijeka pripreme termoplastičnog škroba

Tablica 1. Parametri rada ekstrudera za plastifikaciju škroba

<b>Konfiguracija puža</b>	1:1
<b>Sapnica (promjer)/mm</b>	4
<b>Temperatura po zonama/ °C</b>	100/100/130
<b>Brzina pužnice/ rpm</b>	40
<b>Brzina doziranja/ rpm</b>	15
<b>Brzina rezalice/ rpm</b>	110

Tablica 2. Sastav pripremljenih TPS-a i TPS-citrata (TPS(5%) i TPS(10%))

Oznaka uzorka	Škrob, mas. %	Glicerol, mas. %	Limunska kiselina, mas. %
TPS	60	40	-
TPS(5%)	57	40	3
TPS(10%)	54	40	6

### 3.3 Priprema uzoraka

Mješavine TPS/PLA i TPS/PLA s dodatkom limunske kiseline (5 i 10 mas. %) pripremljene su umješavanjem u Brabender gnjetilici (slika 22.) u omjerima 40/60, 50/50 te 60/40, kao i čisti polimeri TPS i PLA (tablica 3). Mase pojedinih polimernih komponenata uzete su tako da ukupna masa mješavina iznosi 40 g, koliki je i kapacitet zdjele Brabender gnjetilice.



Slika 22. Brabender gnjetilica

Umješavanje TPS/PLA mješavina provedeno je na temperaturi 170 °C uz brzinu rotacije pužnih vijaka od 60 o/min tijekom 5 minuta. Nakon umješavanja taline mješavine su vađene iz Brabender komore, ručno usitnjavane te prešane na hidrauličkoj preši (Fontuna, Holland). Prešanje na hidrauličkoj preši započeto je prvotno predgrijavanjem u trajanju od 2 minute a zatim prešanjem na temperaturi 180 °C i tlaku od 20 kPa tijekom 5 minuta, nakon čega je naglo hladeno vodom do 40 °C pod istim pritiskom. Na slici 25. prikazana je korištena hidraulička preša u ovom radu. Punjenje kalupa dimenzija 100 x 100 x1 mm kao i isprešana pločica uzoraka prikazana je na slici 24. Iz dobivenih pločica ispitivanih polimernih mješavina dalje su izrezana ispitna tijela za daljnju karakterizaciju. Dimenzije dobivenih ispitnih tijela (epruveta) iznosile su 10 × 100 × 1 mm.



Slika 23. Hidraulička preša Fontuna



Slika 24. Materijal u kalupu; prije (lijevo) i nakon prešanja (desno)

Tablica 3. Sastavi pripremljenih TPS/PLA mješavina

Oznaka uzorka	PLA, mas. %	TPS, mas. %	TPS(5%), mas. %	TPS(10%), mas. %
PLA	100	-	-	-
TPS	-	100	-	-
TPS(5%)	-	-	100	-
TPS(10%)	-	-	-	100
TPS/PLA 40/60	60	40	-	-
TPS/PLA 50/50	50	50	-	-
TPS/PLA 60/40	40	60	-	-
TPS(5%)/PLA 40/60	60	-	40	-
TPS(5%)/PLA 50/50	50	-	50	-
TPS(5%)/PLA 60/40	40	-	60	-
TPS(10%)/PLA 40/60	60	-	-	40
TPS(10%)/PLA 50/50	50	-	-	50
TPS(10%)/PLA 60/40	40	-	-	60

### 3.4 Karakterizacija materijala

#### 3.4.1 FTIR analiza

FTIR analiza korištena je za analizu promjena u kemijskoj strukturi ispitivanih materijala, s naglaskom na TPS-citrat, odnosno da bi se potvrdila esterifikacija dodatkom limunske kiseline. Korišten je FTIR-ATR modul (modul prigušene totalne refleksije) na instrumentu FTIR Spectrum One, Perkin Elmer. Provedena su 4 skeniranja po uzorku, u rasponu 4000 – 650  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4.2 SEM analiza

Pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) (Slika 25.) visoke rezolucije tipa Tescan Vega serije 3, Brno snimane su prijelomne površine uzoraka na području krtog loma. Krti lom postigao se na način da su epruvete prvo zamrznute u tekućem dušiku (slika 26 a)) i nakon toga prelome (slika 26 b)). Nakon loma, uzorci su postavljeni na nosače za SEM analizu (slika 27 a)). Prije samog snimanja mikroskopom, uzorci su napareni legurom zlata i paladija kako bi im se osigurala električna vodljivost potrebna za provedbu SEM analize (slika 27 b)). U visokom vakuumu, naponu od 20 kV i pri različitim povećanjima snimljena je površina i mjesto loma ispitivanih uzoraka.



Slika 25. Elektronski pretražni mikroskop



Slika 26. Tijek pripreme uzoraka za snimanje SEM-om; a) smrzavanje materijala tekućim dušikom, b) kidanje materijala kliještima



Slika 27. a) postavljanje uzoraka na nosače za neparivanje, b) neparivač uzoraka

### 3.4.3 DSC analiza

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, DSC, ispitana su toplinska svojstva mješavina. Mjerenje je provedeno na DSC instrumentu DSC 823<sup>e</sup> Mettler Toledo (slika 28). Uzorci su prvo zagrijani od sobne temperature do 200 °C radi brisanja toplinske povijesti materijala, zatim na 200 °C su držani 3 minute te potom hlađeni do -90 °C. Nakon izotermne stabilizacije od 3 minute, ciklus zagrijavanja, stabilizacije i hlađenja je još jednom ponovljen. Brzina zagrijavanja i hlađenja iznosila je 10 °C/min.



Slika 28. DSC instrument 823<sup>e</sup> Mettler Toledo

### 3.4.4 Rastezno ispitivanje

Za određivanje mehaničkih svojstava materijala proveden je statički vlačni test, odnosno rastezno ispitivanje. Uzorci (epruvete) rastezani su na univerzalnoj mehaničkoj kidalici Zwick 1445 (slika 29) pri sobnoj temperaturi uz brzinu ispitivanja od 10 mm min<sup>-1</sup> i razmaku čeljusti od 50 mm. Epruvete za mehanička ispitivanja su pripravljene rezanjem iz prešanih pločica (slika 30). Dimenzije epruveta su 10 x 100 mm, dok je debljina epruvete izmjerena mikrometrom na tri različita mjesta te su izmjerene srednje vrijednosti debljine kojese unose u program za provođenje mjerenja.





Slika 29. Univerzalna mehanička kidalica Zwick 1445

Rezultati se prikazuju kao ovisnost naprezanje-istezanje iz koje se definiraju vrijednosti maksimalne čvrstoće ( $\sigma/ \text{Nmm}^{-2}$ ), prekidnog istezanja ( $\epsilon/ \%$ ), Youngovog modula odnosno modula elastičnosti ( $E/ \text{Nmm}^{-2}$ ) i rad loma ( $W/ \text{Nm}$ ). Za svaki uzorak provedeno je pet mjerenja, a kao rezultat ispitivanja dobivene su srednje vrijednosti značajki. Na slici 30 desno prikazan je jedan ispitivani uzorak nakon provedenog testa na mehaničkoj kidalici.



Slika 30. Statički vlačni test (lijevo) te epruveta nakon provedenog testa (desno)

### 3.4.5 Apsorpcija vode

Apsorpcija vode određena je na uzorcima pravokutnog oblika dimenzija 20 x 10 x 1 mm (slika 31). Prije samog mjerenja uzorci su izvagani te je dobivena početna masa  $m_0/g$ . Zatim su uronjene u plastične zdjelice s 5 ml destilirane vode. Tijekom 6 radnih dana praćena je promjena mase. Svakog radnog dana uzorci su izvađeni iz zdjelice, osušeni papirnatim ubrusom te izvagani na analitičkoj vagi ( $m_1$ )/g, potom vraćeni u zdjelice radi daljnjeg praćenja promjene mase. Apsorpcija vode izračunata je po formuli:

$$AV(\%) = \frac{m_1/g - m_0/g}{m_0/g} \times 100$$

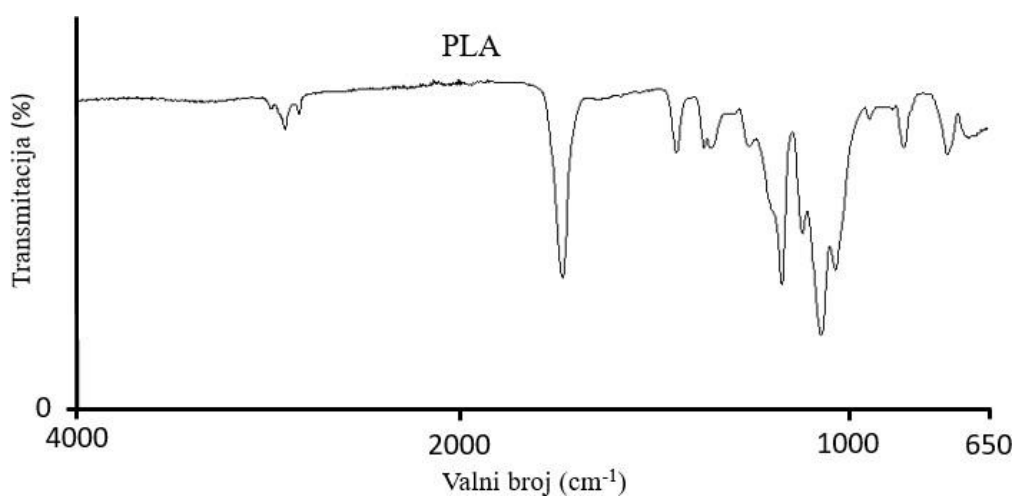


Slika 31. Ispitivani uzorci pripremljeni za test apsorpcije vode

## 4 REZULTATI I RASPRAVA

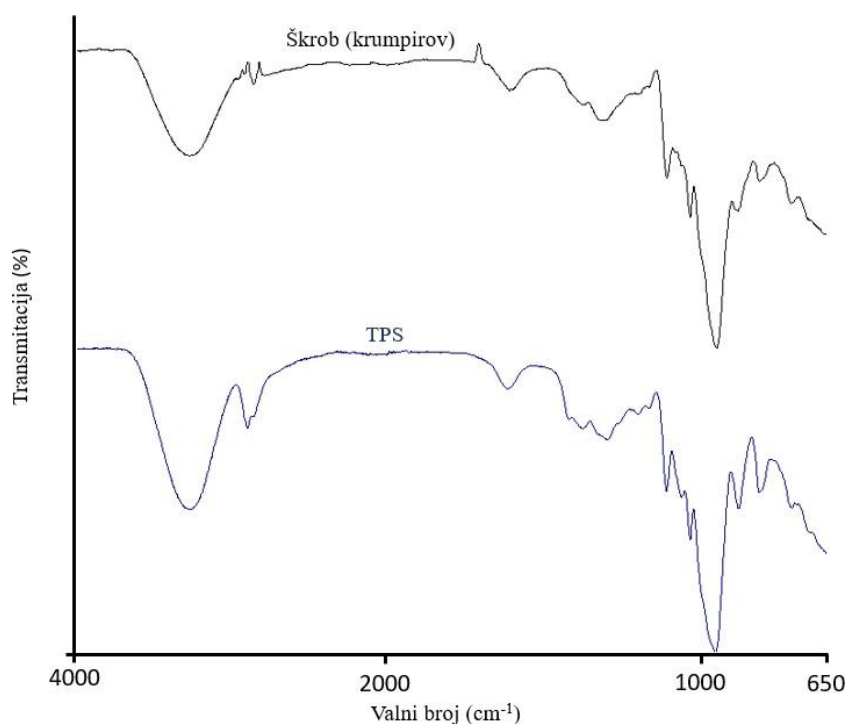
### 4.1 Rezultati FTIR analize

U ovom radu analizirani su uzorci prirodnog škroba, termoplastičnog škroba, PLA i mješavinetih spojeva s različitim udjelom limunske kiseline. Primarni cilj FTIR analize je ustanoviti dolazi li do esterifikacije limunske kiseline i škroba te vidjeti ima li kakvih razlika u odzivima mješavina s različitim udjelima limunske kiseline. Spektri dobiveni FTIR analizom prikazani su na slikama od 32 do 37. Na spektru PLA (slika 32) vidljivi su karakteristični maksimumi pri  $2924\text{ cm}^{-1}$  i  $2853\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuju na simetrično istežanje C-H veze u metilnoj skupini [26]. Nadalje, vidljiv je maksimum pri  $1746\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuje na istežanje C=O veze,  $1452\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuje na istežanje C-O veze te  $1381\text{ cm}^{-1}$  i  $1365\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuju na savijanje –OH veze [22]. Pri  $3285\text{ cm}^{-1}$  vidljiva je pojava vrpce koja ukazuje na istežanje O-H veza. Ona se pojavljuje kod prirodnog škroba, TPS, TPS(5%), TPS(10%) (slika 34) kao i svih TPS/PLA mješavina (slika 35-37). Navedena vrpca ukazuje na postojanje O-H veza u strukturi škroba što može upućivati i na prisutnost vlage. Obzirom da je škrob hidrofilnog karaktera ima izražen karakter upijanja vlage.

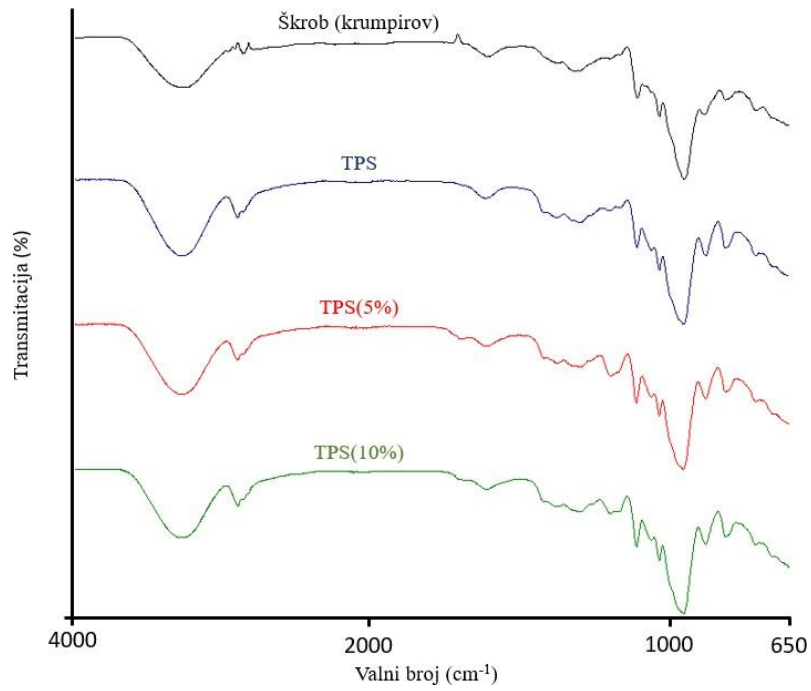


Slika 32. FTIR spektar čistog PLA

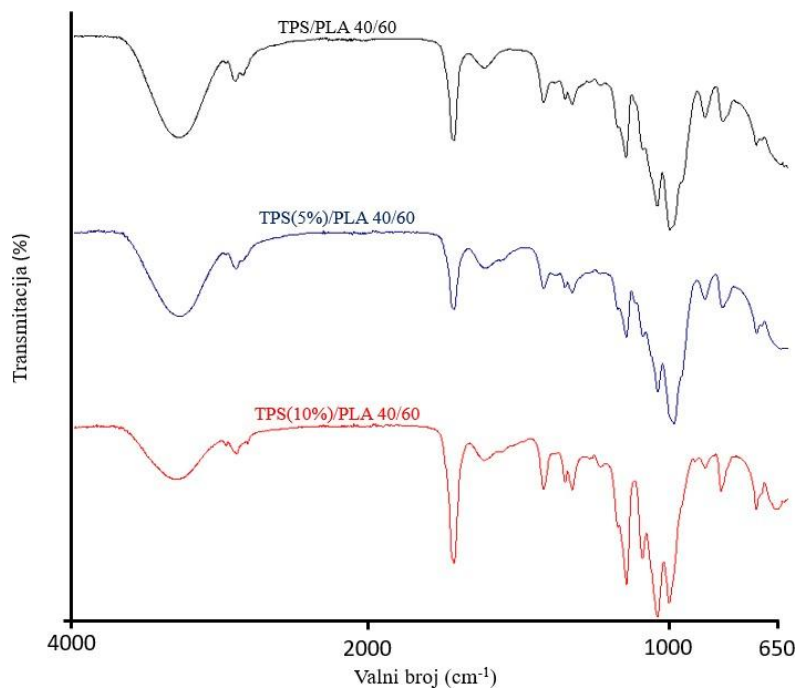
Uspoređujući spektre prirodnog i termoplastičnog škroba (slika 33) uočava se povećanje intenziteta maksimuma pri  $2926\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuje na istežanje C-H veze u  $\text{CH}_2$  skupini. Dodatkom limunske kiseline vidljiva je pojava 3 nove vrpce. Kod TPS(5%) (slika 34) pojavljuju se maksimumi pri  $1730\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuje na istežanje karbonilne skupine te pri  $1234\text{ cm}^{-1}$  i  $1211\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuju na istežanje C-O veze. Analogno tome, kod TPS(10%) (slika 37) vidljivi su maksimumi pri  $1724\text{ cm}^{-1}$ ,  $1238\text{ cm}^{-1}$  i  $1207\text{ cm}^{-1}$ . Navedeni maksimumi su karakteristični za veze iz esterske skupine, što ukazuje da je dodatkom limunske kiseline škrobu došlo do esterifikacije (slika 10) [26].



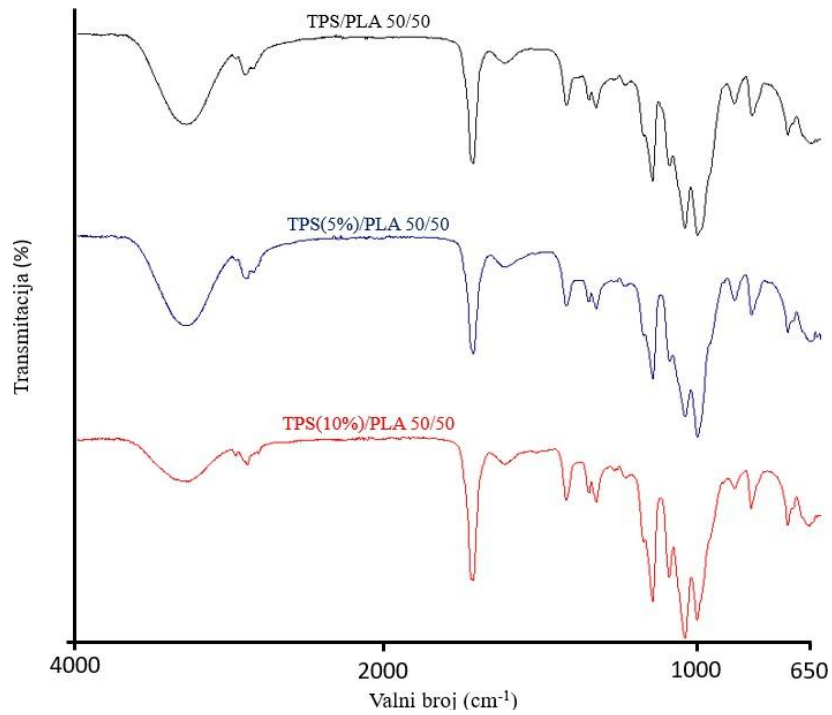
Slika 33. FTIR spektri prirodnog krumpirovog škroba i TPS-a



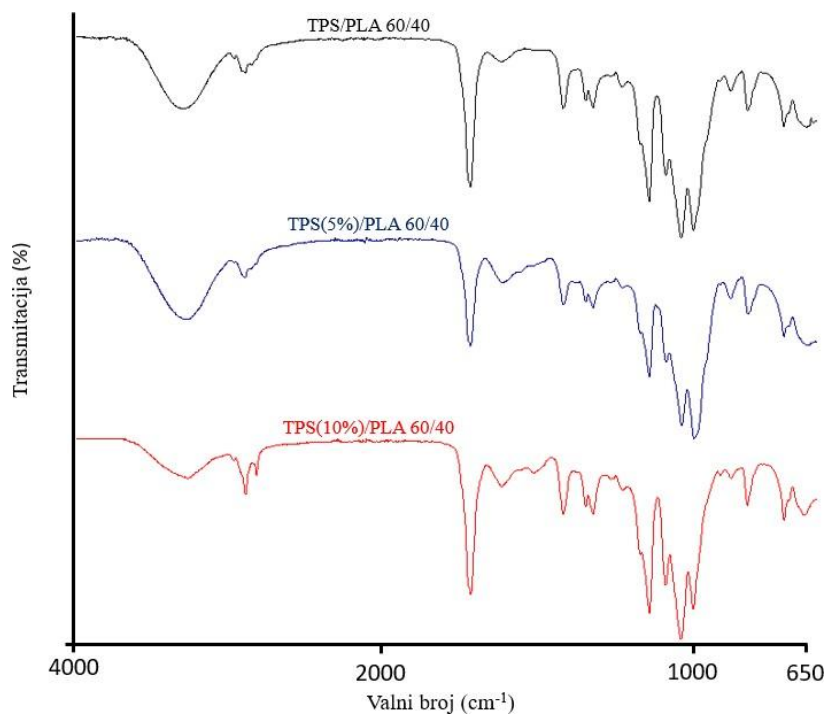
Slika 34. FTIR spektri prirodnog krumpirovog škroba, TPS, TPS(5%) i TPS(10%)



Slika 35. FTIR spektri mješavina TPS/PLA 40/60 bez i s dodatkom limunske kiseline



Slika 36. FTIR spektri mješavina TPS/PLA 50/50 bez i s dodatkom limunske kiseline



Slika 37. FTIR spektri mješavina TPS/PLA 60/40 bez i s dodatkom limunske kiseline

Na spektrima TPS/PLA polimernih mješavina različitog udjela bez i s dodatkom limunske kiseline pojavljuju se svi maksimumi karakteristični za PLA, TPS i TPS-citrate (slika 35-37). Kod svih mješavina dobiveni su isti maksimumi, a razlike između mješavina mogu se vidjeti u intenzitetima pojedinih maksimuma ovisno o udjelu pojedine komponente (slike 35-37).

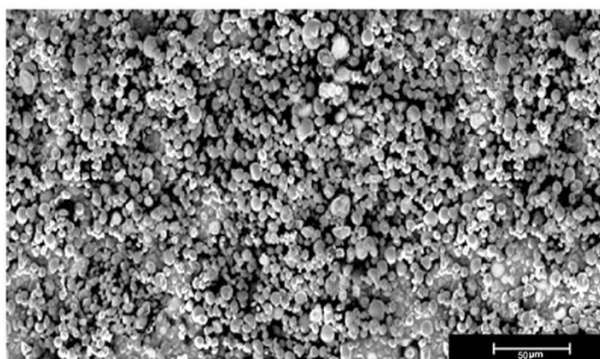
Prema slici 35 gdje su prikazani FTIR spektri TPS/PLA 40/60 mješavina možemo vidjeti kako se kod uzorka TPS(10%)/PLA 40/60 povećao maksimum pri  $1748\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje istežanje C=O veze iz lanca PLA. [26]. Nadalje, možemo vidjeti povećanje maksimuma pri  $1181, 1129$  te  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Navedeni maksimumi nalaze se u rasponu  $1000\text{ cm}^{-1}$ - $1300\text{ cm}^{-1}$  te upućuju na istežanje C-O veze. [36].

Na slici 36 prikazani su FTIR spektri TPS/PLA 50/50 mješavina. Vidimo identično povećanje maksimuma kod uzorka TPS(10%)/PLA 50/50 u odnosu na TPS/PLA 50/50 kao kod uzoraka TPS(10%)/PLA 40/60, odnosno TPS/PLA 40/60.

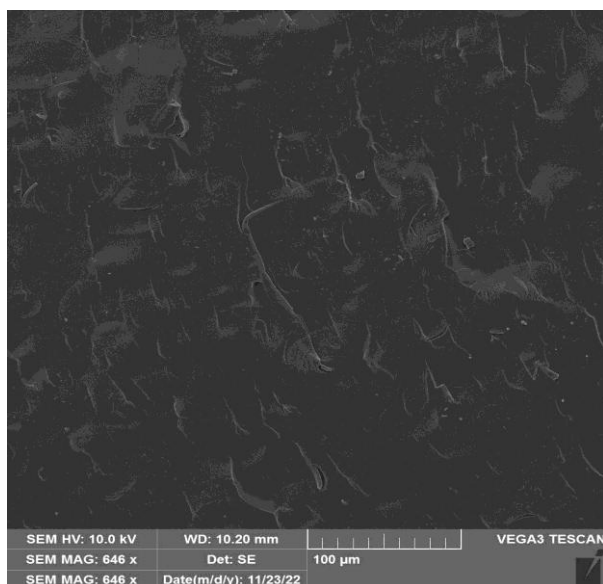
Na slici 37 prikazani su FTIR spektri TPS/PLA mješavina 60/40. Također povećanje istih navedenih maksimuma možemo vidjeti kod uzorka TPS(10%)/PLA 60/40 u odnosu na TPS/PLA 60/40. Međutim vidimo i povećanje maksimuma pri  $2924\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na istežanje C-H veze lanca TPS-a. [26]

## 4.2 Rezultati SEM analize

Za određivanje morfologije i mehanizma popuštanja polimernih mješavina često korištena mikroskopska tehnika je pretražna elektronska mikroskopija (SEM) kojom se određuje veličina i oblik faza u polimernoj mješavini, kao i adhezija između komponenata u mješavini. Praćena je prijelomna površina ruba ispitivanih koja se dobila prijelomom površine pripremljenih uzoraka u tekućem dušiku. Kako bi se ispitivanim uzorcima povećala vodljivost, prije snimanja pretražnim elektronskim mikroskopom, površine loma su naparene zlatom u inertnoj atmosferi argona. Dobivene SEM mikrofotografije prikazane su na slikama 39.-51. SEM mikrografija prirodnog krumpirovog škroba preuzeta je iz literature i prikazana na slici 38.

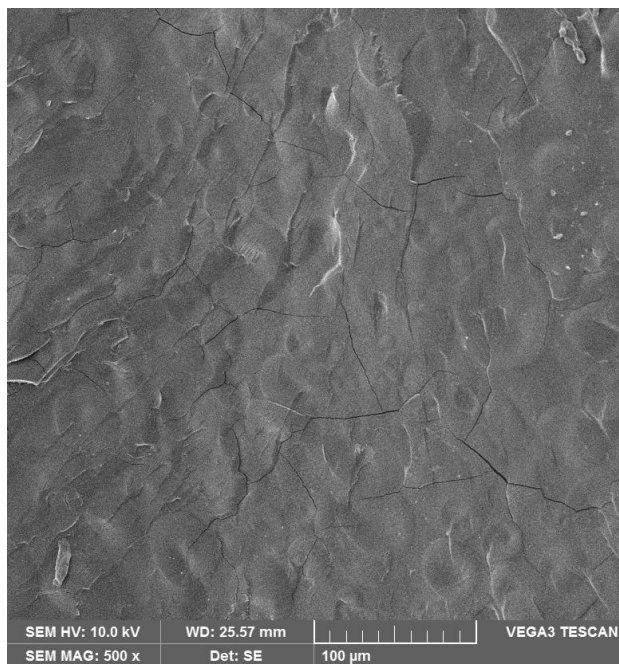


Slika 38. SEM mikrografija prirodnog krumpirovog škroba [37]

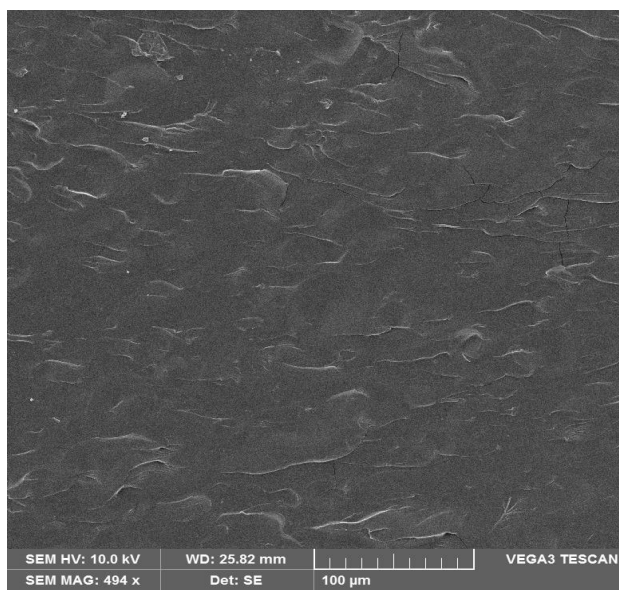


Slika 39. SEM mikrografija TPS-a

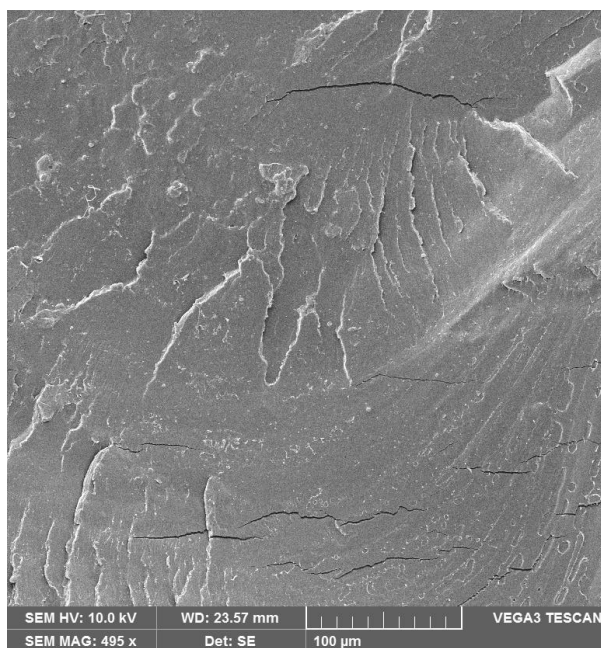




Slika 40 SEM mikrografija TPS(5%)

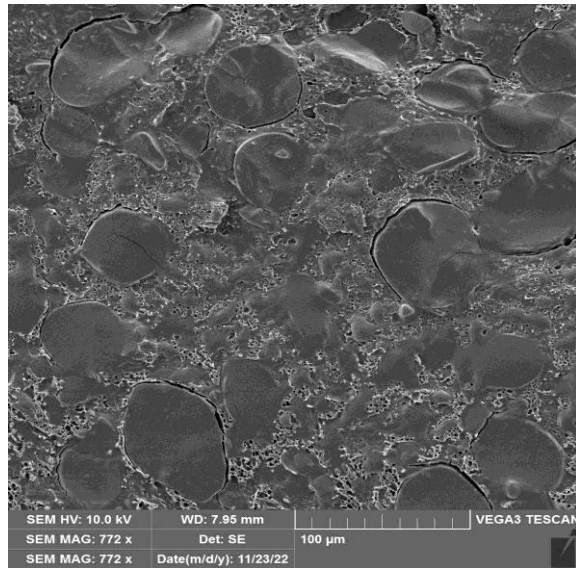


Slika 41. SEM mikrografija TPS(10%)

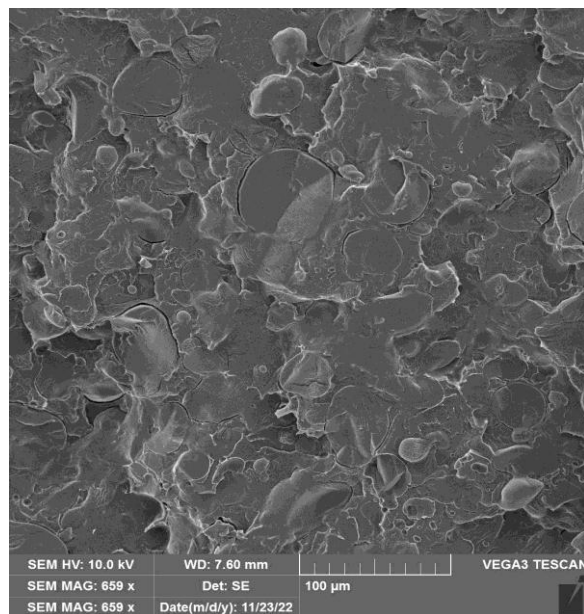


Slika 42. SEM mikrografija PLA

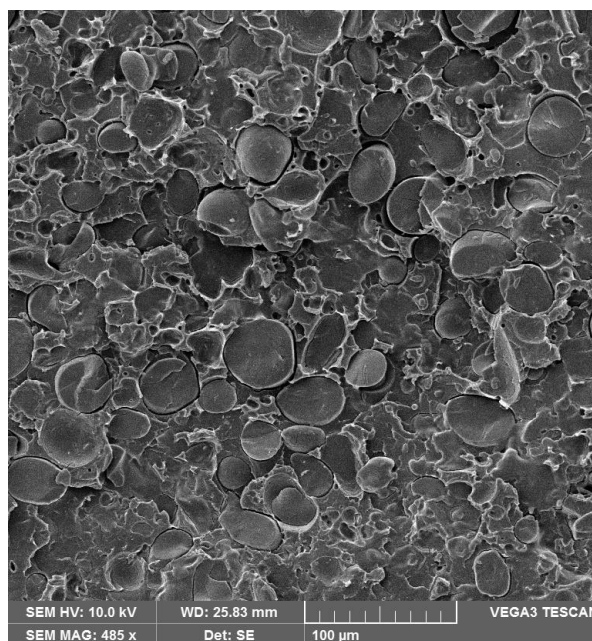
Na SEM mikrografiji krumpirovog škroba vidljive su sferične granule promjera do 10  $\mu\text{m}$  gusto pakirane koje teže aglomeraciji koja se događa tijekom umješavanja [38]. Usporedbom SEM mikrografije prirodnog krumpirovog škroba (slika 38) i SEM mikrografije TPS-a (slika 39), vidljiva je glatka, homogena struktura za sve plastificirane uzorke škroba i može se uočiti potpuni nestanak, odnosno potpuno otapanje granula škroba. Analizom SEM mikrografija moguće je potvrditi da je plastifikacija glicerolom provedena uspješno. Na SEM mikrografijama TPS-a (slike 39.-41.) mogu se jasno uočiti duge linije kroz cijeli uzorak, tj. brazde koje su nastale kao posljedica krtoq loma materijala. SEM mikrografije TPS-a, TPS(5%) i TPS(10%) vidljiva je glatka, homogena struktura bez zaostataka neotopljenog prirodnog škroba unutar strukture. Morfologija čistog PLA je kao kod TPS-a te TPS-citrata, glatka, kontinuirana i homogena s izraženim fibrilima, kao posljedica krtoq loma koji je karakterističan za PLA.(slika 42).



Slika 43. SEM mirkografija TPS/PLA 40/60



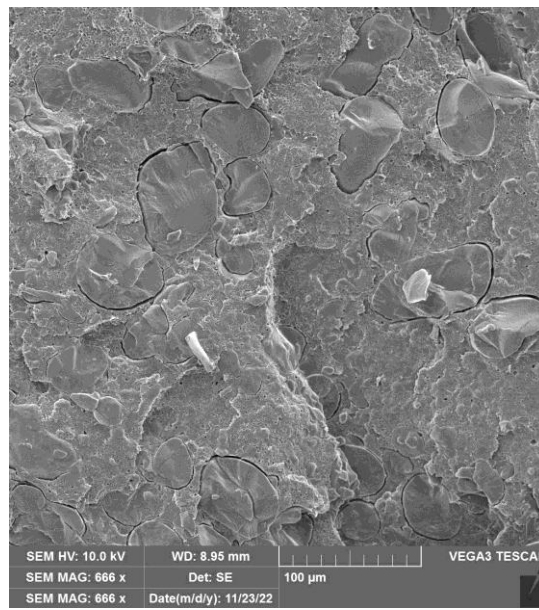
Slika 44. SEM mikrografija TPS(5%)/PLA 40/60



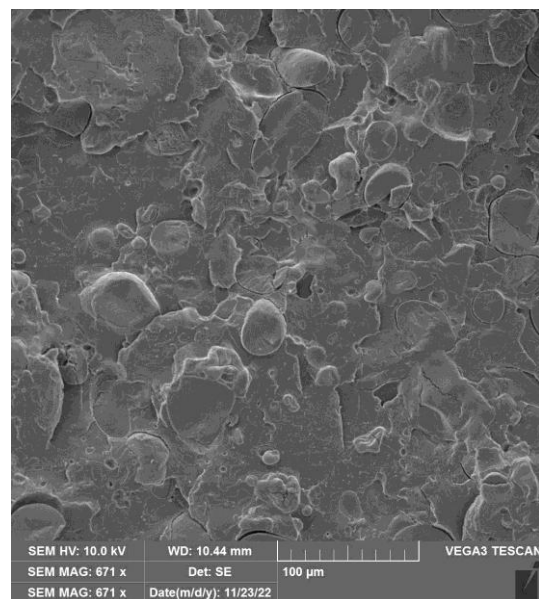
Slika 45. SEM mikrografija TPS(10%)/PLA 40/60

Na slikama 43.-45. prikazane su SEM mikrografije mješavina TPS/PLA 40/60 bez i s dodatkom limunske kiseline (5 i 10 mas.%). Na slici 46 prikazana je SEM mikrografija TPS/PLA 40/60. Vidi se gruba morfologija, dvofazna struktura s jasno vidljivim granulama TPS-a unutar PLA matrice. Moguće je uočiti jasno odvajanje faza, te nastanak vidnih linija koje obavijaju pojedine granule škroba, pokušavajući istisnuti TPS unutar PLA matrice. Iz navedeno moguće je zaključiti da je ovako nastala struktura posljedica loše adhezije između termoplastičnog škroba i PLA matrice. Obzirom da TPS pokazuje izrazito hidrofilni karakter u odnosu na hidrofobni karakter PLA za očekivati je izostanak dobre adhezije između TPS-a i PLA, koja bi pridonijela homogenoj strukturi mješavina. Odvajanje faza može loše utjecati na mehanička svojstva materijala jer se naprezanje loše prenosi.[39] Dodatkom limunske kiseline u 5 mas. % vidimo smanjenje domena TPS-a unutar PLA matrice, te manje izraženo izdvajanje termoplastičnog škroba unutar mješavine. Struktura je homogenija bez manje izražene dvofazne strukture koja ukazuje na poboljšanje adhezije dodatkom limunske kiseline. Možemo zaključiti da je bolja kompatibilnost vidljiva kod mješavine s 5 mas.% limunske kiseline (TPS(5%)/PLA 40/60). što može značiti bolju kompatibilnost mješavine. Međutim, i dalje je izražena jasna granica faza čemu je uzrok visoka međufazna napetost[40]. Povećanjem udjela limunske kiseline dvofazna struktura je jasno izražena, istiskivanje termoplastičnog škroba iz matrice PLA je jako izraženo, s nakupljanjem, odnosno aglomeraciji škroba unutar strukture. Veći udio limunske kiseline nije pridonio boljoj

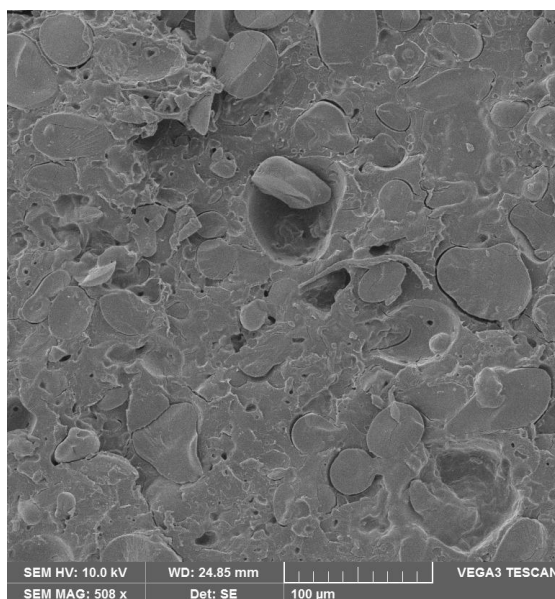
kompatibilnosti ispitivanih mješavina. Jasno je vidljiva oštra granica između termoplastičnog škroba i PLA. Moguće je uočiti da je veličina domena TPS domena manja u odnosu na uzorak bez limunske kiseline, TPS/PLA 40/60, te da je raspršenost TPS-a unutar PLA izraženija unutar PLA matrici.



Slika 46. SEM mikrografija TPS/PLA 50/50

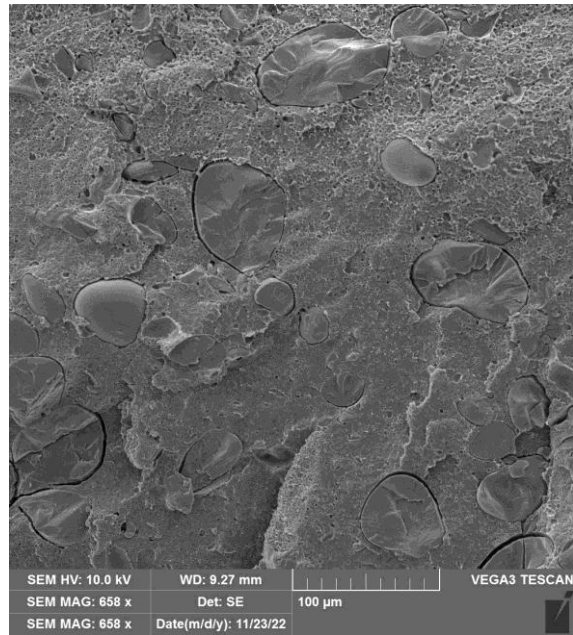


Slika 47. SEM mikrografija TPS(5%)/PLA 50/50

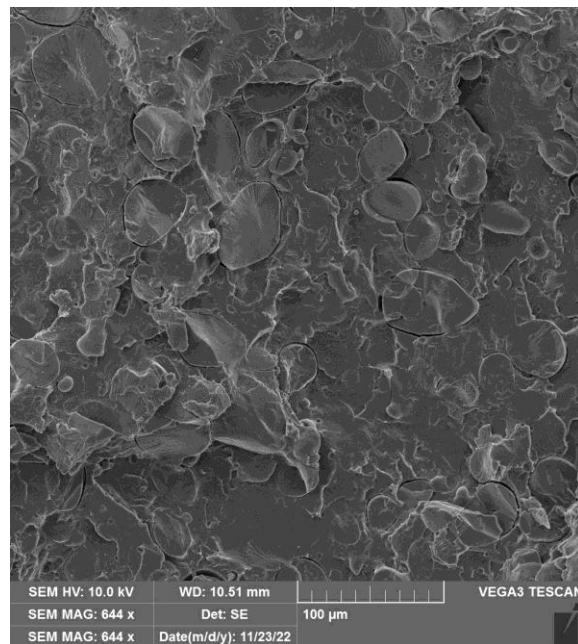


Slika 48. SEM mikrografija TPS(10%)/PLA 50/50

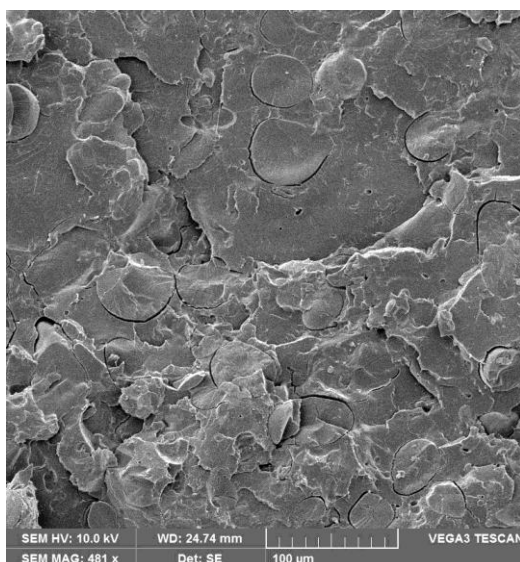
Na slikama 46.-48. prikazane su SEM mikrografije polimernih mješavina TPS/PLA 50/50 sa i bez dodatka limunske kiseline. Na SEM mikrografiji TPS/PLA 50/50 možemo uočiti TPS domene koje su nehomogeno raspršene u PLA matrici. Jasno se uočava granica faza koja je posljedica razlike u hidrofobnosti PLA i hidrofilnosti TPS-a. [39] Domene TPS-a oblikuju se u sferični oblik koji se jasno uočava unutar strukture PLA. Šupljine unutar PLA matrici manje su izražene u usporedbi s SEM mikrografijama uzorka TPS/PLA 40/60. Dodatkom 5 mas. % limunske kiseline oštra granica između faza je manje izražena, postiže se homogenija struktura bez jasno izražene dvofazne strukture. SEM mikrografije polimerne mješavine TPS(5%)/PLA 50/50 ukazuje na homogeniju strukturu, usporedi li se s ostalim promatranim uzorcima. Dodatak limunske kiseline pridonijelo je boljoj adheziji između TPS-a i PLA matrice u istom omjeru svake pojedine komponente. Na SEM mikrografiji TPS(10%)/PLA vidimo izraženo odvajanje TPS domena unutar PLA matrice. Dolazi do istiskivanja TPS i stvaranja šupljina, praznih mjesta gdje se smještao TPS. Veliku udio limunske kiseline (10 mas.%) pridonio je istiskivanju TPS-a unutar PLA matrice, ostavljajući prazna mjesta odnosno šupljine unutar strukture polimerne mješavine TPS(5%)/PLA 50/50. Nastale šupljine od istiskivanja TPS-a potencijalna su mjesta za zadržavanje vode i nakupljanje mikroorganizama kod takvih materijala.[38] Izražena je loša homogenost TPS(10%)/PLA 50/50 mješavina, kao posljedica loše adhezije.[38-40]



Slika 49. SEM mikrografija TPS/PLA 60/40



Slika 50. SEM mikrografija TPS(5%)/PLA 60/40



Slika 51. SEM mikrografija TPS(10%)/PLA 60/40

Na slikama 49.-51. prikazane su SEM mikrografije serije polimernih mješavina TPS/PLA 60/40 sa i bez dodatka limunske kiseline. U usporedbi s prethodnim promatranim SEM mikrografijama, također se uočava jasna granica između TPS-a i PLA unutar TPS/PLA 60/40 mješavine. Granule TPS-a su nehomogeno raspršene unutar PLA matrici. Obzirom da je veći udio TPS-a unutar mješavine, vidljiva je i njegova dominacija unutar strukture. Domene TPS-a su puno više izražene i njihova veličina je puno veća nego na SEM mikrografijama ostalih promatranih mješavina. Na SEM mikrografiji TPS(5%)/PLA 60/40 vidimo TPS domene različitih veličina nehomogeno dispergirane u PLA matrici. Jasno je vidljiva oštra granica faza, te je vidljiva gruba morfologija. Pojava šupljina i odvajanje TPS domena manje je izražena nego kod mješavina TPS/PLA 40/60 što može ukazivati na bolju adheziju. [40] Iz SEM mikrografije TPS(10%)/PLA 60/40 vidimo jasno izraženu oštru granicu faza, grubu morfologiju te nehomogeno raspršene TPS domene različitih veličina unutar PLA matrice. Posljedica je to loše adhezije i ne kompatibilnosti između dvije komponente unutar mješavine uzorkovane razlikom u njihovim izraženim hidrofobnim (PLA), odnosno hidrofilnim karakteru (TPS). Nadalje uspoređujući SEM mikrografije na temelju udjela TPS-a ne možemo reći da su se domene TPS- a povećale.

Analizom SEM mikrografija može se zaključiti da je najbolja adhezija postignuta kod TPS(5%)/PLA 50/50 mješavine. Na osnovu SEM mikrografija može vidjeti da dodatak 5 mas.% limunske kiseline ima bolji učinak na adheziju između TPS-a i PLA nego dodatak 10 mas.% limunske kiseline za sve ispitivane sastave TPS/PLA mješavina.



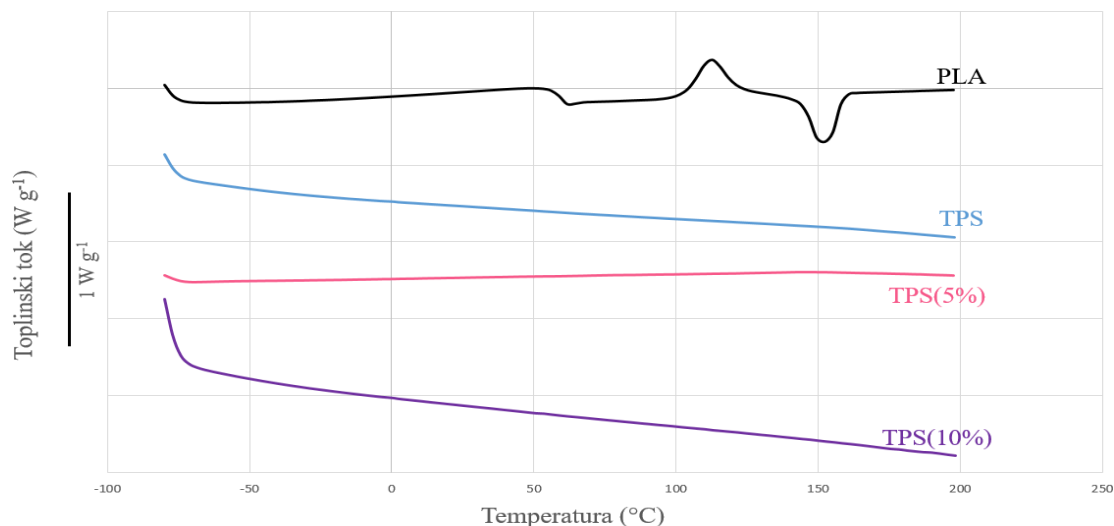
### 4.3 Rezultati DSC analize

U cilju određivanja utjecaja dodatka i udjela amorfnog biorazgradivog termoplastičnog škroba, TPS-a, na fazne prijelaze PLA, kao i limunske kiseline u udjelu od 5 i 10 mas. %, provedena je DSC analiza. Iz DSC krivulja čistog PLA, TPS/PLA polimernih mješavina različitog udjela određeni su karakteristični fazni prijelazi: staklište ( $T_g/ ^\circ\text{C}$ ), temperatura hladne kristalizacije ( $T_{cc}/ ^\circ\text{C}$ ), talište ( $T_m/ ^\circ\text{C}$ ), entalpije hladne kristalizacije i taljenja ( $\Delta H_{cc}/ \text{Jg}^{-1}$ ,  $\Delta H_m/ \text{Jg}^{-1}$ ) te je izračunat stupanj kristalnosti ( $\chi_c/ \%$ ) (tablica 4). Stupanj kristalnosti izračunat je prema jednadžbi 1, pri čemu je kao entalpija taljenja 100 % kristalnog PLA uzeta vrijednost od  $93,1 \text{ Jg}^{-1}$  [34].

$$\chi_c/ \% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 * w(PLA)} \times 100$$

Na slikama od 52 do 55 prikazane su DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PLA i TPS/PLA mješavina različitog sastava bez i uz dodatak limunske kiseline. Vrijednosti očitanih karakterističnih temperatura i entalpija za PLA i TPS/PLA mješavine sumirane su u tablici 4.

Na DSC termogramu (slika 52) PLA polimera tijekom ciklusa zagrijavanja kod temperature oko  $58,5^\circ\text{C}$  javlja se staklište, nakon kojeg je vidljiv egzoterman prijelaz hladne kristalizacije oko  $112,4^\circ\text{C}$  i endoterman prijelaz taljenja kod oko  $152,1^\circ\text{C}$ , što ukazuje na semikristalnu strukturu PLA polimera. Staklište predstavlja područje prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje, odnosno područje u kojem se polimerni lanci nalaze u stanju niže energije pri kojem skupine samo titraju oko ravnotežnog položaja. Egzotermni prijelaz koji se javlja odmah nakon staklišta predstavlja hladnu kristalizaciju PLA i ukazuje na sporu kristalizaciju, odnosno da PLA pri brzini hlađenja od  $10 ^\circ\text{C min}^{-1}$  (koja je provedena u ovom ispitivanju) nije u potpunosti kristalizirao tijekom procesa hlađenja te da nakon staklišta molekularni lanci polilaktida imaju dovoljnu fleksibilnost da kristaliziraju. Daljnjim porastom temperature povećava se gibanje makromolekula te dolazi do prestrukturiranja makromolekulnih lanaca dolazi do taljenja kristalnih domena PLA i pojave endoternog prijelaza s jasno izraženim maksimumom pri  $152,1 ^\circ\text{C}$ , te entalpijom taljenja u iznosu od  $20,2 \text{ Jg}^{-1}$ .

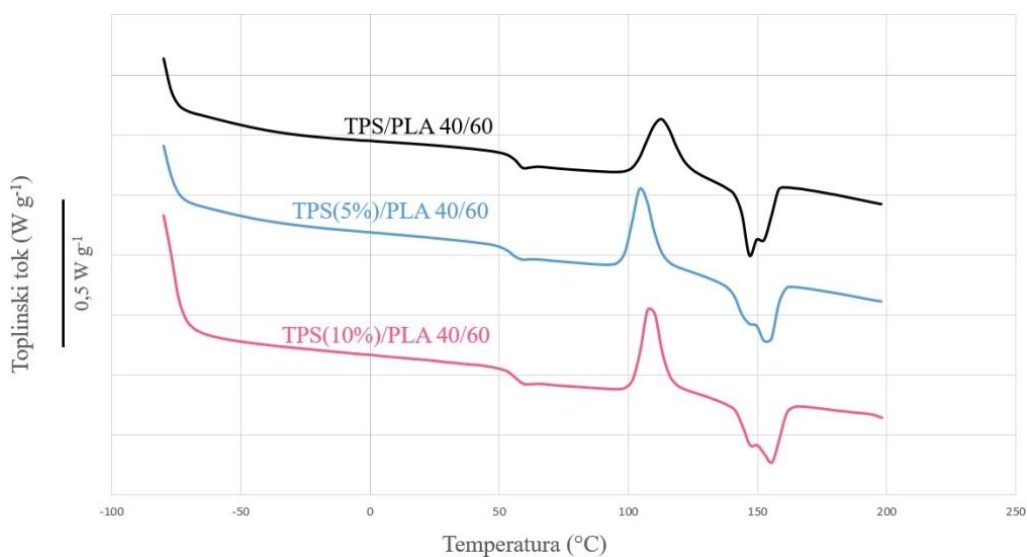


Slika 52. DSC krivulje zagrijavanja za uzorke PLA, TPS, TPS(5%) i TPS(10%)

Iz DSC termograma termoplastičnog škroba sa i bez dodatka limunske kiseline ne uočavaju se jasno nikakvi karakteristični prijelazi. Obzirom da plastifikacijom krumpirovog škroba dolazi do narušavanja kristalne strukture, odnosno kristalne komponente amilopektina unutar strukture škroba, za TPS je karakteristično da je potpuno amorfni polimerni materijal. Obzirom na potpunu amorfnost TPS-a bilo bi za očekivati pojava staklišta za sve ispitivane uzorke TPS-a, odnosno TPS, TPS (5%) i TPS(10%). Kako je vidljivo na slici 52., za sve ispitivane uzorke TPS-a nije bilo moguće sa sigurnošću detektirati staklišta TPS-a. DSC analizom, nepouzdana je variralo u rasponu između  $-40^{\circ}\text{C}$  i  $-60^{\circ}\text{C}$ , stoga staklišta TPS-a, TPS(5%) i TPS(10%) nije niti prikazano u tablici 4. Za točnu analizu staklišta TPS-a bilo bi dobro uključiti karakterizaciju sa dinamičkim mehaničkim analizatorom gdje se staklišta uočava kao jasni maksimum na krivulji tangensa kuta gubitka.

Na slici 53. prikazane su DSC krivulje zagrijavanja TPS/PLA 40/60 sa i bez dodatka limunske kiseline. Za sve mješavine krivulje pokazuju iste karakteristične prijelaze kao i PLA. Može se uočiti razlika u piku taljenja, dolazi do pojave dvostrukog pika taljenja PLA. Pojava dvostrukog pika taljenja objašnjava se s dva različita pristupa. Prvi pristup govori da se formiraju dvije različite kristalne forme PLA,  $\alpha$ -oblik (pseudo-ortorombski, pseudo-heksagonalni ili ortorombski) koji ima više talište i  $\beta$ -oblik (ortorombski ili trigonalni) koji ima nešto niže talište. Drugi pristup objašnjava se modelom taljenje-rekristalizacija. Prema tom pristupu, manji nesavršeni kristali prelaze u stabilnije kristalne forme tijekom zagrijavanja, mehanizmom taljenja i rekristalizacije. Drugim riječima, taljenje i rekristalizacija se prema

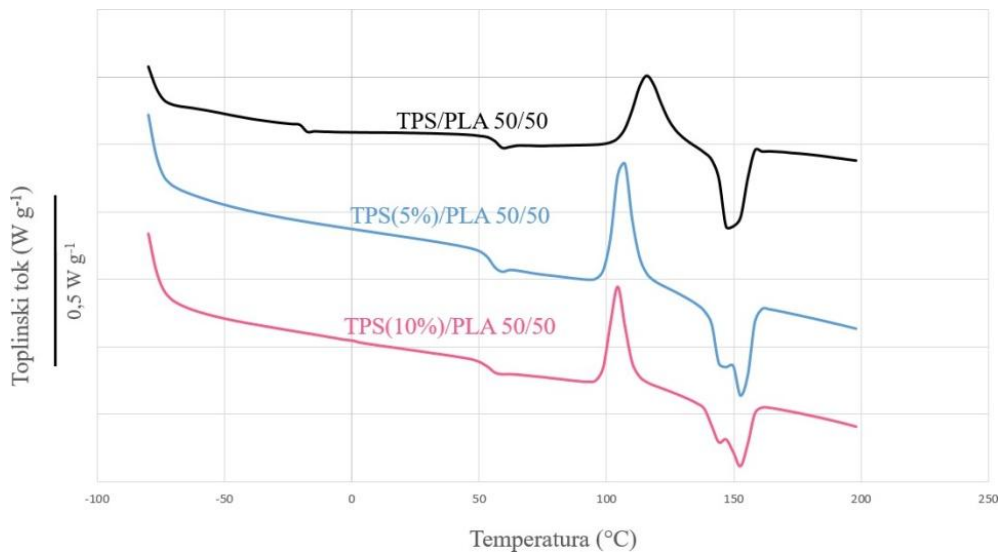
ovom pristupu odvijaju istovremeno [10]. Dodatkom 5 mas. % limunske kiseline dolazi do pomaka staklišta prema nižim vrijednostima za oko 3 °C što može ukazivati na djelomičnu mješljivost TPS/PLA mješavina 40/60. Povećanjem udjela limunske kiseline (10 mas. %) dolazi do porasta staklišta u odnosu na polimernu mješavinu s manjim udjelom dodane kiseline, što ukazuje na nemješljivost dodatkom većeg udjela limunske kiseline. Usporedimo li sa staklištem čistog PLA, vidljiv je pomak staklišta prema nižoj vrijednosti. Temperatura hladne kristalizacije pomiče se prema nižim vrijednostima i to za oko 7,4 °C dodatkom 5 mas. % limunske kiseline, no bez značajnijeg pomaka dodatkom 10 mas. % limunske kiseline. Sniženje entalpije kristalizacije,  $\Delta H_c$ , vidljivo je u usporedbi s čistim PLA dok utjecaj limunske kiseline nema značajnog utjecaja, vrijednosti su gotovo iste. Temperatura taljenja,  $T_m$ , se neznatno smanjuje dodatkom TPS-a u polimernoj mješavini TPS/PLA 40/60 kao i povećanjem udjela limunske kiseline. Budući da se temperatura taljenja PLA ne mijenja znatno dodatkom TPS-a kao i dodatkom limunske kiseline može se pretpostaviti da ne dolazi do promjene unutar kristalne strukture PLA i to vezano za veličinu kristala i njihovu uređenost, odnosno savršenost. Stupanj kristalnosti čistog PLA iznosi 21,7 %. Dodatkom TPS-a dolazi do povećanja stupnja kristalnosti PLA na 26,9 % što se može pripisati djelovanju TPS kao nukleacijskog agensa te utjecaj na proces hladne kristalizacije PLA. [10] Drugim riječima, TPS povećava sposobnost kristalizacije PLA i omogućuje pravilno slaganje lanaca PLA u kristalnu strukturu. Više kristalne faze u mješavinama za posljedicu ima veću krutost materijala, više talište kao i bolju temperaturnu stabilnost, no naravno što se u konačnici održava i na bolja mehanička svojstva takvih materijala.



Slika 53. DSC krivulje zagrijavanja za uzorke TPS/PLA 40/60, TPS(5%)/PLA 40/60 i TPS(10%)/PLA 40/60

Na slici 54. prikazane su DSC krivulje zagrijavanja TPS/PLA 50/50 sa i bez dodatka limunske kiseline. Sve mješavine pokazuju karakteristične prijelaze kao i PLA. Također kao i kod uzoraka TPS/PLA 40/60 može se uočiti pojava dvostrukog pika taljenja čiji je uzrok prethodno objašnjen. Dodatkom 5 mas. % limunske kiseline staklište se pomiče za 2,5 °C naniže, dok se dodatkom 10 mas. % limunske kiseline staklište se snižava za 3,2 u usporedbi s polimernom mješavinom bez dodatka limunske kiseline TPS/PLA 50/50 °C. Entalpija kristalizacije za uzorak TPS/PLA 50/50 pada u odnosu na PLA, ali dodatak limunske kiseline u 5 mas. % povećava entalpiju kristalizacije za 3 Jg<sup>-1</sup> u odnosu na TPS/PLA 50/50, dok dodatak limunske kiseline u 10 mas. % smanjuje istu za 2,9 Jg<sup>-1</sup> u odnosu na uzorak TPS/PLA 50/50. Temperatura taljenja,  $T_m$ , se dodatkom TPS-a neznatno smanjuje u odnosu na PLA, a dodatkom 5 mas. % limunske kiseline povećava za 4,9 °C u odnosu na uzorak TPS/PLA 50/50 dok daljnji dodatak limunske kiseline nema utjecaja na temperaturu taljenja,  $T_m$ . Kao i kod serija uzoraka TPS/PLA 40/60, može se reći da ovdje dodatak TPS-a nema utjecaj na veličinu kristala PLA i njihovu uređenost, savršenost. Stupanj kristalnosti,  $\chi_c$ , se dodatkom TPS-a znatno povećava u odnosu na PLA i to za 11,4% za uzorak TPS/PLA 50/50, te za 23.8% za uzorak TPS(5%)/PLA 50/50, dok uzorak TPS(10%)/PLA 50/50 ima najmanji stupanj kristalnosti u usporedbi s ostalim ispitivanim mješavinama. Veći udio

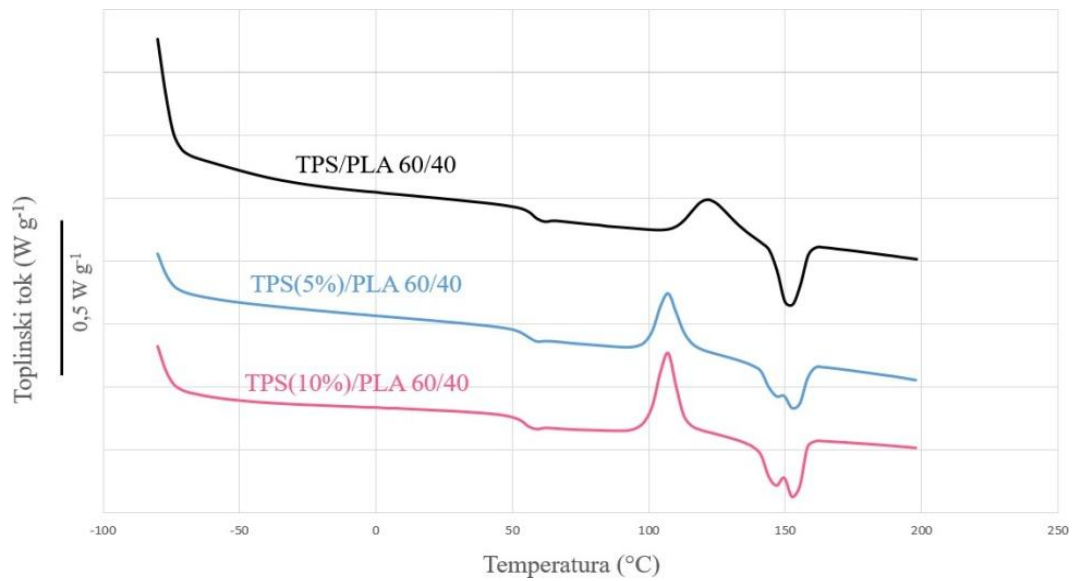
kristalne faze pozitivno se odražava na toplinsku stabilnost materijala te na mehanička svojstva.



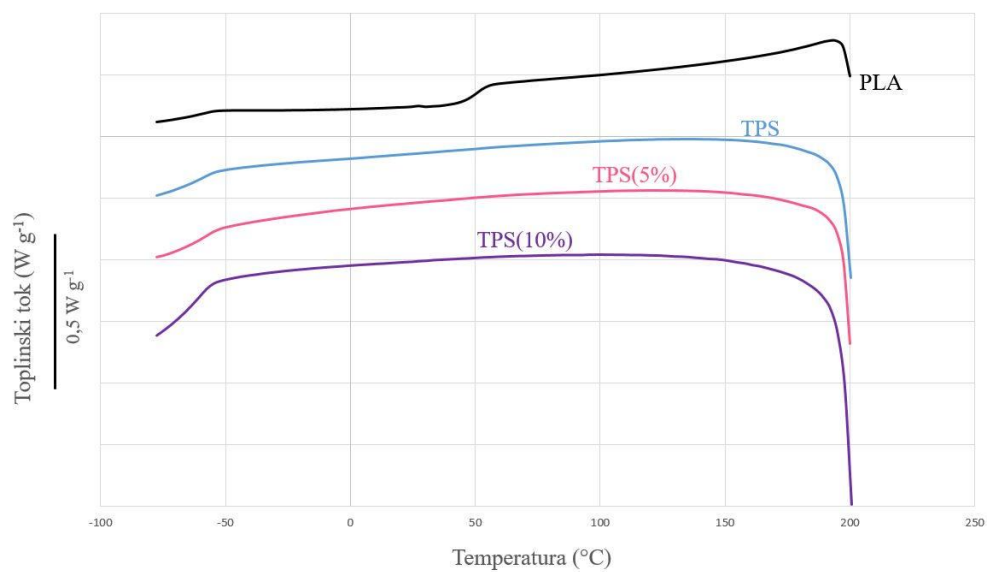
Slika 54. DSC krivulje zagrijavanja za uzorke TPS/PLA 50/50, TPS(5%)/PLA 50/50 i TPS(10%)/PLA 50/50

Na slici 55. vidimo DSC krivulje zagrijavanja TPS/PLA 60/40 sa i bez dodatka limunske kiseline. Kao i prethodne serije mješavina, serija TPS/PLA 60/40 pokazuje karakteristične prijelaze kao i PLA. Također, kao i kod prethodnih uzoraka, može se uočiti pojava dvostrukog pika taljenja čiji je uzrok pojave prethodno objašnjen. Dodatkom 5 mas. % limunske kiseline staklište se pomiče za 2,1 °C naniže, dok se dodatkom 10 mas. % limunske kiseline staklište se snižava za 3,5 °C u odnosu na polimernu mješavinu bez dodatka limunske kiseline TPS/PLA 60/40. Entalpija kristalizacije za uzorak TPS/PLA 60/40 za 4,3 Jg<sup>-1</sup> pada u odnosu na PLA, ali dodatak limunske kiseline u 5 i 10 mas. % povećava entalpiju kristalizacije u odnosu na TPS/PLA 60/40. Temperatura taljenja,  $T_m$ , se neznatno smanjuje u odnosu na PLA, no dodatkom 5 mas. % limunske kiseline temperatura taljenja povećava se za 2,2 °C u odnosu na uzorak TPS/PLA 60/40 dok daljnji dodatak limunske kiseline povećava temperaturu taljenja,  $T_m$ , za 0,2°C . Kao i kod prethodnih serija, može se reći da ovdje dodatak TPS-a nema utjecaj na veličinu kristala PLA i njihovu uređenost. Stupanj kristalnosti,  $\chi_c$ , se dodatkom TPS-a znatno povećava u odnosu na čisti PLA. Vidljivo je povećanje i to za 25,6% za uzorak TPS/PLA 60/40, te za 26,4% za uzorak TPS(5%)/PLA 50/50, te za 36,3% u odnosu na PLA. Iz navedenog možemo zaključiti kako

TPS, kao i modificirani TPS s limunskom kiselinom ima nukleacijski učinak na PLA, povećavajući stupanj kristalnosti PLA.



Slika 55. DSC krivulje zagrijavanja za uzorke TPS/PLA 60/40, TPS(5%)/PLA 60/40 i TPS(10%)/PLA 60/40



Slika 56. DSC krivulje hlađenja za uzorke PLA, TPS, TPS(5%) i TPS(10%)

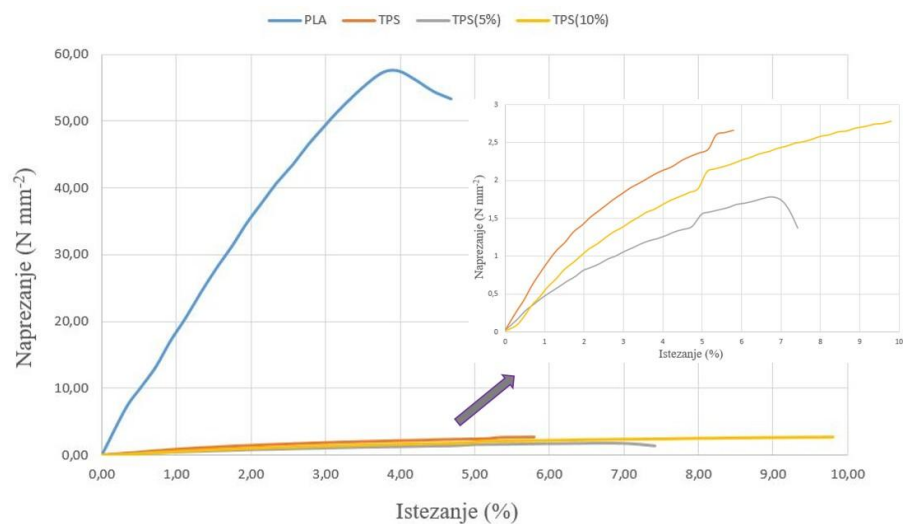
Na slici 56 prikazane su krivulje hlađena PLA, TPS, TPS(5%) i TPS(10%). Na grafu nije prikazan ni jedan karakterističan prijelaz. Također za mješavine TPS/PLA krivulje hlađenja nisu prikazale ni jedan karakterističan prijelaz stoga su izostavljeni u ovoj raspravi.

Tablica 4. Rezultati DSC analize

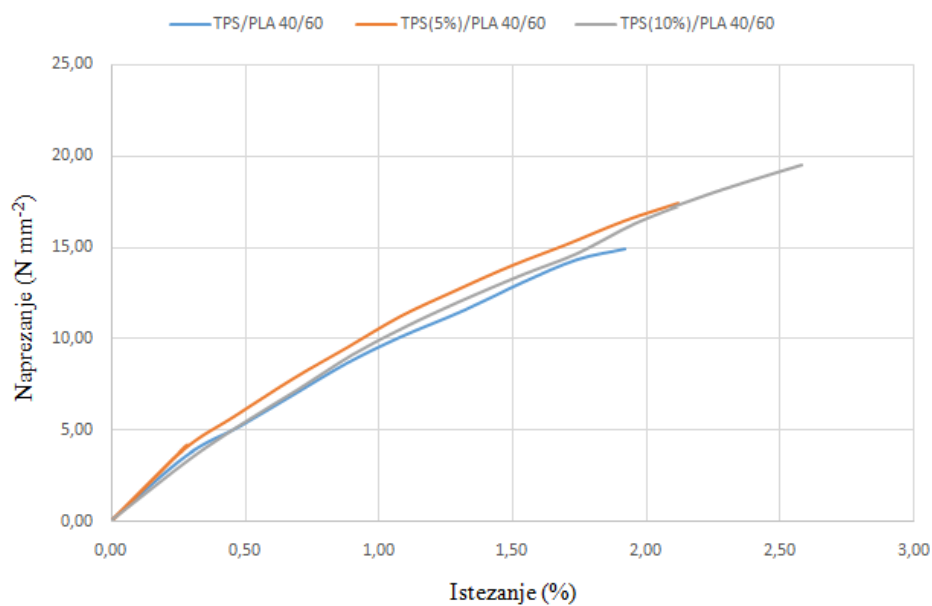
Uzorak	$T_g$ , °C	$T_{cc}$ , °C	$\Delta H_{cc}$ , Jg <sup>-1</sup>	$T_m$ , °C	$\Delta H_m$ , Jg <sup>-1</sup>	$\chi_c$ , %
<b>PLA</b>	58,5	112,4	20,9	152,1	20,2	21,7
<b>TPS/PLA 40/60</b>	56,0	112,7	16,2	147,0	15,0	26,9
<b>TPS/PLA 50/50</b>	56,3	115,6	18,7	148,0	15,4	33,1
<b>TPS/PLA 60/40</b>	56,8	122,0	16,6	151,4	17,6	47,3
<b>TPS(5%)/PLA 40/60</b>	53,6	105,0	15,9	153,7	16,8	30,1
<b>TPS(5%)/PLA 50/50</b>	53,8	106,2	21,7	152,9	21,2	45,5
<b>TPS(5%)/PLA 60/40</b>	54,7	106,9	17,1	153,6	17,9	48,1
<b>TPS(10%)/PLA 40/60</b>	55,2	108,7	16,8	154,7	16,5	29,5
<b>TPS(10%)/PLA 50/50</b>	53,1	104,4	15,8	152,7	14,1	30,3
<b>TPS(10%)/PLA 60/40</b>	53,3	106,9	22,7	153,4	21,6	58,0

#### 4.4 Rezultati rasteznih svojstava

Mehanička svojstva svih pripremljenih uzoraka određena su rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici. Mehanička svojstva polimernih materijala definiraju se karakterističnim vrijednostima koji opisuju ponašanje materijala pod djelovanjem vanjske sile i slabljenje materijala u uvjetima uporabe. Kao rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava dobivene su krivulje istežanje- naprežanje te su očitane srednje vrijednosti rasteznih svojstava provedenih na pet epruveta svakog pojedinog ispitivanog uzorka. Rezultati ispitivanja rasteznih svojstava, odnosno mehaničkih svojstava, čistih komponenata PLA, TPS, TPS(5%), TPS(10%) kao i pripremljenih TPS/PLA mješavina prikazani su u tablici 5. i na slikama od 57-60.

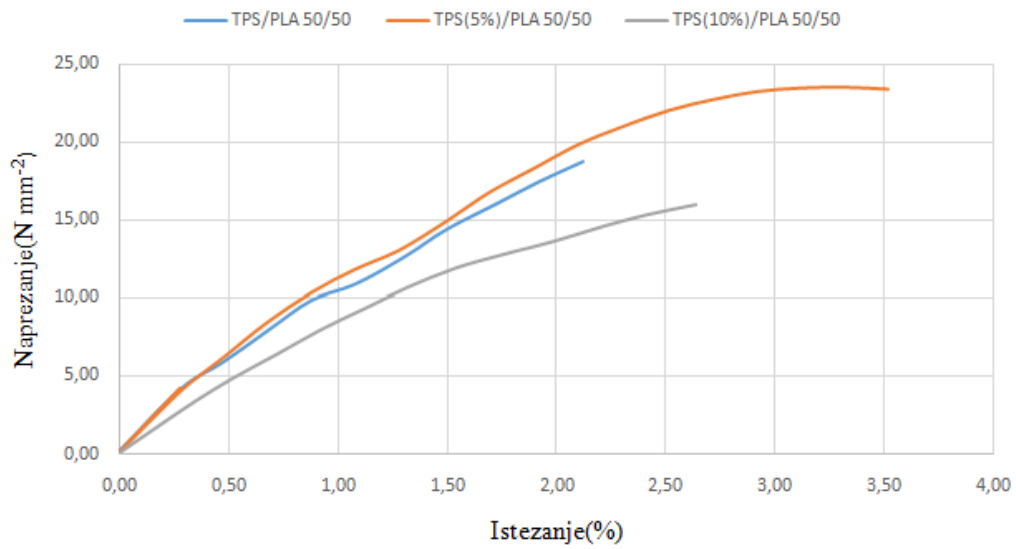


Slika 57. Krivulje naprežanje-istežanje za uzorke PLA, TPS, TPS(5%) te TPS(10%) te uvećani prikaz krivulja za TPS, TPS(5%) i TPS(10%)

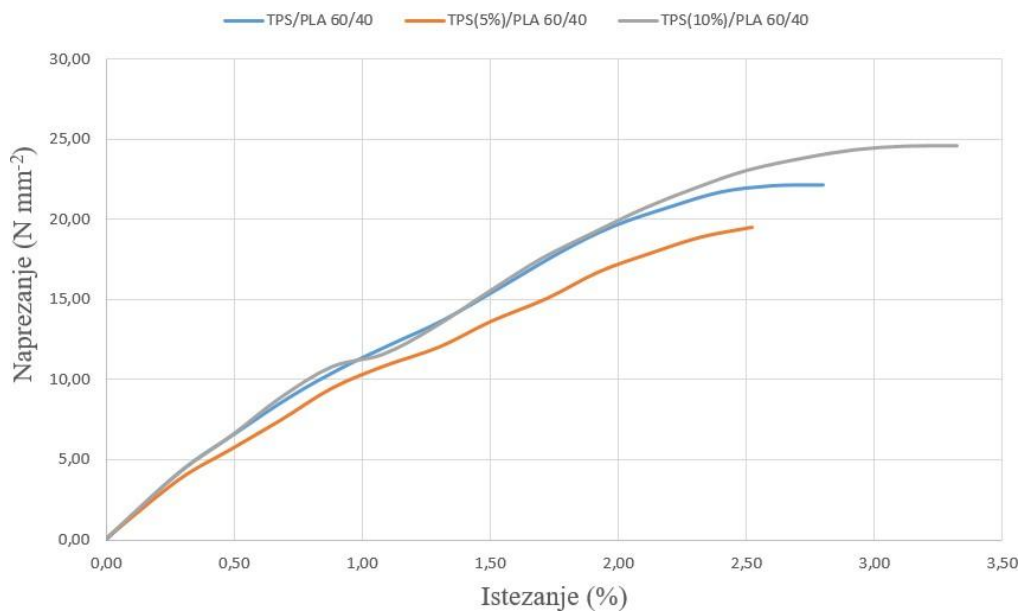


Slika 58. Krivulje naprežanje-istežanje uzoraka TPS/PLA 40/60, TPS(5%)/PLA 40/60 te TPS(10%)/PLA 40/60





Slika 59. Krivulje naprežanje-istežanje uzoraka TPS/PLA 50/50, TPS(5%)/PLA 50/50 te TPS(10%)/PLA 50/50



Slika 60. Krivulje naprežanje-istežanje uzoraka TPS/PLA 60/40, TPS(5%)/PLA 60/40 te TPS(10%)/PLA 60/40

Tablica 5. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

Uzorak	$\sigma$ , N mm <sup>-2</sup>	$\varepsilon$ , %	$E$ , N mm <sup>-2</sup>	$W$ , N m
<b>PLA</b>	55,986	4,616	2382,04	0,88
<b>TPS</b>	2,570	5,900	64,80	0,07
<b>TPS(5%)</b>	1,950	9,000	34,42	0,07
<b>TPS(10%)</b>	2,642	9,892	49,72	0,11
<b>TPS/PLA 40/60</b>	14,214	1,712	1170,15	0,08
<b>TPS/PLA 50/50</b>	18,468	2,084	1326,38	0,14
<b>TPS/PLA 60/40</b>	21,186	2,836	1362,28	0,23
<b>TPS(5%)/PLA 40/60</b>	17,510	2,084	1363,60	0,14
<b>TPS(5%)/PLA 50/50</b>	23,650	3,440	1528,16	0,31
<b>TPS(5%)/PLA 60/40</b>	19,684	2,604	1371,28	0,19
<b>TPS(10%)/PLA 40/60</b>	20,240	2,948	1140,52	0,22
<b>TPS(10%)/PLA 50/50</b>	15,568	2,552	945,38	0,15
<b>TPS(10%)/PLA 60/40</b>	24,760	3,360	1396,46	0,31

Iz dobivenih krivulja naprezanje-istezanje određene su slijedeće veličine: prekidna čvrstoća ( $\sigma$ / Nmm<sup>-2</sup>), prekidno istezanje ( $\varepsilon$ / %), Youngov modul odnosno rastezni modul ( $E$ / Nmm<sup>-2</sup>) te rad loma ( $W$ / Nm) koji su prikazani u tablici 5. Na slici 57. i iz tablice 5 vidljivo je da PLA kao kruti i kruti materijal ima znatno izraženu prekidnu čvrstoću u usporedbi s termoplastični škrobom. Prekidna čvrstoća PLA iznosi 55,986 Nmm<sup>-2</sup>, dok s druge strane TPS kao i TPS(5%) i TPS(10%) odlikuju se izrazito niskom vrijednosti prekidne čvrstoće koja se kreće u rasponu od 1,950 do maksimalne vrijednosti od 2,642 Nmm<sup>-2</sup>, s najmanje zabilježenom prekidnom čvrstoćom za TPS(5%). S druge strane, termoplastični škrob odlikuje se izraženom vrijednosti prekidnog istezanja od 5,9 % uspoređi li se s čistim PLA koji se izrazito kruti materijal visoke vrijednosti rasteznog modula od 2382,04 Nmm<sup>-2</sup> i vrlo malih vrijednosti istezanja materijala od samo 4,6 %. Obzirom na izraženu krutost PLA, vidljivo iz vrijednosti rasteznog modula, termoplastični škrob je vrlo mekan materijal, vrlo niske vrijednosti rasteznog modula od samo 64,80 Nmm<sup>-2</sup>. Dodatkom limunske kiseline krutost se termoplastičnog škroba još više smanjuje. Iz tablice 5 može se uočiti da su prekidna čvrstoća, rastezni modul i rad loma za TPS/PLA mješavine po vrijednosti između vrijednosti čistih komponenti, PLA i TPS dok prekidno istezanje mješavina ukazuje na sniženje vrijednosti, niže i od samog čistog PLA. Vidljiv je doprinos povećanja udjela PLA

na smanjenje krutosti polimernih mješavina, a s druge strane doprinos dodatka termoplastičnog škroba na istezanje ispitivanih polimernih mješavina. Youngov modul, odnosno rastezni modul, predstavlja nagib linearnog dijela krivulje naprezanje- istezanje i ukazuje na krutost materijala, dok rad loma predstavlja površinu ispod krivulje i ukazuje na žilavost materijala. Kod krute i krhke komponente, PLA, uočavamo izrazito visoku vrijednost prekidne čvrstoće i rasteznog modula te izrazito nisku vrijednost prekidnog istezanja (slika 57, tablica 5). Dodatkom limunske kiseline u TPS vidljivo je izrazito povećanje prekidnog istezanja do vrijednosti od 9,89%. Dodatkom TPS-a i TPS-citrata u PLAmješavine vrijednosti rasteznog modula znatno se snižava što ukazuje na smanjenje krutosti u TPS/PLA mješavinama dodatkom TPS-a kao i modifikacijom limunskom kiselinom. Kod mješavina TPS/PLA 40/60, TPS(5%)/PLA 40/60 i TPS(10%)/PLA 40/60 (slika 58) uočava se trend porasta vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i žilavosti materijala povećanjem udjela limunske kiseline, a najveća vrijednost rasteznog modula je za uzorak TPS(5%)/PLA 40/60. Najveće vrijednosti rasteznih svojstava ima uzorak TPS(5%)/PLA 50/50, dok kod uzorka TPS(10%)/PLA 50/50 svojstva su nešto nižih vrijednosti, pri čemu prekidna čvrstoća i rad loma bilježe sniženje vrijednosti u usporedbi s mješavinama bez limunske kiseline (TPS/PLA 50/50). Dodatak 5 mas.% limunske kiseline snižava vrijednosti rasteznih svojstava, dok povećanjem udjela limunske kiseline mehanička svojstva pokazuju trend rasta. Uzevši u obzir sve rezultate ispitivanja mehaničkih svojstava, može se primijetiti kako se najvećom prekidnom čvrstoćom i žilavošću ističu mješavine TPS(10%)/PLA 60/40 i TPS(5%)/PLA 50/50, pri čemu nešto veću vrijednost čvrstoće ima mješavina TPS(10%)/PLA 60/40, a žilavost je po iznosu jednaka za obje navedene mješavine. Također, najveće vrijednosti prekidnog istezanja i modula ima mješavina TPS(5%)/PLA 50/50. Iz svega navedenog, mješavina TPS(5%)/PLA 50/50 može se izdvojiti kao ispitivana mješavina s istaknutim mehaničkim svojstvima u usporedbi s ostalim ispitivanim mješavinama. Dobra mehanička svojstva mogu se povezati sa SEM mikrografijom TPS(5%)/PLA 50/50 mješavine, na kojoj se uočava dobra adhezija između TPS i PLA te homogeno raspodijeljene domene TPS(5%)-a unutar PLA matrice u usporedbi s ostalim ispitivanim polimernim mješavinama (slika 47).

#### 4.5 Rezultati apsorpcije vode

Jedan od velikih nedostataka škroba je njegova izrazita osjetljivost na vodu, odnosno njegov hidrofilni karakter. Materijali od čistog TPS-a u prisutnosti vode izrazito bubre što dovodi do vrlo brzog raspada materijala [10]. Apсорpcija vode ispitivanih materijala različitog sastava TPS/PLA uz prisutnost 5 i 10 mas.% limunske kiseline pratila se tijekom 6 radnih dana pri sobnoj temperaturi. Mase su vagane svakih 24 sata. U tablici 6 prikazane su mase uzoraka tijekom mjerenja, a u tablici 7 prikazane su izračunate vrijednosti apsorpcije vode TPS/PLA mješavina. Uzorci TPS, TPS(5%) i TPS(10%) su se raspali već nakon prvog dana mjerenja promjene mase što je onemogućilo daljnje praćenje mase. Stoga su za uzorke čistog TPS-a kao i modificirane TPS(5%) i TPS(10%) praćene apsorpcije vode tijekom 10 sati. Rezultati promjene mase kao i izračunata apsorpcija vode prikazani su u tablici 8 i 9.

Tablica 6. Promjena mase TPS/PLA mješavina tijekom 6 dana ispitivanja

Uzorak	$m_0/mg$	$m_1/mg$	$m_2/mg$	$m_3/mg$	$m_4/mg$	$m_5/mg$	$m_6/mg$
<b>PLA</b>	271,4	274,1	279,0	273,3	273,3	273,3	273,3
<b>TPS/PLA 40/60</b>	276,2	292,0	292,4	288,8	288,8	298,6	293,4
<b>TPS/PLA 50/50</b>	243,6	258,8	260,0	258,4	258,4	269,7	263,7
<b>TPS/PLA 60/40</b>	271,8	287,1	285,5	283,9	283,9	289,6	289,1
<b>TPS(5%)/PLA 40/60</b>	262,4	302,3	303,4	300,3	300,3	307,5	306,8
<b>TPS(5%)/PLA 50/50</b>	257,3	273,0	269,7	267,0	268,4	276,6	272,6
<b>TPS(5%)/PLA 60/40</b>	243,8	264,5	264,5	260,8	262,5	269,1	268,6
<b>TPS(10%)/PLA 40/60</b>	297,0	332,7	335,8	328,2	331,8	341,8	340,5
<b>TPS(10%)/PLA 50/50</b>	285,9	342,0	339,3	331,8	332,3	347,2	342,6
<b>TPS(10%)/PLA 60/40</b>	261,6	288,3	288,7	284,6	284,6	290,8	287,8

Tablica 7. Apсорpcije vode TPS/PLA mješavina

Uzorak	$AV_1/\%$	$AV_2/\%$	$AV_3/\%$	$AV_4/\%$	$AV_5/\%$	$AV_6/\%$
<b>PLA</b>	1,0	2,8	0,7	0,7	0,7	0,7
<b>TPS/PLA 40/60</b>	5,7	5,9	4,6	4,6	8,1	6,2
<b>TPS/PLA 50/50</b>	6,2	6,7	6,1	6,1	10,7	8,3
<b>TPS/PLA 60/40</b>	5,6	5,0	4,5	4,5	6,5	6,4
<b>TPS(5%)/PLA 40/60</b>	15,2	15,6	14,4	14,4	17,2	17,0
<b>TPS(5%)/PLA 50/50</b>	6,1	4,8	3,8	4,3	7,5	6,0
<b>TPS(5%)/PLA 60/40</b>	8,5	8,5	7,0	7,7	10,4	10,2
<b>TPS(10%)/PLA 40/60</b>	12,0	13,1	10,5	11,7	15,1	14,6
<b>TPS(10%)/PLA 50/50</b>	19,6	18,7	16,1	16,2	21,4	19,8
<b>TPS(10%)/PLA 60/40</b>	10,2	10,4	8,8	8,8	11,2	10,0

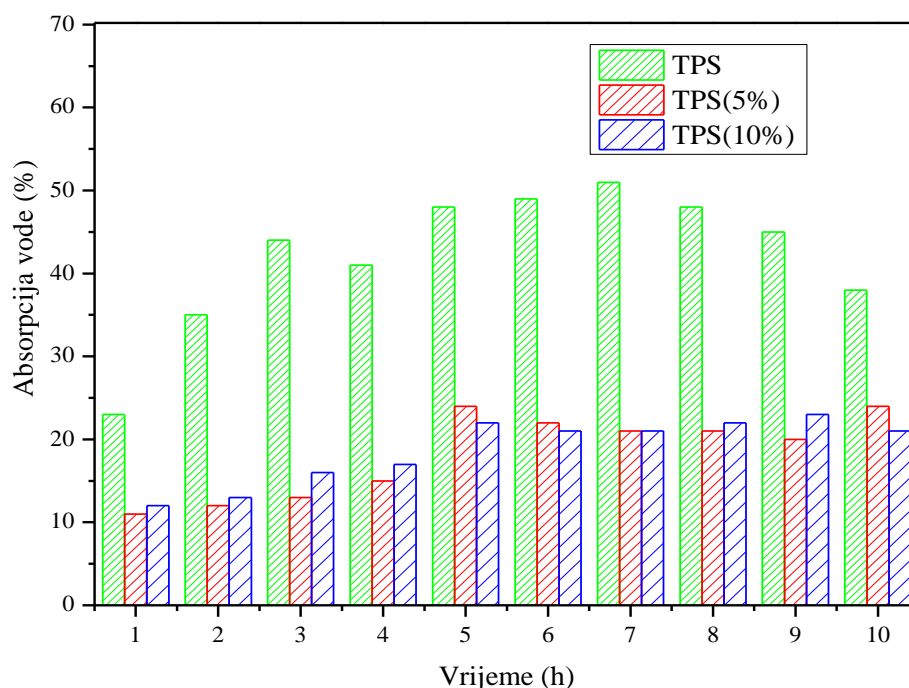
Tablica 8. Promjena mase tijekom 10 sati ispitivanja za TPS, TPS(5%) i TPS(10%)

Uzorak	$m_0$ /mg	$m_1$ /mg	$m_2$ /mg	$m_3$ /mg	$m_4$ /mg	$m_5$ /mg	$m_6$ /mg	$m_7$ /mg	$m_8$ /mg	$m_9$ /mg	$m_{10}$ /mg
TPS	329,3	406,4	444,9	474,9	466,3	487,7	491,3	497,2	487,7	478,5	455,1
TPS(5%)	273,1	304,5	305,0	309,1	314,9	338,6	333,5	330,5	331,0	328,5	338,6
TPS(10%)	326,2	365,7	369,6	379,7	383,3	398,9	395,0	396,0	398,0	402,5	395,4

Tablica 9. Apsorpcije vode uzoraka TPS, TPS(5%) i TPS(10%)

Uzorak	$AV_1$ mg	$AV_2$ /mg	$AV_3$ /mg	$AV_4$ /mg	$AV_5$ /mg	$AV_6$ /mg	$AV_7$ /mg	$AV_8$ /mg	$AV_9$ /mg	$AV_{10}$ /mg
TPS	23,4	35,1	44,2	41,6	48,1	48,2	51,0	48,1	45,3	38,2
TPS(5%)	11,5	12,4	13,2	15,3	24,0	22,1	21,0	21,2	20,3	24,0
TPS(10%)	12,1	13,3	16,4	17,5	22,3	21,1	21,4	22,0	23,4	21,2

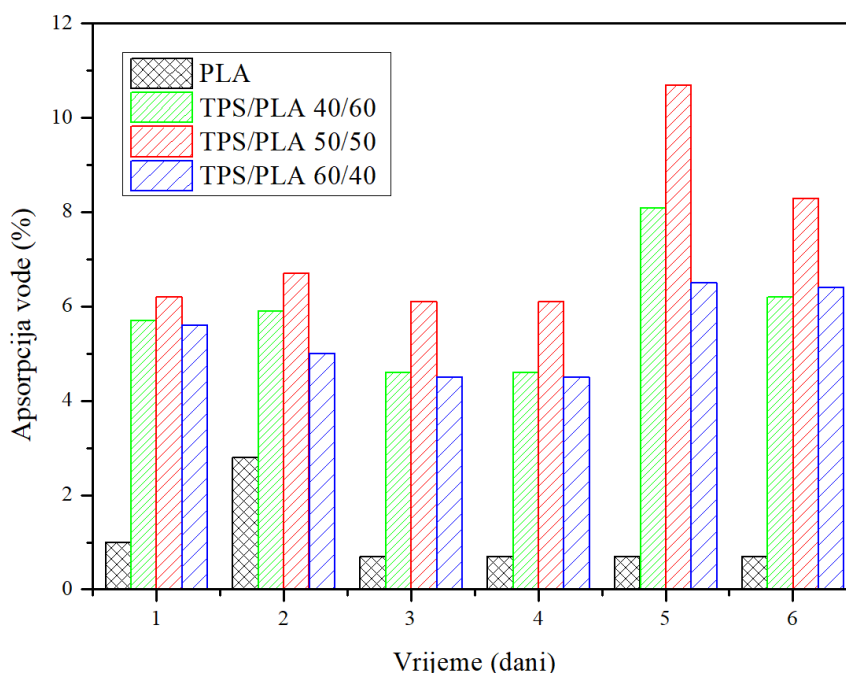
Radi lakšeg praćenja rezultata i utjecaja apsorpcije vode na ispitivane materijale, rezultati su prikazani grafički na slikama od 61. do 65. Na slici 61 grafički je prikazan utjecaj limunske kiseline odnosno modifikacije TPS-a na apsorpciju vode koja se pratila tijekom 10 sati. Iz rezultata vidljivo je da modifikacijom TPS-a limunskom kiselinom dolazi do smanjenja apsorpcije vode tijekom 10 h ispitivanja. Vidljivo je značajno smanjenje apsorpcije modifikacijom TPS-a limunskom kiselinom, dok nema veće razlike između apsorpcije vode za uzorke TPS(5%) i TPS(10%). Modifikacijom TPS-a došlo je do smanjenja gubitka mase, posljedično do smanjenja apsorpcije vode. Modifikacijom je smanjena topljivost uzoraka u vodi jer limunska kiselina djeluje kao barijera, smanjujući difuziju vode u uzorke. Niža vrijednost apsorpcije vode modifikacijom TPS može se povezati s promjenom u molekularnoj strukturi škroba. U škrobu se stvara mreža poprečnih veza molekula kada se hidroksilna skupina (OH-) zamijeni s karboksilnom skupinom (FTIR analiza) koje inhibiraju apsorpciju vode jer su te skupine manje hidrofilne u odnosu na OH skupinu. Navedeni rezultati su u slaganju s rezultatima Tawakaltu-a i suradnika [40] koji su ispitivali utjecaj octene kiseline kao i limunske kiseline kao modifikatora TPS-a na apsorpciju vode. Nadalje, isti zaključci dobiveni su i u radovima Khan i suradnici [41], i Abbasi-a koji su dobili niže vrijednosti apsorpcije vode modifikacijom kukuruznog škroba i škroba iz tapioke [42].



Slika 61. Apsorpcija vode uzoraka TPS, TPS(5%) i TPS(10%) tijekom 10 sati

Na slici 62. prikazani su podaci apsorpcije vode kroz 6 radnih dana za čisti PLA kao i mješavine TPS/PLA različitog sastava bez limunske kiseline. Iz grafičkog prikaza vidljivo je kako najmanje vrijednosti apsorpcije vode ima uzorak PLA, što je i očekivano zbog njegovog hidrofobnog karaktera [10]. Neznatan porast apsorpcije vode vidljiv je tijekom prva dva dana da bi nakon toga došlo do stabilizacije te se tijekom narednih 5 dana više ne bilježi porast vrijednosti, postignuta je uravnotežena vrijednost od 0,7 %. Apsorpcija vode mješavina TPS/PLA različitog udjela kreće se između vrijednosti od 4,5 % do 10,7 %. Kod svih ispitivanih uzoraka vidljiva je apsorpcija vode uz stalni porast vrijednosti tijekom 6 dana ispitivanja. Kod ispitivanih mješavina vidljiva je najveća postignuta vrijednost apsorpcije vode kod polimerne mješavine TPS/PLA 50/50. Apsorpcija vode u polimernim mješavinama ovisna je o težoj, hidrofilnoj komponenti (TPS u ovom slučaju), udjelu hidrofobnog polimera (PLA), termodinamičkoj interakcijskoj energiji između TPS-a i PLA te difuzijskom koeficijentu. Škrob kao hidrofilni polimer olakšava prodiranje vode u uzorke stvarajući vodikove veze između vode i njegove hidroksilne skupine. [10] Vidljivo je da povećanjem udjela TPS-a raste apsorpcija vode u svim TPS/PLA mješavinama. Iz dobivenih rezultata prikazanih na slici 62. vidljivo je da povećanjem udjela TPS-a dolazi do stalnog povećanja apsorpcije vode što je i očekivano obzirom na izraženi hidrofilni karakter TPS-a.

Pri manjem udjelu TPS-a, TPS djeluje kao punilo u kontinuiranoj matrici PLA. PLA tvori vrlo dobru kontinuiranu fazu koja onemogućuje TPS-u znatnu apsorpciju vode. Porastom TPS-a, PLA postaje diskontinuirana faza, raste broj šupljina unutar takve mješavine kroz koje vode lakše i brže prolazi te biva apsorbirana TPS-om, odnosno dolazi do porasta apsorpcije vode [10]. Također, iz rezultata moguće je uočiti znatan skok vrijednosti apsorpcije vode nakon 4 dana ispitivanja, za mješavine TPS/PLA 50/50 i TPS/PLA 60/40 u usporedbi s mješavinom TPS/PLA 40/60 koja bilježi pad vrijednosti apsorpcije vode nakon četvrtog dana ispitivanja.



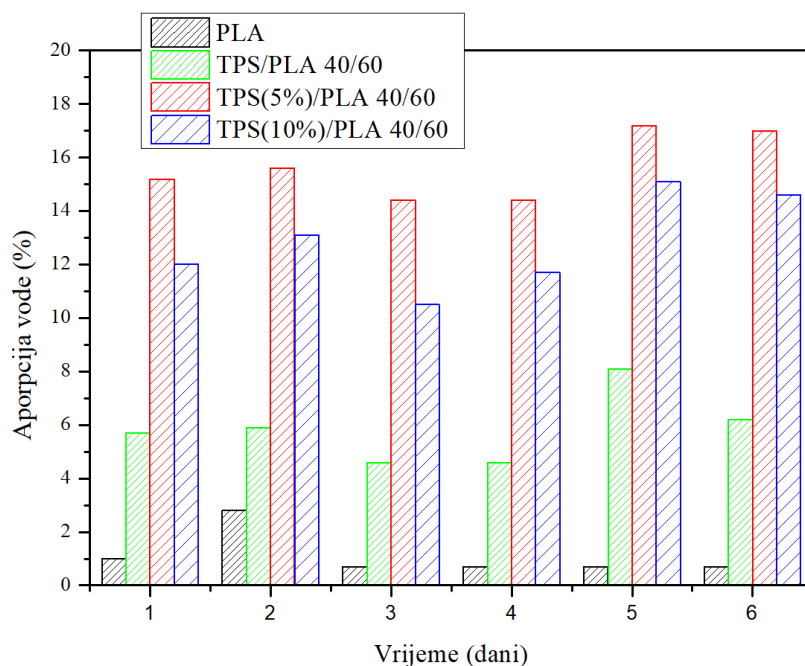
Slika 62. Apsorpcija vode čistog PLA i TPS/PLA mješavina

Modifikacijom TPS-a limunskom kiselinom od 5 mas. % i 10 mas.% te umješavanjem u TPS/PLA mješavine vidljiv je utjecaj na apsorpciju vode ispitivanih mješavina. Rezultati apsorpcije vode prikazane su na slikama 63.-65. prema pojedinom sastavu TPS/PLA mješavina uz dodatak TPS(5%) i TPS(10%). Iz slike 63. vidljivo je da dodatak modificiranog TPS-a, TPS(5%) i TPS(10%) kod mješavine TPS/PLA 40/60 nema pozitivan učinak na smanjenje apsorpcije vode u usporedbi s dodatkom TPS bez limunske kiseline. Nešto niže vrijednosti apsorpcije vode vidljive su kod mješavina s TPS(10%) u usporedbi s mješavinama s TPS(5%). Neočekivani utjecaj povećanja apsorpcije vode može se pripisati nedovoljnoj dobroj homogenizaciji uzoraka, odnosno nemješljivosti uzoraka s TPS(5%) i TPS(10%) u sastavu TPS/PLA 40/60.

Uspoređujući uzorke TPS(5%)/PLA 40/60 i TPS(10%)/PLA 40/60 vidimo kako TPS(5%)/PLA 40/60 ima više vrijednosti apsorpcije vode tijekom svih 6 dana ispitivanja.

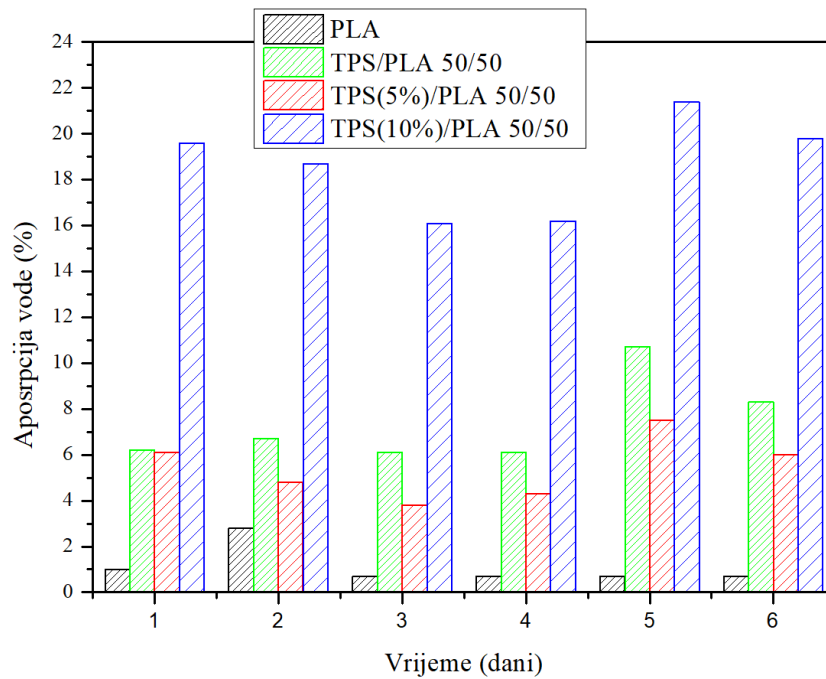
Na slici 65. prikazana je apsorpcija vode TPS/PLA 50/50 mješavina sa i bez dodatka limunske kiseline.

U usporedbi s rezultatima prikazani na slici 64 vidljiv je veliki utjecaj modifikacije termoplastičnog škroba limunskom kiselina na sastav mješavine TPS/PLA 50/50. Modifikacijom TPS, TPS(5%) vidljivo je značajno smanjenje apsorpcije vode te pozitivan učinak modifikacije limunskom kiselinom. S druge strane dodatkom 10 mas. % limunske kiseline uočava se obrat, dolazi do značajnog porasta apsorpcije vode. Navedeni rezultati su i u slaganju s prethodnim ispitivanjima gdje je vidljiva dobra mješljivost TPS(5%)/PLA 50/50 mješavina dobivena snimanjem SEM mikrofotografija, što utječe pozitivno na smanjenja apsorpcije vode.



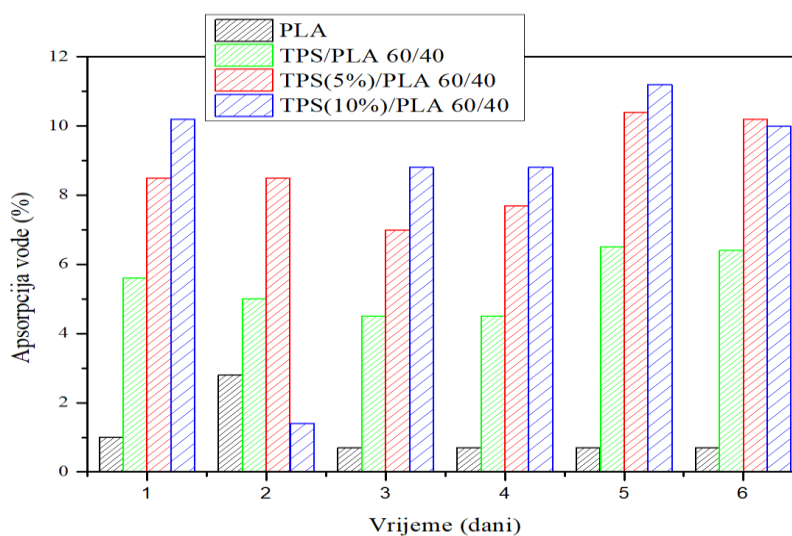
Slika 63. Apsorpcija vode čistog PLA i TPS/PLA 40/60 mješavina sa i bez dodatka limunske kiseline





Slika 64. Apsorpcija vode čistog PLA i TPS/PLA 50/50 mješavina sa i bez dodatka limunske kiseline

Nadalje, na slici 65. prikazani su rezultati apsorpcije vode TPS/PLA 60/40 mješavina sa i bez dodatka limunske kiseline koje je u vrlo sličnoj korelaciji s rezultatima za mješavine TPS/PLA 40/60. Modifikacijom TPS-a limunskom kiselinom nema pozitivan učinak na smanjenja apsorpcije vode. Modifikacijom s 5 i 10 mas.% limunskom kiselinom TPS-a dolazi do porasta apsorpcije vode.



Slika 65. Apsorpcija vode čistog PLA i TPS/PLA 60/40 mješavina sa i bez dodatka limunske kiseline

## 5 ZAKLJUČAK

U radu su istražena svojstva biorazgradljivih polimernih mješavina na osnovi termoplastičnog škroba (TPS) i polilaktida (PLA) bez i s dodatkom limunske kiseline. Na osnovu provedenih istraživanja možemo iznijeti određene zaključke:

- Dodatkom limunske kiseline krumpirovom škrobu i plastifikacijom dodatkom 40 mas. % glicerola dolazi do esterifikacije što se na FTIR spektrima moglo potvrditi pojavom maksimuma pri  $1730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1234\text{ cm}^{-1}$  i  $1211\text{ cm}^{-1}$  za uzorak TPS a dodatkom 5 mas. % te pri  $1724\text{ cm}^{-1}$ ,  $1238\text{ cm}^{-1}$  i  $1207\text{ cm}^{-1}$  za uzorak TPS dodatkom 10 mas. % limunske kiseline
- Na temelju SEM mikrografija TPS/PLA mješavina uočava se različit utjecaj limunske kiseline na morfologiju mješavine u ovisnosti o količini dodane limunske kiseline. Homogena struktura, smanjenje veličina čestica TPS-a unutar PLA matrice te izostanak šupljina vidljivo je pri dodatku 5 mas. % limunske kiseline za sve sastave TPS/PLA mješavina, dok se polimerna mješavina TPS(5%)/PLA 50/50 izdvaja s najboljom morfološkom strukturom.
- DSC analizom dokazano je da limunska kiselina u TPS/PLA mješavinama snižava staklište PLA te da djeluje kao kompatibilizator a i kao plastifikator. Nadalje, porastom udjela TPS u mješavinama raste stupanj kristalnosti PLA. Modifikacijom TPS-a limunskom kiselinom vidljiv je jači utjecaj na porast stupnja kristalnosti PLA.
- Rasteznim ispitivanjem pokazalo se kako dodatkom 5 mas. % limunske kiseline u TPS/PLA mješavinama dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava.
- Značajno smanjenje apsorpcije vode primijećeno je kod polimerne mješavine TPS (5%)/PLA 50/50.
- Na osnovu svih provedenih ispitivanja, TPS/PLA 50/50 polimerna mješavina s 5 mas.% limunske kiseline (TPS(5%)/PLA 50 /50) izdvojila se kao dobar kandidat za daljnja istraživanja kao obećavajući materijal koji ima veliki potencijal kao ambalažni materijal.

## 6 POPIS KRATICA

TPS- termoplastični škrob

PLA- polilaktid

FTIR- Fourier transformirana infracrvena spektroskopija

SEM- pretražna elektronska mikroskopija

DSC- diferencijalna pretražna kalorimetrija

$T_g$  – staklišče

$T_{cc}$  –temperatura hladne kristalizacije

$T_m$  –tališče

$\Delta H_{cc}$  –entalpija hladne kristalizacije

$\Delta H_m$  –entalpija taljenja

$\chi_c$  –stupanj kristalnosti

$\sigma$ - prekidna čvrstoća

$\varepsilon$  – prekidno istežanje

$E$ - Youngov modul

$W$ - rad loma

## 7 LITERATURA

- [1] A. Z. Naser, I. Deiab, B. M. Daras, Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review, *RSC Adv.* 11 (2021) 17151-17196.
- [2] [https://www.efri.uniri.hr/hr/plasticni\\_otpad/1557/169](https://www.efri.uniri.hr/hr/plasticni_otpad/1557/169) (31.1.2023.)
- [3] <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/economy/20151201STO05603/kruzno-gospodarstvo-definicija-vrijednosti-i-korist> (31.1.2023.)
- [4] V. Vinšalek, Cirkularna ekonomija kao pokretač za razvoj gospodarstva i smanjenje utjecaja krize, *Zbornik radova - dani kriznog upravljanja* (2017) 722-734.
- [5] L. L. Butković, M. Mihaljević, Poznavanje koncepta kružne ekonomije u građevinskom sektoru, *Ekonomika misao i praksa*, 30 (2021) 587-608.
- [6] <https://www.ra-igra.hr/sto-je-cirkularna-kruzna-ekonomija/> (31.1.2023.)
- [7] <https://blog.dnevnik.hr/plasticno-je-fantasticno/2014/12/1631901939/bioplastika.html?page=blog&id=1631901939&subpage=0&subdomain=plasticno-je-fantasticno> (11.2.2023.)
- [8] <https://lidermedia.hr/zeleno-i-digitalno/postotak-recikliranja-opada-a-americka-kucanstva-proizvela-51-milijun-tona-plasticnog-otpada-145861> (11.2.2023.)
- [9] F. Car, I. Čevič, I. El-Sayed, Z. Hajdari Grečić, D. Vrsaljko, Priprema i ispitivanje svojstava polimernih mješavina na osnovi PLA, *Kem. Ind.* 67 (2018) 49-56.
- [10] V. O. Bulatović, E. G. Bajsić, D. K. Grgić, A. Jozinović, Toplinska svojstva biorazgradljivih mješavina PLA/TPS, *Kem. Ind.* 67 (2018) 33-42.
- [11] C. H. Hong, S. H. Kim, J.-Y. Seo, D. S. Han, Development of four unit processes for biobased PLA manufacturing, *Polym. Sci.* 1 (2012) 1–6.
- [12] M. Manjusri, M. Amar and D. Lawrence, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, CRC Press, Boca Raton, 1st edn, 2005.
- [13] NatureWorks LLC, Ingeo™ Biopolymer 2003D, 3052D, and 3801 X Technical Data Sheets, Minnetonka, 2018
- [14] S. Singha and M. S. Hedenqvist, *Polymers*, 2020, 12, 1–28.
- [15] H. J. Lehermeier, J. R. Dorgan and J. D. Way, *J. Membr. Sci.*, 2001, 285, 166–172.
- [16] <https://www.gianeco.com/en/faq-detail/1/5/what-are-the-applications-of-pla> (6.2.2023.)
- [17] V. O. Bulatović, I. Borković, D. K. Grgić, A. Jozinović, Toplinska i mehanička svojstva mješavina na bazi termoplastičnog škroba, *Kem. Ind.* 67 (2018) 21-31.
- [18] <https://flexbooks.ck12.org/cbook/ck-12-chemistry-flexbook-2.0/section/26.3/primary/lesson/polysaccharides-chem/> (31.1.2023.)
- [19] J. J. G. van Soest, R. C. Bezemer, D. de Wit, J. F. G. Vliegenthart, Influence of glycerol on the melting of potato starch, *Ind. Crops. Prod.* 5 (1996) 1-9.
- [20] A. M. Nafchi, M. Moradpour, M. Saeidi, A. K. Alias, Thermoplastic starches: Properties, challenges and prospects, *Starch* 65 (2013) 61-72.

- [21] R. Dewi, N. Ibrahim, N. Sylvia, D. Abdullah, M. Riza, Thermal behavior of modified thermoplastic starch (TPS) synthesized from sago (*Metroxylon sagu*) with diphenylmethane diisocyanate and castor oil, *In Proceedings of MICoMS*, (2018) 387-393.
- [22] R. Shi, Z. Zhang, Q. Liu, Y. Han, L. Zhang, D. Chen, W. Tian, Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending, *Carbohydr. Polym.* 69 (2007) 748-755.
- [23] <https://www.allaboutfeed.net/animal-feed/feed-processing/gelatinised-extruded-feed-does-it-matter/> (6.2.2023.)
- [24] Y. Jiugao, W. Ning, M. Xiaofei, The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol, *Starch* 57 (2005) 494-504.
- [25] <https://www.megazyme.com/citric-acid-standard-solution> (1.2.2023.)
- [26] N. Ibrahim, M. K. Ab Wahab, D. N. Uylan, H. Ismail, Physical and degradation properties of polylactic acid and thermoplastic starch blends – Effect of citric acid treatment on starch structures, *Bioresources* 12(2) (2017) 3076-3087.
- [27] *E. Govorčin Bajsić*, Polimerne mješavine, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012
- [28] *J. Bicerano, B. Bicerano*, Polymer Blends, CRC Press, Basel. 59 (2002)101-144
- [29] Coleman, J., Graf, F., Painter, P.C., Specific interactions and the miscibility of polymer blends, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA.1991.
- [30] Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) Gas Separation Membranes: A
- [31] J. Dang, N. Wang, H. K. Atiyeh, Review of dissolved CO and H<sub>2</sub> measurement methods for syngas fermentation, *Sensors* 21 (2021) 1-32.
- [32] *S. Lučić Blagojević*, Inženjerstvo površina, interna skripta, FKIT
- [33] <https://www.eng-atoms.msm.cam.ac.uk/RoyalSocDemos/SEM> (28.2.2023.)
- [34] <https://www.semanticscholar.org/paper/Polymerization-Technology-%E2%80%93-Laboratory-Course-.-/99119eb35c672bc7074ede41a67d513f0606acc0> (28.2.2023.)
- [35] [https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/25883/1/Oakley\\_Philip\\_D\\_201011\\_MA\\_Sc\\_thesis.pdf](https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/25883/1/Oakley_Philip_D_201011_MA_Sc_thesis.pdf) (31.05.2023.)
- [36] M. Akrami, I. Ghasemi, H. Azizi, M. Karrabi , A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch )PLA/TPS blends, *Carbohydr Polym* 144 (2016) 254-262
- [37] Mhd. M. Altayan, T. Al Darouich, F. Karabet, On the plasticization process of potato starch: Preparation and characterization, *Food Biophys.* 12 (2017) 397–403.
- [38] L. Mandić, A. Turković, Utjecaj kompatibilizatora na primjenska svojstva biorazgradljivih PE-LD/TPS mješavina, rad za rektorovu nagradu, 2018.
- [39] M. M. F. Ferrarezi, M. de O. Taipina, L. C. E. da Silva, M. do C. Goncalves, Poly(ethylene glycol) as a compatibilizer for poly(lactic acid)/thermoplastic starch blends, *J Polym Environ* 21 (2013) 151-159.
- [40] AbdulRasheed-Adeleke Tawakaltu, E. C. Egwim, S. S. Ochigbo and P. C. Ossai, Effect of Acetic Acid and Citric Acid Modification on Biodegradability of Cassava starch Nanocomposite Films, *Journal of Mater Sci Eng B* 5 (9-10) (2015) 372-379

- [41] Khan, K. H., Ali, T. M. and Hasnain, A. 2014. Effect of Chemical Modifications on the Functional and Rheological Properties of Potato (*Solanum tuberosum*) Starches. *J Anim Plant Sci*
- [42] Abbasi, Z. 2012. "Water Resistance, Weight Loss and Enzymatic Degradation of Blends Starch/Polyvinyl Alcohol Containing SiO<sub>2</sub> Nanoparticle." *J Taiwan Inst of Chem Eng* 43: 264





## Mark Ružić

[REDACTED]  
[REDACTED] [REDACTED]  
[REDACTED]

### O MENI

Apsolvent sam Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Završio sam XII. Gimnaziju u Zagrebu. Cilj mi je stjecanje radnog iskustva, znanja i kvaliteta koje su potrebne u poslovima vezanim za moje buduće zvanje, a to je magistar inženjer kemijskog inženjerstva. Uz to društvena sam i komunikativna osoba te timski igrač i marljiv radnik.

### RADNO ISKUSTVO

[ 26/06/2023 – Trenutačno ]

#### Repcionar

*IbDesign d.o.o.*

**Mjesto:** Zagreb

**Zemlja:** Hrvatska

Repcionari su odgovorni za prostor recepcije poduzeća. Odgovaraju na pozive, dočekuju goste, prenose informacije, odgovaraju na upite i daju upute posjetiteljima. Oni su prva kontaktna točka za goste i klijente.

[ 27/02/2023 – 02/06/2023 ]

#### Radnik u proizvodnji

*Franck d.d.*

**Mjesto:** Zagreb

**Zemlja:** Hrvatska

Slaganje robe (čaj, cappuccino), pakiranje proizvoda, pomoćni poslovi

[ 09/01/2023 – 06/02/2023 ]

#### Pomoćnik u fizikalno-kemijskom laboratoriju

*Končar*

**Mjesto:** Zagreb

**Zemlja:** Hrvatska

Izvršavanje analiza i testova s dostavljenim materijalom, prikupljanje i prerada sirovina u skladu s programom koji je uspostavila viša uprava, podešavanje laboratorijske opreme, priprema tehničkih uređaja prije provođenja bilo kakvih istraživanja, izravno sudjelovanje u eksperimentima, provedba pripremnih i pomoćnih operacija, snimanje rezultata u izvješću, obrada rezultata analize, njihova sistematizacija i dizajn, prikupljanje podataka iz različitih izvora literature, Izvršavanje izračuna, sastavljanje grafikona povezanih s analizom, priprema tehničke i laboratorijske dokumentacije na zahtjev

[ 13/10/2022 – 11/11/2022 ]

#### Pomoćnik/pomoćnica u trgovini

*Tedi*

**Mjesto:** Zagreb

**Zemlja:** Hrvatska

Savjetovanje kupaca o kupovini, prikupljanje informacija o željama i potrebama kupaca, preuzimanje dostavljene robe, pregled robe, prepakiranje, priprema za prodaju te prodaja robe.



[ 20/06/2022 – 09/10/2022 ]

## **blagajnik/blagajnica**

### **Ali Kebaba**

**Mjesto:** Zagreb

**Zemlja:** Hrvatska

Zaprimanje narudžbi, rad na registar kasi, priprema brzih obroka, komunikacija s gostima vezana uz preporuku asortimana restorana te poslovi čišćenja radnog i konzumacijskog prostora.

[ 27/09/2021 – 06/11/2021 ]

## **Popisivač u popisu stanova, stanovništva i kućanstava 2021**

### **Državni zavod za statistiku**

**Mjesto:** Zagreb

**Zemlja:** Hrvatska

Popisivanje svih popisnih jedinica koje nisu samostalno popisane, osobni intervju sa stanovništvom s pomoću elektroničkih uređaja te obavljanje kontrole podataka prikupljenih u prvoj fazi popisa.

[ 01/10/2019 – 31/10/2020 ]

## **pomoćnik/pomoćnica u nastavi u osnovnoj školi**

### **OŠ Retkovec**

**Mjesto:** Zagreb

**Zemlja:** Hrvatska

Obavljanje posla pomoćnika u razrednoj nastavi učenika 4. razreda osnovne škole s ADHD poteškoćama.

## **OBRAZOVANJE I OSPO-SOBLJAVANJE**

[ 03/10/2016 – 16/07/2021 ]

## **Prvostupnik kemijskog inženjerstva**

**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije** <https://www.fkit.unizg.hr/>

**Adresa:** Marulićev trg 19, Marulićev trg 20, 10000, Zagreb, Hrvatska

**Područja obrazovanja:** Inženjerstvo, proizvodnja i graditeljstvo: *Kemijsko inženjerstvo i procesi, Elektronika i automatizacija, Materijali (staklo, papir, plastika i drvo), Mehanika i obrada metala, Interdisciplinarni programi i kvalifikacije u području inženjerstva, proizvodnje i graditeljstva*

[ 04/10/2021 – Trenutačno ]

## **Magistar kemijskog inženjerstva**

**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije** <https://www.fkit.unizg.hr/>

**Adresa:** Marulićev trg 19, Marulićev trg 20, 10000, Zagreb, Hrvatska

**Područja obrazovanja:** Inženjerstvo, proizvodnja i graditeljstvo: *Kemijsko inženjerstvo i procesi, Materijali (staklo, papir, plastika i drvo), Elektronika i automatizacija, Mehanika i obrada metala, Motorna vozila, brodovi i zrakoplovi, Interdisciplinarni programi i kvalifikacije u području inženjerstva, proizvodnje i graditeljstva, Inženjerstvo i inženjerska zanimanja, nije drugdje razvrstano*

## **JEZIČNE VJEŠTINE**

**Materinski jezik/jezici:** hrvatski

**Drugi jezici:**

**engleski**

**SLUŠANJE C1 ČITANJE C1 PISANJE C1**

**GOVORNA PRODUKCIJA C1 GOVORNA INTERAKCIJA C1**

## **talijanski**

**SLUŠANJE A1 ČITANJE A1 PISANJE A1**

**GOVORNA PRODUKCIJA A1 GOVORNA INTERAKCIJA A1**

*Razine: A1 i A2: temeljni korisnik; B1 i B2: samostalni korisnik; C1 i C2: iskusni korisnik*

### **DIGITALNE VJEŠTINE**

---

Microsoft Office, Microsoft Word, Microsoft Excel, Outlook, Facebook, Google | Microsoft Office | Microsoft Word | Microsoft Excel | WhatsApp | Decision-making | Reliability | Good Communication | Friendly | E-mail use | Responsibility | Creativity | Conflict resolution | Communications | Internet user | 3D dizajn u fusion 360 programu i fdm printanje | TGA-DSC | dobro poznavanje tehnika karakterizacije materijala ( SEM, TGA, XRD, DRS) | Pretražna elektronska mikroskopija | FTIR-ATR

### **KOMUNIKACIJSKE I ME- ĐULJUDSKE VJEŠTINE**

---

#### **Prezentacijske vještine**

sklon timskom radu i sposoban prilagoditi se različitim okruženjima  
komunikativna sam osoba, vedar te spreman pomoći drugima  
vještine stečene tijekom obrazovanja i tokom rada

---