

Utjecaj dodataka na svojstva termoplastičnog škroba

Pavlović, Bernard

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:257999>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Bernard Pavlović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Bernard Pavlović

**UTJECAJ DODATAKA NA SVOJSTVA
TERMOPLASTIČNOG ŠKROBA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

dr. sc. Katarina Mužina

Zagreb, rujan 2023.

Najprije zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Mireli Leskovic na pristupačnosti i velikoj pomoći prilikom izrade cjelokupnog rada. Također, veliko hvala tehničkoj suradnici Marini Krejča Curkovečki na pomoći u provedbi eksperimentalnog dijela.

Nadalje, zahvaljujem svojoj supruzi na bezuvjetnoj podršci, potpori i molitvama tijekom cijelog studiranja. Veliko hvala mojim roditeljima, bratu i sestrama na vjeri i riječima ohrabrenja u teškim periodima studija. Posebna zahvala ide mojim rođacima s kojima sam dijelio sve čari studentskog života, uspone i padove, a naročito padove.

Naposljetku, zahvalio bih dragome Bogu koji me pratio na ovome putu, okružio predivnim ljudima i omogućio uspješan završetak fakulteta.

Bernard

Sažetak

Tijekom prošlog stoljeća plastika se kao sintetski polimer smatrala materijalom budućnosti no danas predstavlja globalni ekološki problem. Zahvaljujući porastu ekološke osviještenosti i jačim restrikcijama jedan od ciljeva jest smanjiti štetan utjecaj plastičnih proizvoda na okoliš te smanjiti potrošnju neobnovljivih izvora za njihovu proizvodnju. Zbog tih se razloga sve više traga za kvalitetnim alternativama kao što su biopolimeri koji su biorazgradivi ili su proizvedeni iz obnovljivih izvora. U posljednje vrijeme njihova proizvodnja i primjena su povećane što doprinosi smanjenju ekoloških problema povezanih s otpadnim polimernim materijalima. Jedan od biopolimera koji zahtijeva pažnju u ovoj primjeni jest škrob, točnije, termoplastični škrob (TPS). TPS je plastificirani škrob koji posjeduje amorfnu strukturu umjesto kristalne, zahvaljujući primjeni topline i smičnog naprezanja. S obzirom da svojstva samog TPS-a nisu dovoljno dobra da bi se mogao koristiti umjesto plastike, dodaju mu se razni aditivi, plastifikatori i punila. Navedeni dodaci se koriste kako bi se TPS-u modificirala uporabna svojstva: toplinska, mehanička i barijerna te kako bi se utjecalo na proces retrogradacije i površinsku napetost.

U ovome radu izrađeni su tanki filmovi TPS-a uz dodatak raznih plastifikatora koristeći metodu lijevanja iz otopine i prešanja. Na pripremljenim filmovima ispitana su površinska, toplinska, mehanička i barijerna svojstva.

Rezultati su pokazali da na svojstva filmova TPS-a znatno utječe vrsta plastifikatora, odnosno njihova struktura i sposobnost ugrađivanja u strukturu škroba.

Ključne riječi: termoplastični škrob, amiloza, amilopektin, plastifikator

Abstract

In the last century, synthetic polymers such as plastics were considered the materials of the future; however, today they pose a global environmental challenge. With increased environmental awareness and stricter regulations, one of the goals is to reduce the harmful effects of plastic products on the environment and reduce the consumption of non-renewable resources for their production. As a result, there is an increasing search for high-quality alternatives such as biopolymers that are biodegradable or come from renewable sources. Recently, their production and use have increased, helping to reduce the environmental problems associated with polymer waste. One of the biopolymers that needs attention in this context is starch, particularly thermoplastic starch (TPS). TPS is a plasticized starch that has an amorphous structure instead of a crystalline one, which is achieved by applying heat and shear stress. Since the inherent properties of TPS are not sufficient to replace plastic, various additives, plasticizers and fillers are added. These additives are used to modify the service properties of TPS, including thermal, mechanical, and barrier properties, as well as to affect the retrogradation process and surface tension.

In this work, thin TPS films were prepared by solution casting and compression molding processes with the addition of various plasticizers. The prepared films were investigated for their surface, thermal, mechanical and barrier properties.

The results showed that the properties of TPS films are significantly influenced by the type of plasticizer, i.e., its structure and its ability to bind into the starch structure.

Key words: thermoplastic starch, amylose, amylopectin, plasticizer

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 3 |
| 2.1. Biopolimeri | 3 |
| 2.2. Škrob | 4 |
| 2.2.1. Struktura i svojstva škroba | 4 |
| 2.2.2. Amiloza i amilopektin | 5 |
| 2.3. Termoplastični škrob | 7 |
| 2.3.1. Svojstva termoplastičnog škroba (TPS) | 8 |
| 2.4. Karakterizacija | 12 |
| 2.4.1. Određivanje termodinamičkog rada adhezije | 12 |
| 2.4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) | 14 |
| 2.4.3. Termogravimetrijska analiza (TGA) | 16 |
| 2.4.4. Propusnost vodene pare (PVP) | 17 |
| 2.4.5. Mehanička svojstva | 18 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 22 |
| 3.1. Materijali | 22 |
| 3.1.1. Priprava eutektičkih otapala | 23 |
| 3.2. Priprava termoplastičnog škroba (TPS) | 24 |
| 3.3. Tehnike karakterizacije TPS filmova | 28 |
| 3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije - Kontaktni kut | 28 |
| 3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) | 28 |
| 3.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA) | 30 |
| 3.3.4. Propusnost vodene pare (PVP) | 31 |
| 3.3.5. Mehanička svojstva | 32 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 33 |
| 4.1. Rezultati određivanja termodinamičkog rada adhezije/kontaktne kuta | 33 |
| 4.2. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) | 41 |
| 4.3. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA) | 46 |
| 4.4. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava | 48 |
| 4.5. Rezultati propusnosti vodene pare (PVP) | 50 |
| 5. ZAKLJUČAK | 52 |
| 6. LITERATURA | 54 |

1. UVOD

Tijekom prošlog stoljeća plastika se kao sintetski polimer smatrala materijalom budućnosti no danas ona predstavlja globalni ekološki problem. Zahvaljujući porastu ekološke osviještenosti i jačim restrikcijama jedan od ciljeva jest smanjiti štetan utjecaj plastičnih proizvoda na okoliš te smanjiti potrošnju neobnovljivih izvora za njihovu proizvodnju. Osim potrošnje neobnovljivih izvora, glavni nedostatak im je dugotrajni proces razgradnje. Prema procjenama stručnjaka, čak 7% svjetskih zaliha nafte i plina koristi se za proizvodnju sintetskih polimera.

Dobrom alternativom smatraju se biopolimeri koji su biorazgradivi ili su proizvedeni iz obnovljivih izvora. Iz tog razloga je u posljednjih nekoliko godina povećana proizvodnja i primjena biopolimera čime se može doprinijeti smanjenju ekoloških problema povezanih s otpadnim polimernim materijalima. Istraživanja o obnovljivim izvorima usmjerena su prema iskorištavanju kukuruza, soje, šećerne trske, krumpira, riže i pšenice te sjemenki bogatih uljem kao sirovinama u proizvodnji biopolimernih materijala. Materijale dobivene iz biomase krasi svojstvo biorazgradivosti te relativno jednostavno recikliranje. S druge strane, jedan od glavnih nedostataka biorazgradivih polimera jest njihova brza razgradnja zbog hidrofilnog karaktera te slabija mehanička svojstva, posebno u uvjetima visoke vlage. [1, 2]

Glavna razlika u strukturi između sintetskih polimera i biopolimera jest prisutnost kisika i dušika koji omogućuju biorazgradnju biopolimera. Kao alternativa polimerima na bazi nafte koriste se škrob i njegovi derivati: celuloza, kolagen, hitozan, lignin itd. Celuloza je sastavni dio svake biljke, lignin se obično nalazi u stablima, a škrob u već gore spomenutim biljkama: kukuruzu, krumpiru i pšenici. Upravo te biljke predstavljaju obnovljive, biorazgradive i lako dostupne sirovine. Od navedenih materijala, škrob se ističe kao najbolje rješenje zbog svoje široke dostupnosti, niske cijene i jednostavnosti rukovanja.[3]

Škrob nema termoplastična svojstva, ali uz dodatak različitih plastifikatora, povišenje temperature i djelovanjem smičnih sila dobiva se termoplastični škrob (TPS) koji služi kao alternativa sintetskim polimerima.[4]

Unatoč nedostacima, biopolimeri pružaju širok raspon prednosti budući da se za njihovu proizvodnju koriste biljni materijali što znači da više nije potrebno koristiti

kemijska punila koja se nalaze u sintetskim polimerima. Osim toga, tijekom procesa proizvodnje smanjuje se potrošnja energije, a razgradnja biopolimera ne uzrokuje nepotrebno oslobađanje CO₂ u okoliš. Zbog svega navedenog sve više se istražuje područje novih biorazgradivih polimera i njihovih poboljšanih svojstava, a većom primjenom bi se mogla smanjiti ovisnost o fosilnim gorivima i na taj način pridonijeti čistijem i zdravijem okolišu. [2]

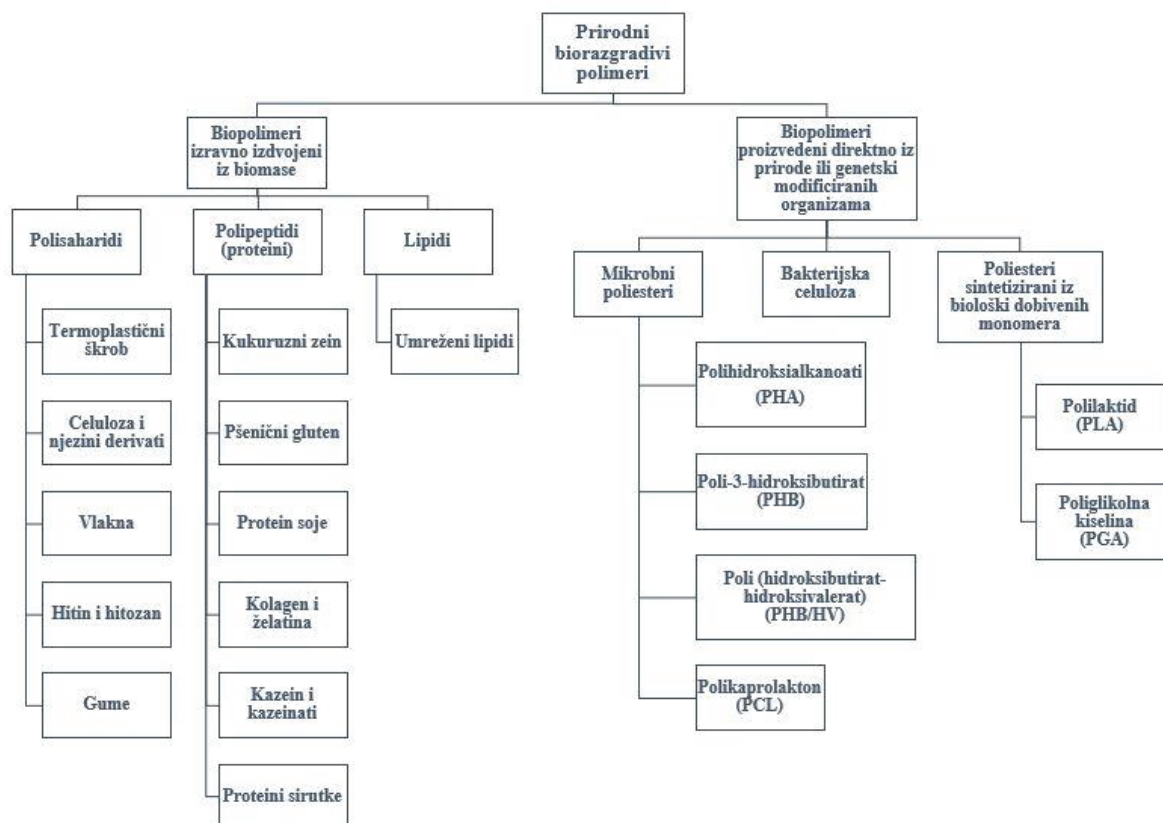
Cilj ovog istraživanja jest utvrditi svojstva termoplastičnog škroba (TPS) uz dodatak različitih vrsta plastifikatora (glicerol, limunska kiselina, kolin klorid, stearinska kiselina itd.). Termoplastični škrob pripremljen je lijevanjem iz otopine te prešanjem i u Brabender gnjetilici.

Na TPS-u dobivenom s različitim plastifikatorima provedena su mehanička ispitivanja na kidalici, ispitivanja toplinskih svojstava primjenom DSC i TGA tehnike, analize površinskih svojstava primjenom metode kontaktnog kuta, dok je propusnost vodene pare ispitana na tankim filmovima na uređaju po Herfeldu.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Biopolimeri

Biopolimeri su skupina materijala s različitim svojstvima i primjenama, a mogu biti biorazgradivi, „*bio-based*“ ili oboje. Biorazgradivi polimeri se u potpunosti razgrađuju u okolišu kroz termokemijski proces na ugljikov dioksid, metan, vodu, biomasu i anorganske spojeve koje mikroorganizmi mogu lako mineralizirati. S druge strane, „*bio-based*“ polimeri sadrže organski ugljik iz obnovljivih izvora zbog čega nisu nužno biorazgradivi te imaju sličnu molekulsku strukturu kao sintetski polimeri. Ono što je važno naglasiti jest da biorazgradivost polimernih materijala najviše ovisi o njihovoj kemijskoj strukturi, a ne o izvoru ugljika. [2]



Slika 1. Podjela prirodnih biorazgradivih polimera [5]

Nadalje, biorazgradivi polimeri mogu se podijeliti na polimere dobivene iz prirodnih izvora i na one dobivene iz nafte, ali u ovom radu naglasak će biti na polimerima dobivenim iz prirode. Prirodni biorazgradivi polimeri se dijele na

biopolimere izdvojene iz biomase te na biopolimere proizvedene direktno iz prirode ili genetski modificiranih organizama. Njihova daljnja podjela prikazana je na slici 1. [5]

2.2. Škrob

Škrob je jedan od najvažnijih polisaharida koji biljkama služi za pohranu energije, a nalazi se u lišću, stabljici, plodu, sjemenu, gomolju i korijenju raznih biljaka. Škrob nastaje fotosintezom u kloroplastima i amiloplastima stanica biljaka te se skladišti kao izvor hrane i energije. Glavni izvori škroba uključuju žitarice kao što su: pšenica, ječam, riža i kukuruz; sjemenke mahunarki kao što su: grah, grašak, slanutak i leća te gomolje kao što su: krumpir, batat, manioka, đumbir, kurkuma i kikiriki.

Škrob ima veliki značaj u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te industriji općenito zbog svojih jedinstvenih fizičkih, kemijskih i funkcionalnih svojstava. Što se tiče prehrambene industrije, škrob je naravno dobar izvor hrane jer se α -amilazom hidrolizira u glukozu tijekom procesa probave, a glukoza je trenutno raspoloživ izvor energije. Također se koristi za miješanje s dodacima za hranu kako bi im se produljio vijek trajanja i poboljšao izgled, a koristi se i u proizvodnji jestivih filmova te proizvodnji kalupa. U farmaciji, zbog veće koncentracije amiloze, škrob se koristi kao pomoćna tvar za aktivaciju lijekova i kao enkapsulator koji olakšava dostavu lijeka do ciljnog organa. Škrob se često dodaje kao punilo u prehrambenim i farmaceutskim formulacijama kako bi se povećala stabilnost i očuvala tekstura komponentama te povećala njihova viskoznost. Što se tiče industrije materijala, škrob tvori izvrsne filmove zbog hidrofobnosti amiloze. [6]

2.2.1. Struktura i svojstva škroba

Škrob pripada skupini polisaharida i smatra se drugim najvažnijim obnovljivim izvorom nakon celuloze. Čisti škrob je bijele boje, bez okusa i mirisa, jeftin i potpuno biorazgradiv što izaziva veliko zanimanje za njegovom primjenom u proizvodnji bioplastike. Kemijski gledano, škrob je homopolimer kojeg grade jedinice α -glukopiranoze te mu molekulska formula glasi $(C_6H_{10}O_5)_n$. Škrob se sastoji od dva tipa polimernih lanaca poznatih kao amiloza i amilopektin. Amiloza ima linearnu strukturu s

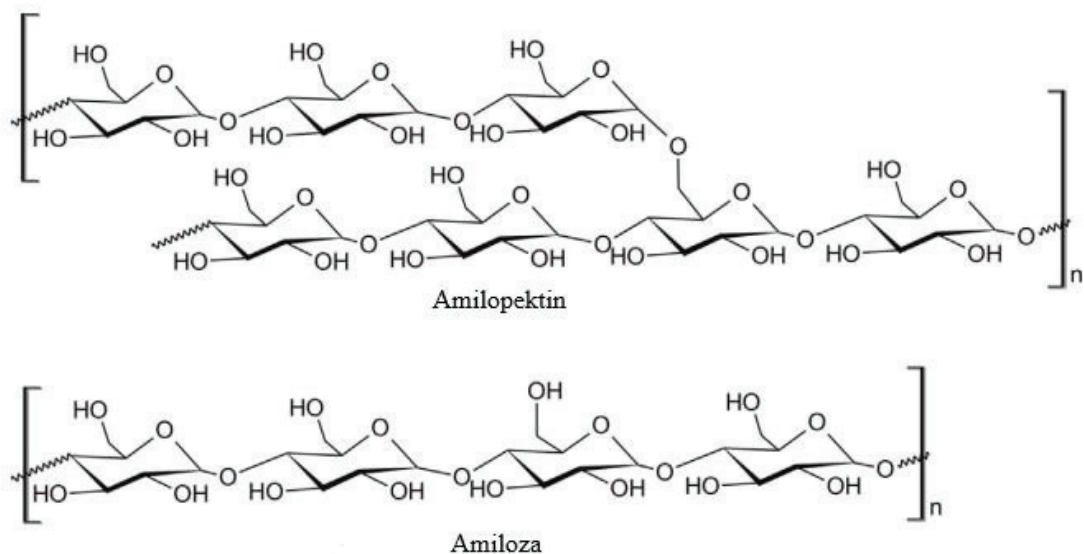
α 1-4 glikozidnim vezama, dok amilopektin ima razgranatu strukturu s α 1-4 i α 1-6 glikozidnim vezama. [7]

Škrob je veoma higroskopan zbog čega je važno spomenuti svojstva koja se odnose na upijanje vode, a to su bubrenje, želiranje i retrogradacija. Škrob u kontaktu s vodom jako bubri zbog prodiranja molekula vode u njegovu razgranatu strukturu. Želiranje započinje kad granule škroba više ne uspijevaju vezati nove molekule vode zbog čega dolazi do gubitka kristalnosti granula i njihova djelomičnog pucanja. Slijedi povećanje viskoznosti otopine i nastanak škrobne paste. Proces koji slijedi nakon želiranja jest retrogradacija pri kojoj dolazi do rekristalizacije amilopektina koji prelazi iz amorfno/neuređenog stanja u kristalno/uređeno stanje. Proces retrogradacije dovodi do zgušnjavanja škrobnih pasti koje tada postaju čvrsti gelovi. [8]

Škrob je svestran materijal te se iz njega mogu dobiti kemikalije poput etanola, acetona i organskih kiselina koje se koriste u proizvodnji sintetskih polimera, poput polilaktične kiseline (PLA), a može ga se modificirati u termoplastični škrob (TPS) uz pomoć plastifikatora. Obični škrob ima svoje nedostatke u usporedbi sa sintetskim polimerima zbog visoke topljivosti u vodi, krhkosti, niske točke tališta i slabijih mehaničkih svojstava. Navedeni nedostaci su ključan razlog zbog kojeg se provode različite modifikacije škroba u svrhu dobivanja materijala boljih svojstava. [7]

2.2.2. Amiloza i amilopektin

Svojstva škroba i njegovo ponašanje ovisi o prirodi njegovih strukturnih jedinica. Škrob je izgrađen od glukočnih jedinica koje su dio dviju većih struktura – amiloze i amilopektina. Amiloza je linearni lanac s oko 500 do 2000 glukočnih jedinica, dok je amilopektin visoko razgranati lanac koji se sastoji od preko 1 000 000 glukočnih jedinica. Gotovo 100% suhe mase škroba čine upravo amiloza i amilopektin, a njihova struktura prikazana je na slici 2.



Slika 2. Struktura amiloze i amilopektina [9]

Amiloza i amilopektin imaju različita fizikalno-kemijska svojstva koja utječu na ukupna svojstva škroba zbog čega je važno odrediti koncentraciju svake pojedinačne komponente škroba, kao i njegovu ukupnu koncentraciju. [9] Obično, škrob sadrži manji udio amiloze (20 – 30 %) u odnosu na amilopektin (70 – 80 %), a upravo taj omjer utječe na kristalnost strukture, veličinu granula, kemijsku prirodu i raspored polimera unutar granula. S obzirom na omjer amiloze i amilopektina, škrobovi se mogu podijeliti na:

- normalne škrobove koji sadrže 17 – 28 % amiloze,
- visokoamilozne škrobove koji sadrže 45 – 69 % amiloze,
- voštane škrobove koji sadrže gotovo 100 % amilopektina. [10]

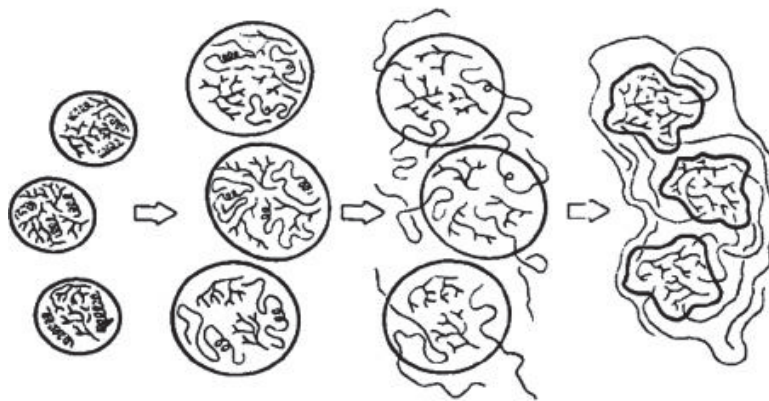
Primjerice, voštani i obični škrob imaju istu veličinu granula, ali voštani škrob bubri u većem stupnju zbog većeg udjela amilopektina, a želiranje im se odvija na različitim temperaturama. Temperatura želiranja bit će veća što je udio amiloze u strukturi škroba veći zahvaljujući linearnosti amiloze zbog koje se njene molekule lakše slažu i bolje povezuju vodikovom vezom. Omjer amiloze i amilopektina ima velik utjecaj na teksturu želiranog škroba. Linearna struktura amiloze pridonosi čvrstoći gela jer se njezine molekule u otopini lakše slažu jedna s drugom stvarajući čvrste veze vodikovom vezom dok je razgranatim molekulama amilopektina to zahtjevnije što rezultira slabijim vodikovim vezama i manjom čvrstoćom gela. S druge strane,

viskoznost je isključivo funkcija molekulske mase. Zbog svoje razgranate strukture amilopektin ima znatno veću molekulsku masu u odnosu na amilozu zbog čega on više utječe na viskoznost. Dulje molekule imaju tendenciju jačeg povezivanja te proizvode čvršće gelove pa tako molekule amilopektina s dužim granama imaju tendenciju želiranja, a čvrstoća gela se povećava s duljinom grane. Dulja molekula amiloze će do određene točke imati veću čvrstoću gela zbog svoje povećane sposobnosti povezivanja putem vodikove veze što uzrokuje i veću sklonost molekule retrogradaciji. Manje molekule amiloze pokazuju slabiju povezanost što ih čini otpornijima na proces retrogradacije. [11]

Pojednostavljeno, škrob s niskim udjelom amilopektina pokazuje brži početak želiranja za razliku od onog koji ima nizak udio amiloze. Škrob koji ima visoki udio amiloze tvori tvrde i čvrste gelove te jake filmove, dok se onaj s visokim udjelom amilopektina lako raspršuje u vodi i tvori mekane gelove i slabe filmove. [6]

2.3. Termoplastični škrob

Termoplastični škrob je plastificirani škrob koji je obrađen korištenjem topline i smičnog naprezanja te dodatkom plastifikatora kako bi se narušila kristalna struktura škroba i dobila amorfna struktura. Obrada termoplastičnog škroba obično uključuje proces želiranja u kojem se narušava molekulska organizacija unutar granula škroba te utječe na interakcije između škroba i vode. Na slici 3 prikazan je proces želiranja u kojem je plastifikator voda. Prikazane su granule sirovog škroba koje su sastavljene od linearnih molekula amiloze i razgranatih molekula amilopektina. Dodavanjem vode razbija se kristalnost te dolazi do bubrenja granula. Primjenom topline i daljnjim dodavanjem vode granule sve više bubre te dolazi do difuzije molekula amiloze izvan granula. Na kraju procesa želiranja granule većinski sadrže samo razgranati amilopektin koji se međusobno povezuje što dovodi do formiranja gela. [5]



Slika 3. Proces želiranja škroba [5]

Formirani gel moguće je izvlačenjem prevesti u filmove koji nakon sušenja postaju materijal koji dobiva novu primjenu u odnosu na prirodni škrob. Točnije, škrob se u ovom termoplastičnom obliku smatra prikladnim materijalom za pakiranja kao zamjena za sintetičke polimere. [12] Naravno, termoplastični škrob ima svoje nedostatke u vidu slabijih mehaničkih svojstava i vodopropusnosti zbog čega se provode različite kemijske modifikacije i termomehaničke obrade, dodavanje aditiva i punila ili pak miješanje s drugim polimerima kako bi mu se svojstva poboljšala. [7]

2.3.1. Svojstva termoplastičnog škroba (TPS)

Škrob u svom prirodnom obliku ne posjeduje termoplastična svojstva koja su potrebna za korištenje u područjima povezanim s polimerima. Međutim, dodatkom plastifikatora, primjenom topline i napreznja, škrob podliježe modifikacijama. Dolazi do gubitka velikog dijela izvorne strukture škrobnih granula i nastaje termoplastični škrob (TPS) kojeg krase velika viskoznost. Uloga plastifikatora jest dovesti do disocijacije između intramolekulskih i intermolekulskih vodikovih veza duž polimernih lanaca kako bi se osigurao veći međumolekulski razmak i time poboljšala pokretljivost škrobnih lanaca. Upravo zbog toga TPS posjeduje svojstvo fleksibilnosti.

Više je faktora koji utječu na učinkovitost pretvorbe prirodnog škroba u TPS: tehnika plastifikacije, vrsta i kombinacija plastifikatora, koncentracija plastifikatora te sadržaj vlage. Svojstva dobivenog termoplastičnog škroba ovisit će i o sastavu škroba od kojeg se TPS proizvodi. Ovisno o sastavu škroba razlikuje se i sposobnost škrobnih spojeva da stvaraju vodikove veze s dodanim plastifikatorom umjesto stvaranja

vodikovih veza između škrobnih lanaca međusobno. Kako se povećava broj novo nastalih vodikovih veza tako se i mijenjaju svojstva termoplastičnog škroba. Jačanjem vodikovih veza između škroba i plastifikatora sve je veća promjena u svojstvima TPS-a.

Veliku ulogu u stvaranju vodikovih veza između škroba i plastifikatora imaju dvije glavne komponente škroba – amiloza i amilopektin. S obzirom da je molekula amiloze linearna, a molekula amilopektina razgranata sposobnost stvaranja vodikovih veza s plastifikatorom im je različita. Točnije, amiloza stvara jače vodikove veze od amilopektina. [13]

Kako bi primjena termoplastičnog škroba bila ispravna važno je poznavati njegova toplinska, mehanička i barijerna svojstva, proces retrogradacije te površinsku napetost. Navedena svojstva proizlaze iz izvora samog škroba, njegove kemijske obrade i parametara obrade te korištenih aditiva. [14]

S obzirom da u procesu dobivanja TPS-a, škrob prolazi kroz toplinsku obradu, **toplinska svojstva** odnose se na fazne prijelaze u materijalu: staklasti prijelaz, želiranje, kristalizaciju i taljenje. Staklasti prijelaz predstavlja kritični termo-fizički fazni prijelaz kod materijala kojima je baza škrob. [14] Staklasti prijelaz jest termin koji označava prijelaz iz staklastog/krutog stanja gdje vibracije malih amplituda predstavljaju dominantno toplinsko kretanje u viskoelastično stanje gdje postoje odgovarajuće translacije, vibracije i unutarnje rotacije. Temperatura na kojoj dolazi do ovog prijelaza naziva se staklišta, T_g . [15] Na temperaturama iznad staklišta, molekule amiloze i amilopektina posjeduju dovoljno energije za veća molekulska gibanja zbog čega polimer postaje savitljiviji i elastičniji. S druge strane, na temperaturama ispod staklišta takva gibanja molekula amiloze i amilopektina nisu moguća pa je shodno tome polimer čvršći i lomljiviji. Porastom temperature iznad T_g dolazi i do promjena u fizičkim svojstvima polimera od kojih je važno navesti porast viskoelastičnosti, toplinskog kapaciteta, koeficijenta toplinskog širenja, slobodnog volumena i dielektričnog koeficijenta. Upravo promjene ovih svojstava u ovisnosti o temperaturi služe kao osnova detekcije T_g koja se određuje diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) ili dinamičko mehaničkom analizom (DMA). [14] Na temperaturu staklastog prijelaza također utječe omjer amiloze i amilopektina. Škrob koji sadrži više amilopektina ima veću T_g od onog s manje amilopektina. Razlog tome je niža molekulska masa amiloze i njezina linearnost zbog čega škrob posjeduje veći slobodni volumen što omogućuje

lakše pomicanje dijelova lanaca. Dakle, škrob koji sadrži više amiloze ima nižu T_g . [16]
Na vrijednost staklišta utječu i plastifikatori, odnosno, njihovim dodatkom smanjuje se T_g škroba. [14]

Što se tiče **mehaničkih svojstava**, ona se smatraju osnovnim svojstvima TPS-a te se određuju vlačnim testom iz kojeg se dobiva: vlačna čvrstoća, postotak istežanja pri razvlačenju, postotak istežanja pri lomu te modul elastičnosti. Standardna metoda ispitivanja vlačnih svojstava tankih filmova je maksimalno vlačno naprezanje koje uzorak TPS-a može izdržati prije nego dođe do loma. Vlačna svojstva TPS-a ovise o izvoru škroba, aditivima, temperaturi staklastog prijelaza (T_g), kristalnosti te omjeru amiloze i amilopektina. Ispitivanjem škrobnih filmova pokazano je da visok udio amiloze rezultira većom vlačnom čvrstoćom, dok visok udio amilopektina rezultira nižom vlačnom čvrstoćom. Smatra se da je razlika u mehaničkim svojstvima između amiloze i amilopektina posljedica većeg stupnja kristalnosti škrobnih filmova s višim udjelom amiloze. Vlačna svojstva TPS-a najčešće se modificiraju dodavanjem plastifikatora kojima se smanjuje vlačna čvrstoća i modul elastičnosti te povećava postotak istežanja. No, osim plastifikatora koriste se i druga sredstva kao što su: antioksidansi, sredstva za umrežavanje, antimikrobna sredstva te agensi za teksturiranje. [14]

Kvalitetna **barijerna svojstva** TPS filmova ključna su iz perspektive ambalažnih proizvoda. Kako bi se utvrdila pogodnost TPS filmova za primjene u pakiranju nužno je ispitati propusnost vodene pare (PVP), propusnost kisika (PK), propusnost svjetla te propusnost arome. PVP se koristi za opisivanje sposobnosti filma da kontrolira transport vodene pare između sustava hrane i njegove okoline. Općenito, škrobni filmovi imaju veću PVP od sintetskih filmova zbog hidrofilne prirode škroba i plastifikatora zbog čega se smatra da TPS filmovi nemaju dobra barijerna svojstva za vodenu paru. Plastifikatori pogoduju prijenosu vodene pare jer njihovim dodatkom raste hidrofilnost škroba što rezultira lakom apsorpcijom molekula vode na površinu TPS-a. U svrhu poboljšanja tog svojstva u strukturu škroba ugrađuju se lipidi, masne kiseline i voskovi koji posjeduju svojstvo hidrofobnosti. Osim barijere za vodenu paru, bitno svojstvo TPS filmova je i barijera za kisik. [14] Primjerice, nužno je da polimerna folija za pakiranje posjeduje nisku propusnost kisika (PK) kako bi se osiguralo usporavanje oksidacije i na taj način produljio rok trajanja proizvoda. Što se tiče biorazgradivih

polimera, oni najčešće imaju vrijednost PK nekoliko redova veličine ispod vrijednosti PK sintetskog polimera koji se koristi za sličnu primjenu. [17] Dodavanjem plastifikatora neće se smanjiti propusnost kisika nego upravo suprotno, propusnost kisika će porasti jer dolazi do povećanja slobodnog volumena i smanjenja kristalnosti u škrobnoj matrici. Valja naglasiti kako TPS filmovi s niskim sadržajem vode posjeduju veoma dobra barijerna svojstva na kisik. [14] Svjetlosna barijera je još jedno važno barijerno svojstvo naročito kod fotosenzibilnih proizvoda kod kojih energija zračenja ultraljubičastog ili vidljivog svjetla ubrzava fotokemijske reakcije i tako dovodi do razgradnje i kvarenja proizvoda. Također, prevelika izloženost svjetlosti dovodi i do oksidacijske razgradnje što uzrokuje promjenu boje ili kvarenje proizvoda. [17] Svojstvo barijere za arome kod škrobnih filmova obično je posljednje na redu za razmotriti jer se aromatični spojevi iz pakirane hrane teško apsorbiraju u škrobnu matricu zbog njihove hidrofilne prirode. [14]

Proučavajući škrob i njegove modifikacije vrlo je važno spomenuti **proces retrogradacije**. Škrobni polimeri su u amorfnom području metastabilni zbog čega s vremenom stare, odnosno, dolazi do retrogradacije. Retrogradacija se odvija na način da dvostruke spirale kratkih lanaca amilopektina najprije tvore kristalne lamele, a zatim te kristalne lamele postupno formiraju kristalni klaster. [4] Brzina retrogradacije ovisit će o nekoliko čimbenika, ali najvažnije je spomenuti temperaturu, točnije, razliku između temperature skladištenja i temperature staklastog prijelaza (T_g). Na temperaturi višoj od T_g , TPS je u gumastom stanju i vrlo lako dolazi do retrogradacije molekule škroba u amorfnj fazi. U slučaju da je TPS skladišten na temperaturama ispod T_g retrogradacija će biti izuzetno spora ili je neće ni biti jer je tad TPS u stabilnom staklastom stanju. Procesu retrogradacije doprinijet će uvjeti visoke relativne vlažnosti te visok udio plastifikatora u sadržaju TPS-a. [14] Starenje dovodi do retrogradacije, a retrogradacija do povećanja kristalnosti zbog formiranja kristalnih klastera što uzrokuje znatne promjene fizičkih svojstava TPS-a, uključujući sadržaj vlage, propusnost plina, vlačna svojstva i slično. Zahvaljujući povećanoj kristalnosti dolazi do istiskivanja i isparavanja molekula vode i molekula plastifikatora što rezultira smanjenjem sadržaja vlage. Također, veća kristalnost zaslužna je i smanjenje slobodnog volumena TPS-a pa samim time i za smanjenje propusnosti kisika (PK) i propusnosti vodene pare (PVP). Kristalni klasteri mogu djelovati kao točke fizičkog umrežavanja koje generiraju unutarnja

naprezanja u TPS-u što dovodi do povećanja vlačne čvrstoće i smanjenja istezanja. Dakle, uslijed retrogradacije TPS gubi na fleksibilnosti, postaje tvrdi i samim time zahtjevniji za rukovanje. [4]

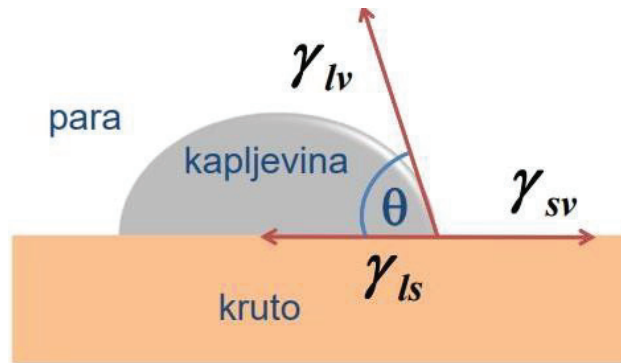
Površinska napetost od velikog je značaja za termoplastični škrob naročito prilikom razmatranja mogućnosti njegova tiskanja, premazivanja i brtvljenja. U području prehrambene ambalaže, dobro brtvljenje pakiranja je iznimno bitno kako bi se hrana zaštitila od kontaminacije organizmima ili stranim česticama. [14]

2.4. Karakterizacija

2.4.1. Određivanje termodinamičkog rada adhezije

Sve što nas okružuje sačinjeno je od atoma, a svaki atom ima određenu jačinu privlačnosti prema atomima koji ga okružuju. U masi materijala, atomi su jednoliko okruženi drugim atomima što ih čini stabilnim zbog čega rezultatna sila interakcije tih atoma iznosi nula. S druge strane, atomi koji se nalaze na međufaznoj površini djelomično su okruženi drugim atomima te njihove međusobne interakcije nisu u ravnoteži zbog čega rezultatna sila nije jednaka nuli, dakle, postoji određena slobodna površinska energija. Kao rezultat postojanja te energije na granici faza javlja se napetost površine koja predstavlja silu koja djeluje paralelno s površinom i nastoji smanjiti slobodnu površinsku energiju u svrhu postizanja najpovoljnijeg energetskog stanja. Površinska napetost je veća što su sile kohezije unutar kapljevine ili plina snažnije, a manja je ako prevladavaju sile adhezije. Kapljevine uglavnom imaju nižu slobodnu površinsku energiju od čvrstih tvari zbog slabijih sila koje međusobno djeluju između molekula. Površinsku energiju moguće je definirati kao energiju po jedinici površine potrebne za povećanje veličine površine i kao takva se često navodi u jedinicama mN/m. Površinska napetost i površinska energija imaju velik značaj jer je riječ o mjerljivim veličinama koje govore o jakosti privlačnih sila između molekula. [18, 19]

Najtočnijom metodom za određivanje energije interakcija između kapljevine i krutine smatra se mjerenje kontaktnog kuta. Kontaktni kut, θ , predstavlja kvantitativnu mjeru vlaženja krutine kapljevino, a definiran je kao kut koji formira kapljica na granici na kojoj se sijeku tri faze: plin, kapljevina i krutina. [20]



Slika 4. Prikaz kontaktnog kuta koji tvori kapljica na površini krutine [21]

Ukoliko kontaktni kut iznosi 0° , kapljevina potpuno vlaži površinu i spontano se razlijeva preko površine određenom brzinom koja ovisi o viskoznosti kapljevine i hrapavosti krute površine. Ukoliko je vrijednost kontaktnog kuta između 0° i 90° , kapljevina vlaži površinu i zatvara određeni kut s površinom, a u slučaju da je kontaktni kut određivan s kapljicom vode tad se ta površina smatra hidrofilnom. Vrijednost kontaktnog kuta između 90° i 180° ukazuje na to da kapljevina slabo vlaži površinu, a kontaktni kut s vodom ukazuje na njenu hidrofobnost. Ako je vrijednost kontaktnog kuta s vodom veća od 150° kapljica ne vlaži površinu i takva se površina smatra superhidrofobnom. [22]

Površinska energija obično se određuje neizravno preko mjerenja kontaktnog kuta, što uključuje korištenje različitih matematičkih modela, a većina njih temelji se na Youngovoj jednadžbi (1):

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos\theta \quad (1)$$

gdje σ_s predstavlja površinsku energiju krutine, σ_{sl} međufaznu napetost između kapljevine i krutine, σ_l površinsku napetost kapljevine, a θ kontaktni kut između kapljevine i krutine. Slijedeća bitna jednadžba je ona koja povezuje međufaznu napetost i interakcije između kapljevine i krutine, a naziva se Dupréova jednadžba (2). Interakcije se općenito opisuju radom adhezije, W_{sl} , koji predstavlja rad koji se mora obaviti kako bi se odvojile dvije faze, odnosno, energija koja se oslobađa vlaženjem.

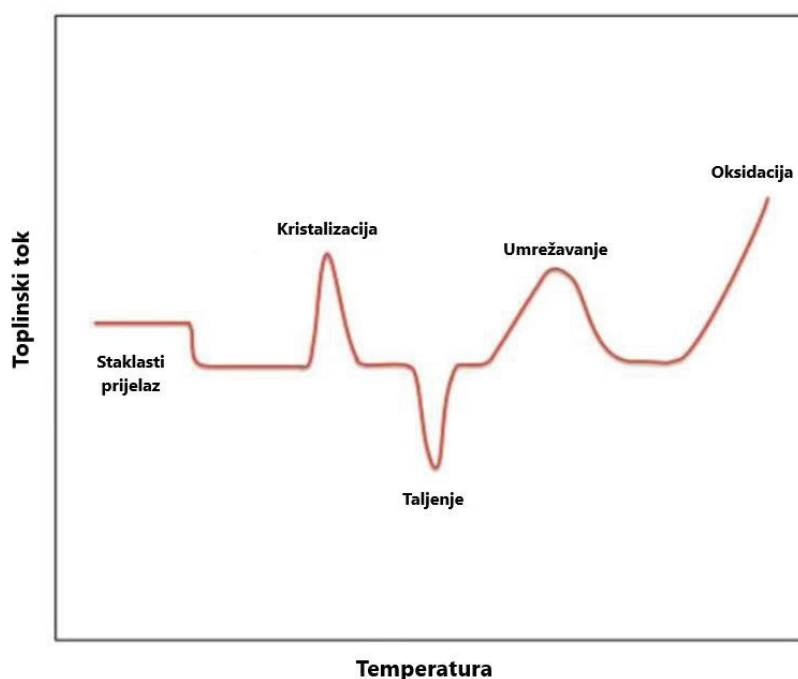
$$\gamma_{sl} = \gamma_l + \gamma_s - W_{sl} \quad (2)$$

Kombinacijom jednadžbi (1) i (2) dobiva se Young – Dupréova jednadžba (3) koja se koristi u mnogim matematičkim modelima za izračun površinske energije:

$$W_{sl} = \gamma_l (1 + \cos\theta). \quad (3)$$

Različiti modeli uključuju različite interakcije za proračun površinske energije, što znači da vrijednosti, čak i za isti uzorak, nisu uvijek izravno usporedive za različite modele. [18]

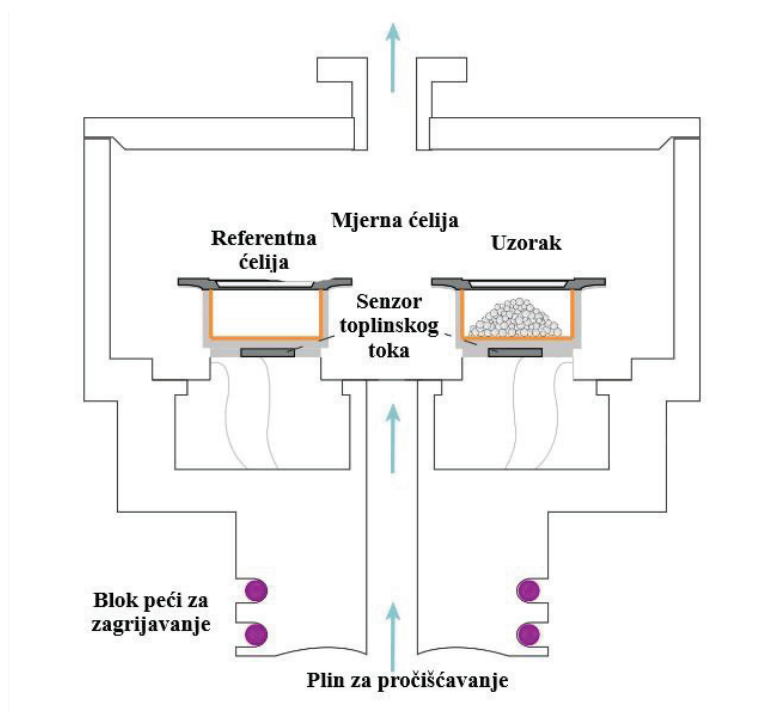
2.4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)



Slika 5. Primjer DSC krivulje [24]

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) jedna je od najpoznatijih tehnika toplinske analize koja se temelji na mjerenju endotermnih i egzotermnih prijelaza u funkciji temperature/vremena.. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom mjeri se razlika u brzini toplinskog toka u ispitivanoj i referentnoj tvari kao funkcija temperature. Mjerenje se provodi u zatvorenom sustavu kroz koji mogu prolaziti toplina i energija, ali ne i masa. Količina topline očituje se kao pik na DSC krivulji i ta je vrijednost u svakom trenutku jednaka brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku. DSC analizom dobiva se DSC krivulja toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Na krivulji se nalaze razni pikovi iz kojih se mogu odrediti temperature faznih prijelaza kao što su staklište (T_g), talište (T_m) i kristalište (T_k).

Osim toga, moguće je odrediti stupanj kristalnosti, stupanj očvršćivanja i toplinsku stabilnost. [23, 24] Na slici 5 prikazan je primjer DSC krivulje, a na slici 6 prikazana je shema DSC uređaja.



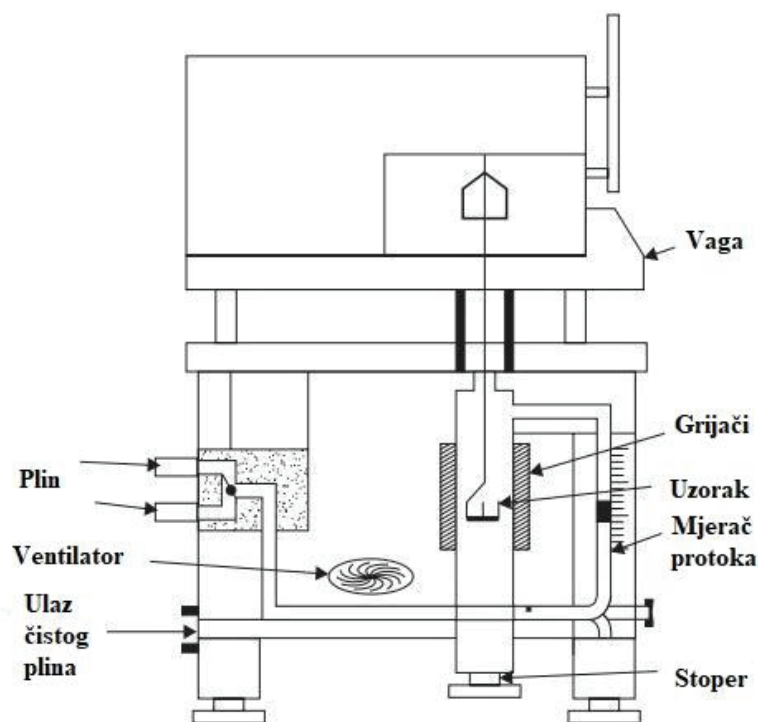
Slika 6. Shema DSC uređaja [25]

Glavne primjene DSC tehnike pronalaze se u karakterizaciji polimera i farmaceutika, ali i u području anorganske i organske kemije. Također, DSC dobiva sve veću primjenu u prehrambenoj industriji i biotehnologiji. [24]

2.4.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je tehnika u kojoj se masa uzorka mjeri kao funkcija temperature ili vremena dok je uzorak podvrgnut kontroliranom temperaturnom programu u kontroliranoj atmosferi. TGA se provodi u atmosferi dušika ili zraka, a analiza može biti izotermna ili neizotermna. Tijekom izotermne analize prati se promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu uz konstantnu temperaturu, dok se tijekom neizotermne analize prate promjene u uzorku u ovisnosti o temperaturi uz zagrijavanje uzorka konstantom brzinom. [26]

Kod analize polimera općenito se uočava gubitak mase koji se pripisuje prisutnosti hlapljivih komponenata kao što su: apsorbirana vlaga, zaostala otapala, aditivi niske molekulske mase ili pak oligomeri koji isparavaju između sobne temperature i 300°C. Pomoću termogravimetrijske analize, podatak gubitka mase može se iskoristiti za dobivanje informacija o sastavu, stupnju očvršćivanja i o toplinskoj stabilnosti. [27]



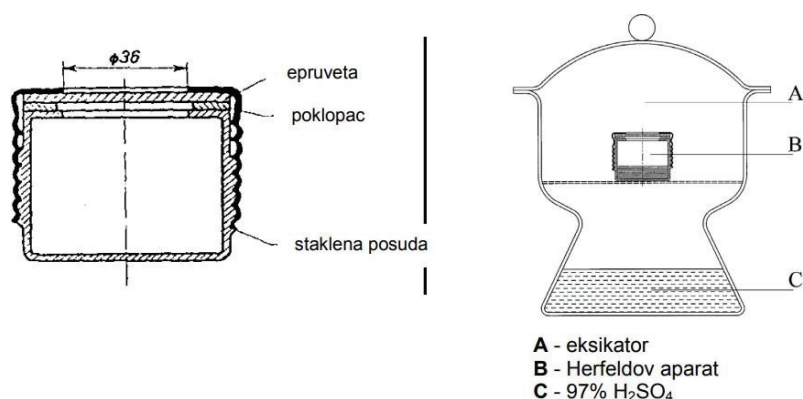
Slika 7. Shema TGA uređaja [28]

Tijekom zagrijavanja dolazi do promjene mase uzorka što uzrokuje pomak nosača u kojem se nalazi uzorak. Navedeni pomak detektira se optičkim senzorom i

pretvara u električni signal koji prikazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu – termogravimetrijska krivulja. Zagrijavanje uzrokuje dekompoziciju uzorka tijekom koje nastaju kruti i plinoviti produkti, a njihovim isparavanjem opada masa uzorka što se može uočiti na termogravimetrijskoj krivulji. Deriviranjem krivulje dobiva se diferencijalna termogravimetrijska (DTG) krivulja koja predstavlja brzinu promjene mase uzorka s temperaturom ili vremenom. Iz tih dviju krivulja dobivaju se važni podaci o uzorku: temperatura početka razgradnje, temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase, temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, gubitak mase u određenom stupnju razgradnje i preostala masa uzorka. [26]

2.4.4. Propusnost vodene pare (PVP)

Kao što je ranije spomenuto, barijerna svojstva imaju velik značaj u ambalažnoj industriji čiji je zadatak svojim pakiranjima zaštititi proizvode od štetnih utjecaja plinova, svjetlosti i vode te na taj način osigurati dulji rok trajanja. Uslijed povećanog prodiranja vodene pare unutar pakiranja moguće je nastajanje mikroorganizama te narušavanje zdravstvene ispravnosti i kvalitete proizvoda zbog čega je bitno ispitati PVP. Propusnost vodene pare definirana je kao masa (g) vodene pare koja prođe kroz površinu materijala (cm²) tijekom 24 sata, po milimetru debljine u određenim uvjetima temperature i vlažnosti. Aparatura koja se koristi za ispitivanje PVP naziva se Herfeldova aparatura, a prikazana je na slici 8.



Slika 8. Herfeldova aparatura za ispitivanje propusnosti vodene pare [29]

Propusnost vodene pare moguće je izračunati prema izrazu:

$$PVP = m_0 - \left(\frac{m_2 + m_3}{2}\right) \quad (4)$$

gdje je: m_0 masa posude s vodom i epruvetom na početku eksperimenta, m_2 masa posude s vodom i epruvetom nakon 24 sata te m_3 masa posude s vodom i epruvetom nakon 48 sati. [29]

2.4.5. Mehanička svojstva

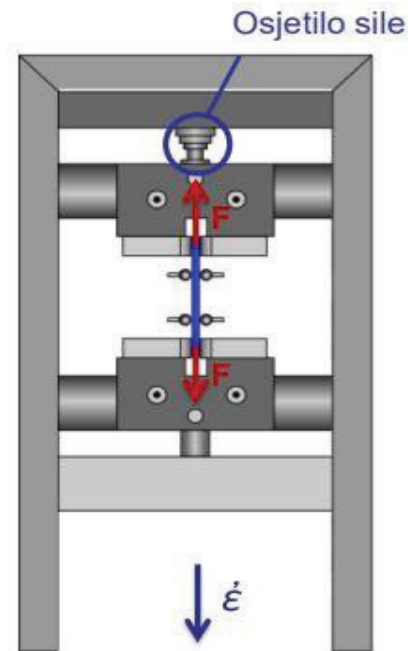
Kako bi se definirao odnos naprezanja i deformacije u polimerima potrebno je poznavati mehanička svojstva, a ovisno o njima, proizlazi i pogodna primjena polimera. Naprezanje je definirano kao sila koja djeluje na jedinicu površine u nekom zamišljenom presjeku opterećenog tijela, a deformacija se javlja kao promjena oblika tijela uslijed djelovanja tih sila.

Stoga, potrebno je definirati i čvrstoću koja predstavlja otpornost materijala na pojavu loma, odnosno, na trajne plastične deformacije. Ovisno u kojoj primjeni se materijal koristi, podliježe različitim silama: vlačnoj, tlačnoj, smičnoj, savojnoj ili torzijskoj sili. Zbog toga je bitno da materijal bude što otporniji na silu koja ga u najvećoj mjeri opterećuje. [30]

Faktori koji najviše utječu na mehanička svojstva polimera su molekulska masa i njezina raspodjela, stupanj kristalnosti te stupanj uređenosti kod amorfnih polimera. Ukoliko polimer u svojoj strukturi sadržava i aditive, mehanička svojstva ovisit će o njihovoj kompatibilnosti s polimerom te veličini čestica aditiva.

Mehanička svojstva moguće je odrediti različitim metodama, ali to se najčešće provodi utvrđivanjem ponašanja materijala u uvjetima naprezanje – deformacija. [31, 32] Najvažnija metoda koja se koristi za određivanje utjecaja sile naprezanja na deformaciju i sklonost materijala prema kidanju jest rastezno ispitivanje. Drugi ustaljeni naziv jest statički vlačni test, a njime se kao rezultat dobiva krivulja naprezanje – istezanje koja pokazuje ponašanje materijala u uvjetima naprezanja te omogućuje određivanje modula elastičnosti materijala i granice tečenja. [33] Ispitivanje se provodi na uzorcima - epruvetama koje mogu biti plosnatog ili cilindričnog oblika, a koristi se uređaj koji se naziva kidalica, prikazan na slici 9. Epruveta se na oba kraja

pričvrsti na kidalicu te se započne s rastezanjem uzorka. Osjetilo sile na kidalici registrira silu, F , i pomak, Δl , te se kao rezultat dobiva dijagram kidanja $F - \Delta l$ na osnovu kojeg se konstruira dijagram naprezanje – istezanje, $\sigma - \epsilon$.



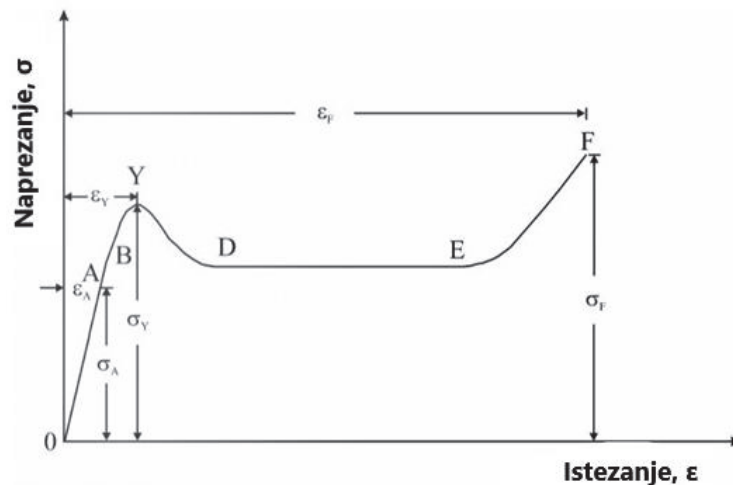
Slika 9. Shematski prikaz kidalice [30]

Vrijednosti naprezanja i deformacije moguće je izračunati prema danim izrazima:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (5)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (6)$$

gdje je A_0 površina uzorka prije rastezanja, a l duljina uzorka prije rastezanja. [30] Na slici 10 nalazi se opći prikaz dijagrama naprezanje – istezanje s karakterističnim područjima.



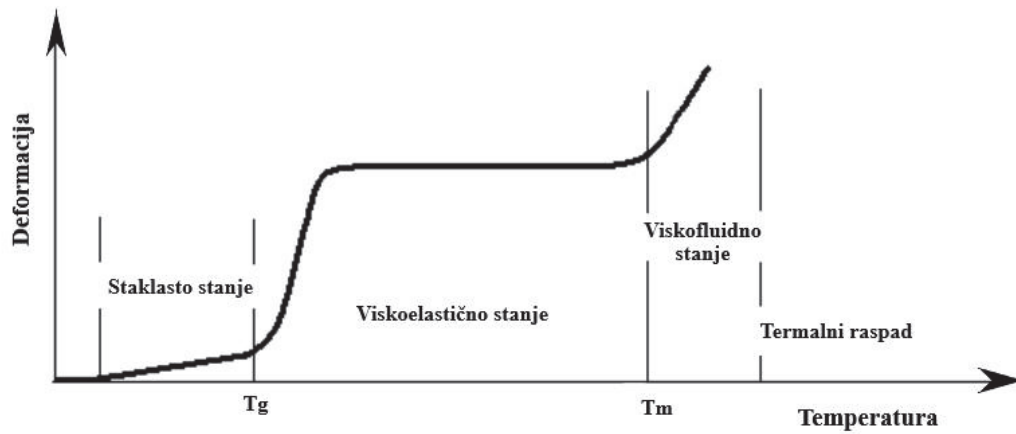
Slika 10. Opći oblik krivulje rastezno naprezanje – istežanje [32]

Područje označeno 0-A jest područje proporcionalnosti u kojem je naprezanje proporcionalno istežanju što predstavlja Hookeov zakon koji glasi:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (7)$$

Oznaka (E) predstavlja modul elastičnosti, odnosno, Youngov modul koji označava konstantu proporcionalnosti ispitivanog materijala. Područje označeno 0-B jest područje elastičnosti u kojem materijal još uvijek posjeduje elastična svojstva te se može vratiti u prvobitno stanje uslijed prestanka djelovanja vanjske sile. Točka Y predstavlja granicu popuštanja nakon koje dolazi do naglog opadanja naprezanja zbog stvaranja mikropukotina te do popuštanja materijala zbog promjena u unutarnjoj strukturi. Područje koje slijedi označeno je s D-E te predstavlja područje hladnog razvlačenja u kojem istežanje/deformacija raste uz gotovo konstantnu vrijednost naprezanja što dovodi do produljivanja i stanjivanja ispitivanog uzorka. U području označenom s E-F raste naprezanje te materijalu raste čvrstoća sve do točke F u kojem dolazi do konačnog loma. [32] Osim odnosa naprezanje – deformacija, bitno je spomenuti i odnos deformacija – temperatura. Na slici 11 prikazana je termomehanička krivulja koja opisuje upravo tu ovisnost. Na dijagramu se nalaze četiri područja: staklasto stanje, viskoelastično stanje, viskofluidno stanje i termalni raspad. Prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje određen je temperaturom staklastog prijelaza ili

staklištem, (T_g), dok je prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje određeno tecištem, (T_m). [33]



Slika 11. Termomehanička krivulja polimera [34]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za pripravu TPS filmova korišten je škrob dobiven vađenjem iz korijena biljke manioke, tapioka škrob. Kao plastifikatori korišteni su voda i glicerol uz dodatak limunske kiseline, etanola, kolin klorida, stearinske kiseline, palmitinske kiseline, mliječne kiseline, jabučne kiseline, guar gume, natrijeva klorida i njihovih eutektičkih smjesa.



Slika 12. Tapioka škrob

Tablica 1. Udio pojedinih komponenti u škrobu tapioke

| VRSTA ŠKROBA | Masti / g | Ugljikohidrati / g | Vlakna / g | Bjelančevine / g |
|--------------|-----------|--------------------|------------|------------------|
| Tapioka | 0,02 | 88,69 | 0,9 | 0,19 |

Popis korištenih kemikalija:

- Tapioka škrob – proizvođač Nutrigold, Kambodža
- Deionizirana voda
- Glicerol, redestiliran p.a., proizvođač Gram mol, Hrvatska
- limunska kiselina, Tehno proces, Zagreb, Hrvatska
- kolin klorid, 98%, proizvođač Alfa Aesar GmbH&Co KG, Njemačka

- stearinska kiselina, Fisher Scientific, UK
- palmitinska kiselina 98%, Acros, SAD
- jabučna kiselina, Sigma Aldrich, Njemačka
- mliječna kiselina, VWR Chemicals, Francuska
- guar guma, Nutrigold, Galleria Internazionale d.o.o., Hrvatska

3.1.1. Priprava eutektičkih otapala

Niskotemperaturna eutektička otapala pripravljena su prema definiranim molarnim omjerima kombinacijom slijedećih komponenti:

- kolin klorid : glicerol
- kolin klorid : limunska kiselina
- kolin klorid : jabučna kiselina
- mliječna kiselina : stearinska kiselina.

Otapala su pripravljena miješanjem na magnetskoj miješalici uz zagrijavanje na 50°C sve do pojave bistre kapljevine.

Tablica 2. Molarni omjeri komponenata eutektičkih otapala

| Eutektičko otapalo | Molarni omjer komponenti |
|---|--------------------------|
| kolin klorid : glicerol | 1:2 |
| kolin klorid : limunska kiselina | 1:1 |
| kolin klorid : jabučna kiselina | 1:2 |
| mliječna kiselina : stearinska kiselina | 1:4 |

3.2. Priprava termoplastičnog škroba (TPS)

Termoplastični škrob je pripremljen postupkom lijevanja, želiranjem škroba s vodom uz dodatak limunske kiseline i plastifikatora. Kao plastifikatori korišteni su glicerol i/ili stearinska, palmitinska, mliječna kiselina, silan – heksametildisilazan (HDMS), guar guma i različita eutektička otapala.

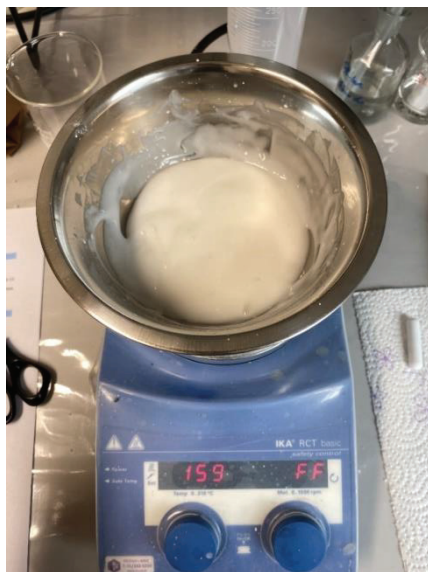
Komponente i sastav kompozicija za pripremu TPS polimera s različitim plastifikatorima metodom lijevanja iz otopine dan je u tablici 3.

Tablica 3. Oznaka uzorka, komponente (plastifikatori) i sastav kompozicija

| Oznaka uzorka | Plastifikatori | Sastav |
|---------------|--|---|
| G-L5 | voda glicerol | škrob voda glicerol limunska kiselina (5%) |
| G-L10 | voda glicerol | škrob voda glicerol limunska kiselina (10%) |
| G-L5 STA | voda glicerol stearinska kiselina | škrob voda glicerol limunska kiselina (5%) stearinska kiselina |
| G-L5 STA+EtOH | voda glicerol stearinska kiselina | škrob voda glicerol limunska kiselina (5%) 96% etanol stearinska kiselina |
| G-L5 PTA5 | voda glicerol palmitinska kiselina | škrob voda glicerol lim. kiselina (5%) 96% etanol palmitinska kiselina (5%) |
| G-L5 PTA10 | voda glicerol palmitinska kiselina | škrob voda glicerol limunska kiselina (5%) 96% etanol palmitinska kiselina (10%) |

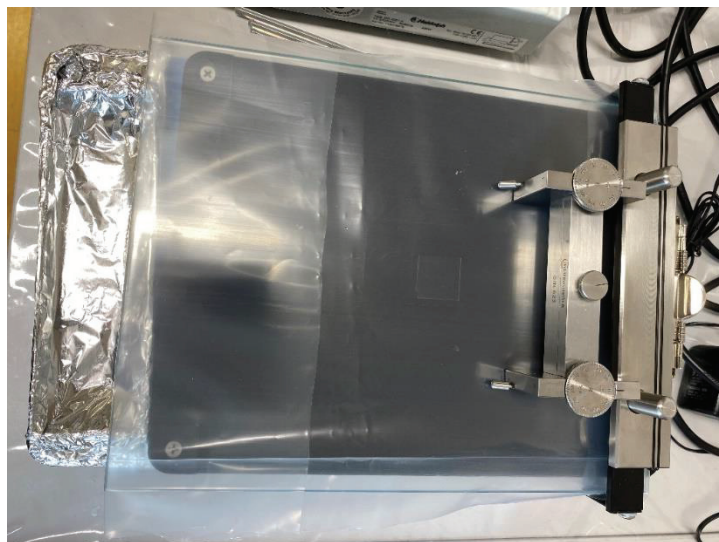
Tablica 3. Oznaka uzoraka, komponente (plastifikatori) i sastav kompozicija... *nastavak*

| Uzorak | Plastifikatori | Sastav |
|---------------------|---|--|
| G-L5 LTA | voda glicerol mliječna kiselina | škrob voda glicerol limunska kiselina (5%) mliječna kiselina |
| G-L5 HDMS | voda glicerol heksametilpolisilazan | škrob voda glicerol limunska kiselina (5%) heksametilpolisilazan |
| G-L5 GG+NaCl | voda glicerol guar guma NaCl | škrob voda glicerol limunska kiselina (5%) guar guma NaCl |
| L5 KK:G | voda kolin klorid : glicerol | škrob voda limunska kiselina (5%) kolin klorid : glicerol |
| KK:L | voda kolin klorid : limunska kiselina | škrob voda kolin klorid : limunska kiselina |
| G-L5 KK:JK | voda glicerol kolin klorid : jabučna kiselina | škrob voda glicerol limunska kiselina (5%) kolin klorid : jabučna kiselina |
| G-L5 M:STA | voda glicerol mliječna kiselina : stear. kiselina | škrob voda glicerol limunska kiselina (5%) mliječna kiselina : stearinska kiselina |



Slika 13. Priprava termoplastičnog škroba zamješavanjem u otopini na magnetskoj miješalici

Određena količina škroba i vode stavlja se u posudu te se miješa na magnetskoj miješalici 10 minuta pri 60°C, 300 o/min, slika 13. U smjesu se doda limunska kiselina te se miješa narednih 10 minuta nakon čega se dodaje glicerol i dalje miješa 10 minuta. Nakon toga, temperatura se povisi na 125°C narednih desetak minuta, a zatim na 160°C uz kontinuirano miješanje dok ne nastane kompaktna smjesa.



Slika 14. Izvlekač s PVC folijom

Dobivena smjesa nanese se na PVC foliju postavljenu na automatski izvlekivač, slika 14. Na foliji su izvučeni filmovi debljine 3 mm. Dobiveni filmovi sušeni su 24 sata na zraku, a zatim 8 sati u sušioniku na 105°C.

Nakon sušenja, filmovi su narezani na sitne komadiće te su prešani na hidrauličkoj preši *Fontune Holland* pri temperaturi od 150°C i tlaku od 24,5 bar. Predgrijavanje materijala trajalo je 3 minute, a prešanje 5 minuta. Nakon hlađenja vodom do temperature od 60°C dobivene su pločice dimenzija 100 x 100 mm i debljine 1 mm. Pločice su korištene za daljnja ispitivanja svojstava.

Nehomogeni ili krti filmovi pripremljeni lijevanjem iz otopine TPS-a dodatno su zamještavani u Brabender gnjetilici prikazanoj na slici 16. Zamještavanje je provedeno na temperaturi od 130 do 140 °C u trajanju od 5 min.



Slika 15. Hidraulička preša *Fontune Holland*



Slika 16. *Brabender* gnjetilica za umještavanje uzoraka

3.3. Tehnike karakterizacije TPS filmova

3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije - Kontaktni kut

Mjerenja kontaktnog kuta provedena su na pločicama TPS-a nakon prešanja, pripremljenih iz otopine. Mjerenja su provedena pri 23°C i relativnoj vlažnosti od 60% na instrumentu goniometru DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH prikazanom na slici 17. Mjerenja su provedena s najmanje 5 kapljica vode, a dobivene vrijednosti kontaktnih kutova korištene su za proračun termodinamičkog rada adhezije različitih TPS filmova s vodom. Iz dobivenih rezultata utvrđene su razlike i dovedene su u vezu s dodanim plastifikatorom. Mjerenja su provedena na uzorcima prikazanim u tablici 3.



Slika 17. Goniometar DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH

3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva pripremljenih TPS filmova istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) koristeći uređaj *Mettler Toledo DSC 823e* prikazan na slici 18.

Ispitivanja su provedena u inertnoj struji N_2 ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$) uz hlađenje hladnjakom (*Intracooler*) u dva ciklusa zagrijavanje – hlađenje. Ciklusi su provedeni u temperaturnom području od -90 do 180°C pri brzini $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na uzorcima mase ~ 10 mg. Prvi ciklus proveden je se kako bi se poništila toplinska povijest pripreve uzorka i oslobodila prisutna voda. Iz termograma dobivenih u 2. ciklusu zagrijavanja određene su vrijednosti temperature staklastog prijelaza, T_g .



Slika 18. Diferencijalni pretražni kalorimetar *Mettler Toledo DSC 823e*

Na DSC-u ispitani su slijedeći uzorci:

- Iz otopine, prije prešanja: G-L5, G-L5 STA, G-L5 PTA5, L5 KK:G, G-L5 LTA, G-L5 HDMS, G-L5 STA+EtOH.
- Iz otopine, nakon prešanja: G-L5, G-L10, G-L5 STA, G-L5 STA+EtOH, G-L5 PTA5, L5 KK:G, G-L5 LTA, G-L5 HDMS.
- Uzorci naknadno dobiveni zamješavanjem u Brabender gnjetilici zbog nehomogenosti dobivenih filmova iz otopine, nakon prešanja: G-L5, G-L5 STA, G-L5 STA+EtOH, G-L5 PTA5 2x, G-L5 GG+NaCl, G-L5 PTA10, L5 KK:G, , G-L5 KK:JK, G-L5 M:STA, STA, PTA.

3.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Promjena toplinske stabilnosti pripremljenih TPS uzoraka istražena je primjenom termogravimetrijske analize na termogravimetru TA Instruments Q500 prikazanom na slici 19.

Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 do 600°C pri brzini zagrijavanja od 10°C/min, u inertoj atmosferi N₂ (60 cm³/min). Masa uzorka iznosila je ~10 mg. Zbog dugotrajnog kvara TGA uređaja prilikom provedbe eksperimentalnog dijela, ispitan je znatno manji broj uzoraka od ukupnog, a to su slijedeći:

- Iz otopine, prije prešanja: G-L5, G-L10, G-L5 STA, G-L5 LTA, G-L5 PTA, L5 KK:G, G-L5 HDMS.
- Iz otopine, nakon prešanja: G-L5 PTA, L5 KK:G, G-L5 LTA, G-L5 HDMS.



Slika 19. Termogravimetar TA Instruments Q500

3.3.4. Propusnost vodene pare (PVP)

Za određivanje propusnosti vodene pare pripravljenih TPS filmova korišten je uređaj po Herfeldu, prema normi DIN 5333 za određivanje propusnosti vodene pare i apsorpcije vodene pare. Herfeldov aparat predstavlja staklenu posudu s metalnim poklopcem na kojem se nalazi kružni otvor promjera 36 mm. U tu staklenu posudu ulije se 50 mL vode, a u metalni poklopac postavi se epruveta kružnog oblika promjera 55 mm te se poklopac zatvori. Aparat se postavlja u eksikator s 97% sulfatnom kiselinom. Aparatura je prikazana na slici 20.

Masa aparata s epruvetom i vodom određena je na početku ispitivanja te nakon vremenskih intervala od 24h i 48h. Propusnost vodene pare izračunata je prema izrazu (4).

Ispitani su uzorci iz otopine, nakon prešanja: G-L5, G-L5 STA, G-L5 STA+ EtOH, G-L5 PTA5, L5 KK:G, G-L5 LTA, G-L5 GG+NaCl, G-L5 PTA10, G-L5 M:STA.



Slika 20. Herfeldova aparatura

3.3.5. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva pripremljenih TPS filmova određena su na uređaju (kidalici) Zwick 1445 prikazanoj na slici 21. Proveden je statički vlačni test, odnosno, rastezno ispitivanje pri brzini od 1 mm/min uz razmak čeljusti od 50 mm. Za svaki ispitani uzorak pripravljeno je 5 epruveta (10 mm x 100 mm) kako bi se dobilo dovoljno podataka za statističku analizu.

Ispitani su slijedeći uzorci:

- Iz otopine, nakon prešanja: G-L5, G-L10, G-L5 PTA, L5 KK:G
- Iz otopine uz zamješavanje na Brabenderu, nakon prešanja: G-L5, G-L5 PTA10, G-L5 M:STA, G-L5 PTA5 2x, G-L5 STA, G-L5 STA+EtOH.
- Uzorak G-L5 GG+NaCl nije bilo moguće ispitati jer je bio iznimno ljepljiv.
- Uzorak G-L5 HDMS je nakon prešanja postao izrazito krt pa ga nije bilo moguće mjeriti.



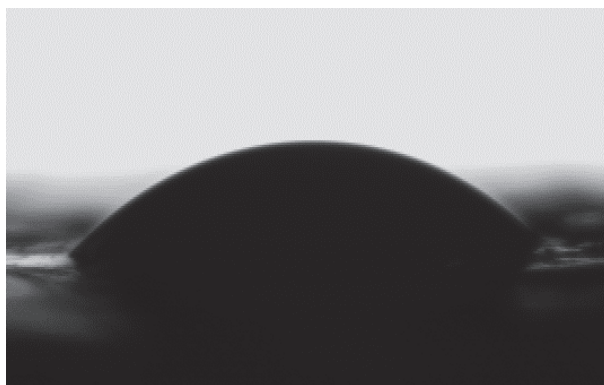
Slika 21. Zwick 1445 kidalica za mehanička ispitivanja

4. REZULTATI I RASPRAVA

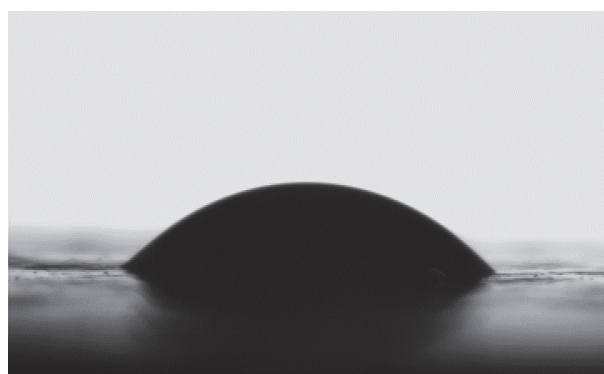
4.1. Rezultati određivanja termodinamičkog rada adhezije/kontaktne kuta

Mjerenje kontaktnog kuta na krutim površinama metoda je kojom se mogu procijeniti karakteristike površine materijala. Ako se kao testna kapljevina koristi voda, vrijednosti kontaktnog kuta $\theta > 90^\circ$ ukazuju na hidrofilnost, odnosno, $\theta < 90^\circ$ na hidrofobnost površine materijala. Poznavanje vrijednosti slobodnih površinskih energija pojedinih komponenti kompozitnog sustava omogućava procjenu interakcija (jakosti adhezije) na međupovršini dviju faza u kontaktu.

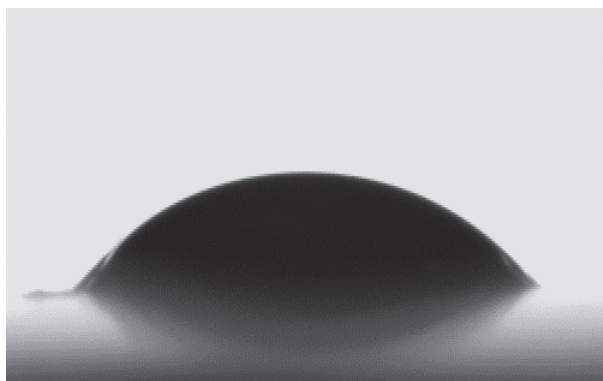
Provedena su mjerenja kontaktnog kuta s vodom kao polarnom kapljevnom s namjerom da se utvrdi mijenja li se aktivnost površine pripremljenih TPS filmova ovisno o korištenom plastifikatoru. Na slikama 22-32 i u tablici 4 prikazani su rezultati mjerenja kontaktnog kuta.



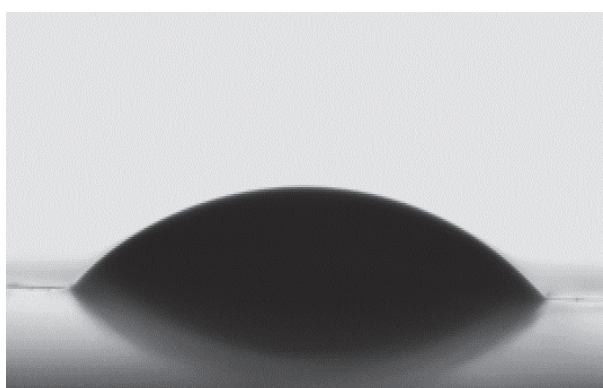
Slika 22. Kapljica vode na površini TPS filma oznake **G-L5**



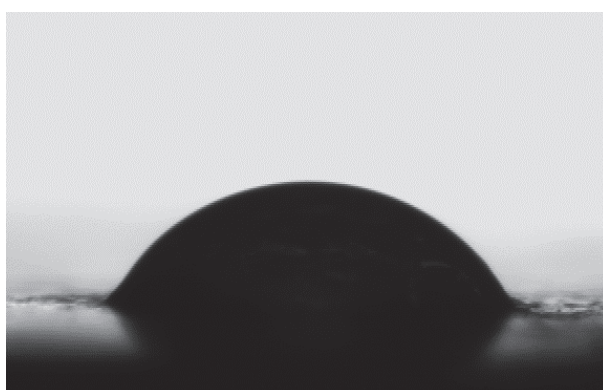
Slika 23. Kapljica vode na površini TPS filma **G-L10**



Slika 24. Kapljica vode na površini TPS filma oznake **G-L5 STA**



Slika 25. Kapljica vode na površini TPS filma oznake **G-L5 PTA5**



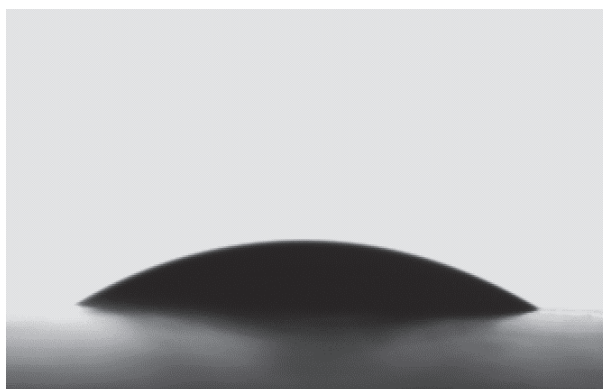
Slika 26. Kapljica vode na površini TPS filma oznake **G-L5 PTA10**



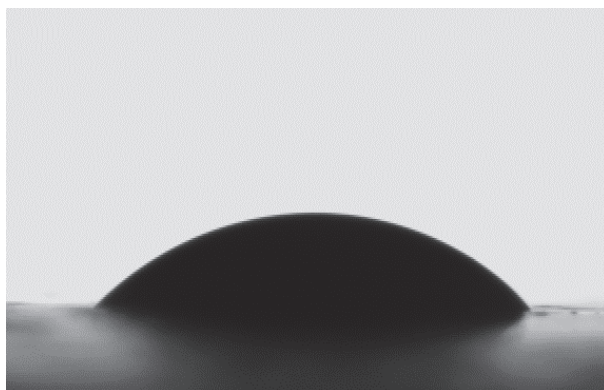
Slika 27. Kapljica vode na površini TPS filma oznake **G-L5 HDMS**



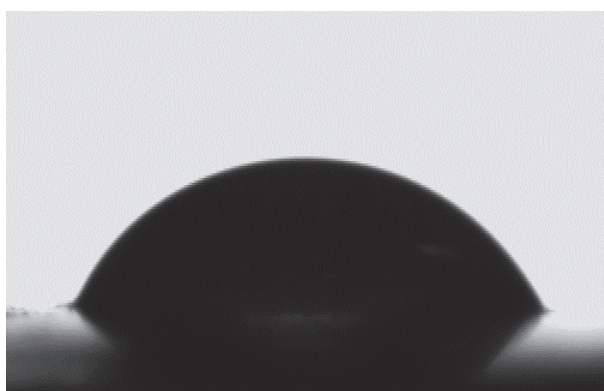
Slika 28. Kapljica vode na površini TPS filma oznake **G-L5 GG+NaCl**



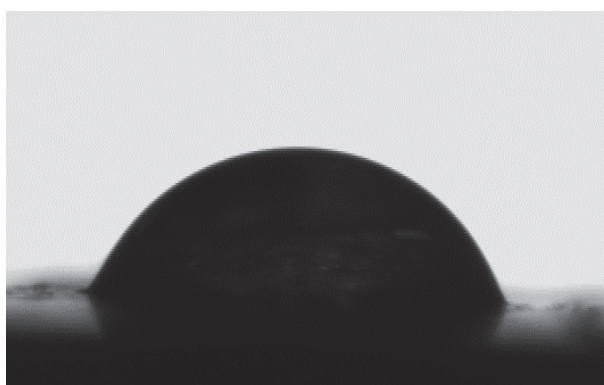
Slika 29. Kapljica vode na površini TPS filma oznake **L5 KK:G**



Slika 30. Kapljica vode na površini TPS filma oznake **G KK:L**



Slika 31. Kapljica vode na površini TPS filma oznake **G-L5 KK:JK**



Slika 32. Kapljica vode na površini TPS filma oznake **G-L5 M:STA**

Tablica 4. Vrijednosti kontaktnog kuta TPS filmova s vodom

| | Uzorak | Kontaktni kut $\theta / ^\circ$ |
|-----|---------------------|---|
| (P) | G-L5 | 52,0 ± 0,9 |
| | G-L10 | 43,9 ± 4,5 |
| | G-L5 STA | 56,0 ± 1,8 |
| | G-L5 PTA5 | 49,9 ± 2,9 |
| | G-L5 PTA10 | 60,9 ± 1,8 |
| | G-L5 HDMS | 24,9 ± 3,2 |
| | G-L5 GG+NaCl | 23,2 ± 2,1 |
| | L5 KK:G | 24,1 ± 1,7 |
| | G KK:L | 41,0 ± 0,8 |
| | G-L5 KK:JK | 63,5 ± 0,4 |
| | G-L5 M:STA | 73,9 ± 1,2 |

Mjerenje kontaktnog kuta služi za određivanje interakcija između površine materijala i testne kapljevine, u ovom slučaju vode. S obzirom da je testna kapljevina voda – polarna kapljevina, više vrijednosti kontaktnog kuta ukazuju na slabije interakcije zbog prisutnosti nepolarnih skupina na površini filmova, dakle riječ je o hidrofobnom filmu. S druge strane, niže vrijednosti ukazuju na jače interakcije zbog polarne prirode površine pa je tada riječ o hidrofilnom filmu.

Iz dobivenih rezultata, tablica 4, vidljivo je da svi istraživani TPS filmovi imaju $\theta < 90^\circ$ što ukazuje na hidrofilnu prirodu površina. Međutim, izvjesne razlike su vidljive ovisno o korištenom plastifikatoru.

Kao usporedni uzorak možemo uzeti ishodni TPS film kojem je dodan glicerol i 5% limunske kiseline, G-L5.

Vidljivo je da se dodatkom veće količine limunske kiseline G-L10 (10%), smanjuje vrijednost kontaktnog kuta s vodom, $\theta = 43,9^\circ$ u odnosu na uzorak s manjom količinom limunske kiseline, G-L5 (5%) $\theta = 52,0^\circ$ što upućuje da limunska kiselina povećava hidrofilnost površine. Razlog je u tome što je limunska kiselina hidrofilnog karaktera, odnosno pokazuje afinitet prema polarnoj vodi. U strukturi limunske kiseline

prisutne su hidrofilne funkcionalne skupine, kao što su karboksilne skupine koje mogu stvarati vodikove veze s vodom, što je i razlog lake topljivosti limunske kiseline u vodi.

Dodatak 5% stearinske kiseline, rezultira većim kontaktnim kutom, G-L5 STA ($\theta = 56,0^\circ$) u odnosu na G-L5 što ukazuje na porast hidrofobnosti površine filma. Razlog je u strukturi stearinske kiseline, koja je amfipatična molekula. Stearinska kiselina ima izrazito hidrofobnu površinu jer je dugolančana masna kiselina s nepolarnim repom (C-H), koji se sastoji od ugljika i vodika koji su nepolarni te odbijaju polarnu kapljevину vodu.

Dodatak 5% palmitinske kiseline, rezultira sniženjem kontaktnog kuta, G-L5 PTA5 ($\theta = 49,9^\circ$) u odnosu na G-L5 što ukazuje na porast hidrofilnosti površine filma. Povećanjem količine palmitinske kiseline kontaktni kut s vodom se znatno povećava G-L5 PTA10 ($\theta = 60,9^\circ$) i površina postaje hidrofobnija. Razlog je u strukturi palmitinske kiseline, koja kao i stearinska kiselina ima izrazito hidrofobnu površinu jer je dugolančana zasićena masna kiselina s nepolarnim repom (C-H), koji se sastoji od ugljika i vodika koji su nepolarni te odbijaju polarnu kapljevину vodu i pokazuju afinitet prema nepolarnim kapljevinama. To je upravo razlog zašto PTA nije topljiva u vodi, te je otapana u etanolu.

Unatoč visokoj hidrofobnosti silana heksametildisilazana, uzorak G-L5 HDMS pokazuje izrazitu hidrofilnost tj. mali je kontaktni kut s vodom, ($\theta = 24,9^\circ$). Visoka hidrofobnost posljedica je njegove molekulske strukture koja se sastoji od dvije metilne skupine i silicijevog atoma vezanog s dva dušikova atoma. Metilne skupine su nepolarne i hidrofobne dok silicij pruža dodatnu hidrofobnost. Vjerojatno se HDMS smjestio u unutrašnjosti plastificiranog škroba te se ne nalazi na površini što rezultira visokom hidrofilnosti TPS filma.

Uzorak G-L5 GG+NaCl u sastavu osim glicerola sadrži i guar gumu i natrijev klorid, a obje komponente su jako dobro topljive u vodi što ukazuje na snažne interakcije i posljedično nisku vrijednost kontaktnog kuta, ($\theta = 23,2^\circ$).

Uzorci L5 KK:G ($\theta = 24,1^\circ$), G KK:L ($\theta = 41,0^\circ$), i G-L5 KK:JK ($\theta = 63,5^\circ$), u sastavu sadrže eutektičko otapalo s kolin kloridom. Eutektička otapala uobičajeno su polarnog karaktera, a k tome je kolin klorid veće polarnosti od vode što objašnjava jače interakcije i time niže vrijednosti kontaktnog kuta. Kolin klorid ima visoku hidrofilnost

zbog molekulske strukture. Kolin klorid je kvartarni amonijev kation s pozitivno nabijenim dušikovim atomom i hidrofilnom glavom. Glava sadrži hidroksilne i kvartarne amonijeve skupine, koje mogu formirati vodikove veze s polarnom vodom. Ovisno o eutektičkom otapalu vrijednosti kontaktnih kutova se znatno razlikuju. Dodatak glicerola, limunske kiseline i jabučne kiseline znatno mijenja svojstva površine. Unatoč visokoj hidrofilnosti limunske i jabučne kiseline znatno se povećava hidrofobnost dodatkom tih kiselina u eutektičko otapalo, što je očito rezultat smještanja plastifikatora između molekula plastificiranog škroba.

Uzorak G-L5 M:STA, u sastavu sadrži eutektičko otapalo mliječna : stearinska kiselina, a s obzirom da omjer ide u korist stearinske kiseline, prevladava njezin nepolarni karakter čime se objašnjava visoka vrijednost kontaktnog kuta, $\theta = 43,9^\circ$.

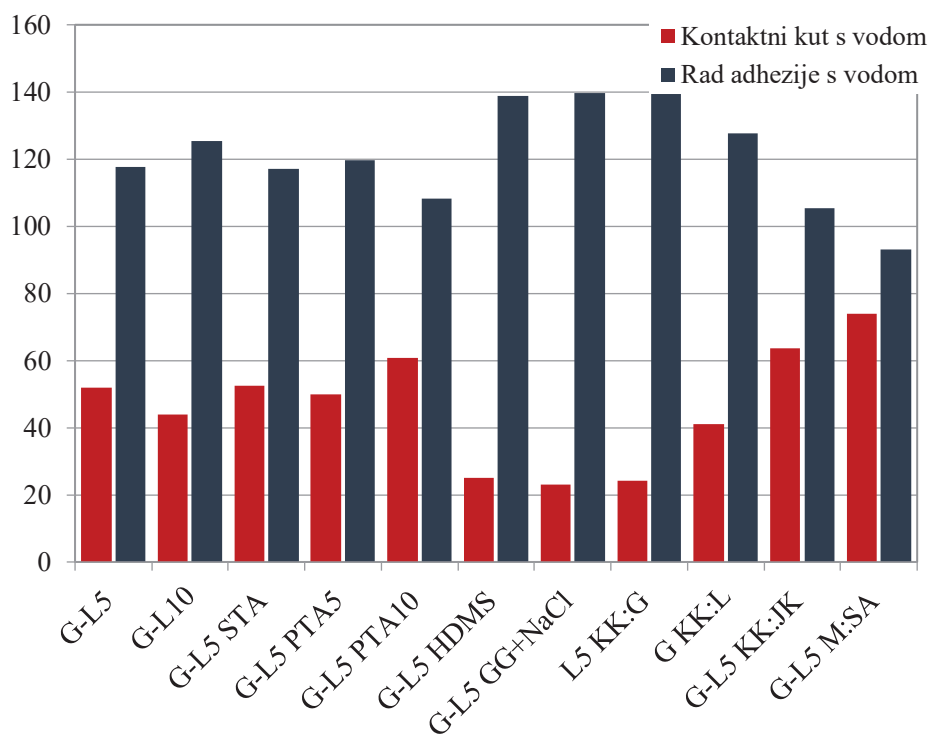
Eksperimentalne vrijednosti kontaktnog kuta korištene su i za izračun termodinamičkog rada adhezije, W_{sl} , prema Young-Dupre-ovoj jednadžbi (3). Prema literaturi, vrijednost površinske napetosti vode, γ_{H_2O} , pri temperaturi od 23°C iznosi $72,8 \text{ mJm}^{-2}$. Izračunate vrijednosti prikazane su u tablici 5.

Tablica 5. Izračunate vrijednosti termodinamičkog rada adhezije, W_{sl}

| Uzorak | | Termodinamički rad adhezije, W_{sl} / mJm^{-2} |
|--------|---------------------|--|
| (P) | G-L5 | 117,67 |
| | G-L10 | 125,29 |
| | G-L5 STA | 113,56 |
| | G-L5 PTA5 | 119,73 |
| | G-L5 PTA10 | 108,19 |
| | G-L5 HDMS | 138,81 |
| | G-L5 GG+NaCl | 139,74 |
| | L5 KK:G | 139,28 |
| | G KK:L | 127,77 |
| | G-L5 KK:JK | 105,25 |
| | G-L5 M:STA | 92,99 |

Na slici 33. dan je grafički prikaz kontaktnog kuta s vodom i rada adhezije ispitivanih TPS uzoraka.

Viša vrijednost termodinamičkog rada adhezije ukazuje na značajnije interakcije (jača adhezija) između kapljice vode i krute površine, dok niže vrijednosti ukazuju na slabije interakcije (slabiju adheziju) između kapljice vode i krute površine.



Slika 33. Grafički prikaz kontaktnog kuta s vodom i rada adhezije ispitivanih TPS uzoraka

Vidljivo je da najjače interakcije s vodom (najmanji kontaktni kut) uspostavljaju TPS filmovi kojima je kao plastifikator dodan silan HDMS, zatim slijedi guar guma + NaCl te KK:G, za koje su dobiveni najveći termodinamički radovi adhezije, tablica 5, slika 33. Može se očekivati da će navedeni uzorci značajno upijati vodu.

Najmanji termodinamički rad adhezije uočava se kod TPS-a kojem je dodano eutektičko otapalo M:STA mliječna kiselina : stearinska kiselina, zatim uzorak s 10% palmitinske kiseline, G-L5 PTA10 i eutekt kolin klorid : jabučna kiselina. Može se očekivati da će navedeni uzorci slabo upijati vodu.

4.2. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Toplinska svojstva pripremljenih TPS uzoraka određena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije. Ispitivanja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja. Prvi ciklus je proveden kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreme uzorka i oslobodila prisutna voda. Vrijednosti staklišta (T_g) i temperature taljenja (T_m) određene su iz termograma dobivenih u 2. ciklusu zagrijavanja te su prikazane u tablici 6-8. Ispitani su uzorci iz otopine prije prešanja i nakon prešanja te uzorci dobiveni naknadnim zamješavanjem u Brabender gnjetilici.

Staklište predstavlja prijelaz iz krutog staklastog stanja u viskoelastično gumasto stanje. Kod svih ispitanih uzoraka staklište se nalazi na vrlo niskoj temperaturi što znači da su uzorci mekani i savitljivi, lako pokretljivih lanaca.

Tablica 6. Temperature očitane iz DSC termograma TPS-a pripremljenih iz otopine

| Način pripreme | Uzorak | Temperatura staklastog prijelaza, T_g / °C | Temperatura taljenja, T_m / °C |
|------------------|---------------|--|----------------------------------|
| (S) | G-L5 | -61,2 | / |
| | G-L5 STA | -64,5 | / |
| | G-L5 STA+EtOH | -60,4 | 70,9 |
| | G-L PTA5 | -63,3 | 65,3 |
| | G-L5 LTA | -51,9 | / |
| | G-L5 HDMS | -64,1 | / |
| | L5 KK:G | -56,8 | / |
| Čiste komponente | STA | / | 76,8 |
| | PTA | / | 68,5 |

Kod TPS uzoraka, tablica 6, najniže staklište a time i najveću fleksibilnost molekula imaju TPS uzorci sa stearinskom kiselinom, G-L5 STA (-64,5°C), zatim palmitinskom kiselinom G-L PTA (-63,3°C) te uzorci sa silanom G-L5 HDMS (-64,1°C). Više vrijednosti staklišta dobivene su za TPS uzorke s mliječnom kiselinom, G-L5 LTA (-51,9°C) i uzorak s eutektičkim otapalom KK:G (-56,8°C). TPS uzorak sa

stearinskom kiselinom pripravljen s etanolom, (-60,4°C) ima nižu vrijednost staklišta u odnosu na uzorak pripravljen bez etanola, (-64,5°C) što ukazuje na značajnije interakcije stearinske kiseline i škroba i manju gibljivost molekula.

Na DSC termogramima stearinske i palmitinske kiseline, tablica 6, vidljiv je jedan prijelaz koji odgovara taljenju kristalne faze kod 76,8°C za stearinsku kiselinu koja ima 18 C atoma u lancu odnosno 68,5°, za palmitinsku koja u strukturi ima 16 C atoma. Na TPS uzorcima G-L5 STA s EtOH, G-L5 PTA5 vidljiv je prijelaz taljenja kod 70,9°C sa stearinskom odnosno kod 65,3°C sa palmitinskom kiselinom.

Tablica 7. Temperature očitane iz DSC termograma TPS-a pripravljenih iz otopine nakon prešanja

| Način priprave | Uzorak | Temperatura staklastog prijelaza, T_g / °C | Temperatura taljenja, T_m / °C |
|----------------|---------------|--|----------------------------------|
| (P) | G-L5 | -68,8 | / |
| | G-L10 | -70,0 | / |
| | G-L5 STA | -69,6 | / |
| | G-L5 STA+EtOH | -69,6 | 70,8 |
| | G-L5 PTA5 | -66,9 | 62,7 |
| | G-L5 LTA | -67,4 | / |
| | G-L5 HDMS | -65,9 | / |
| | L5 KK:G | -59,5 | / |

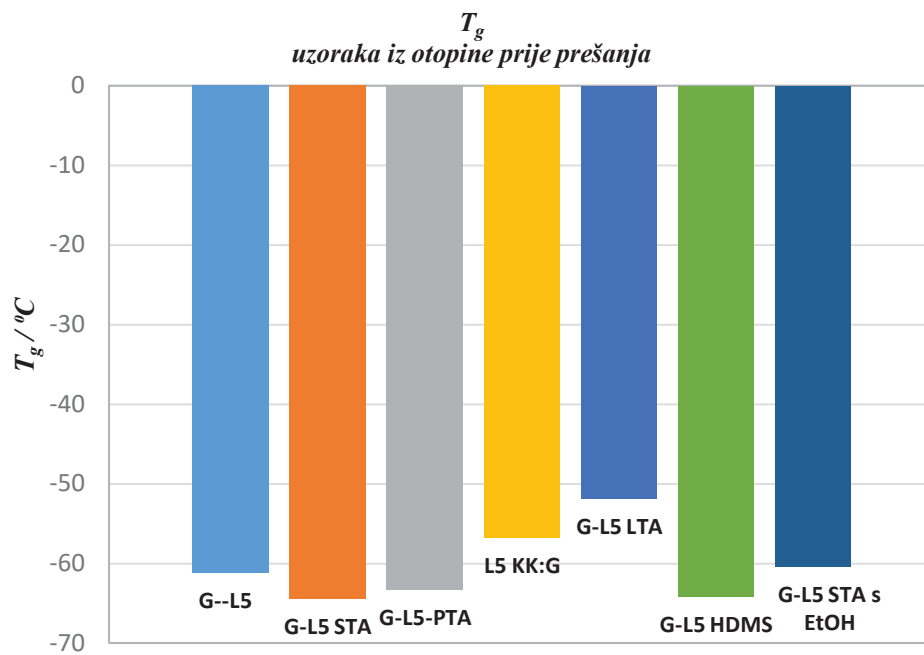
Kod uzoraka G-L5, G-L5 STA, G-L5 STA+EtOH, G-L5 PTA5, G-L5 LTA, G-L5 HDMS, L5 KK:G, koji su mjereni i prije, tablica 6 i poslije prešanja, tablica 7, uočeno je sniženje staklišta. Tijekom prešanja materijal podliježe visokim temperaturama, te dolazi do izlaska vode iz strukture zbog čega raste utjecaj dodanog plastifikatora. Sniženjem staklišta, uzorci postaju mekši i fleksibilniji.

Tablica 8. Temperature očitane iz DSC termograma pločica TPS-a nakon zamješavanja u Brabender gnjetilici i prešanja

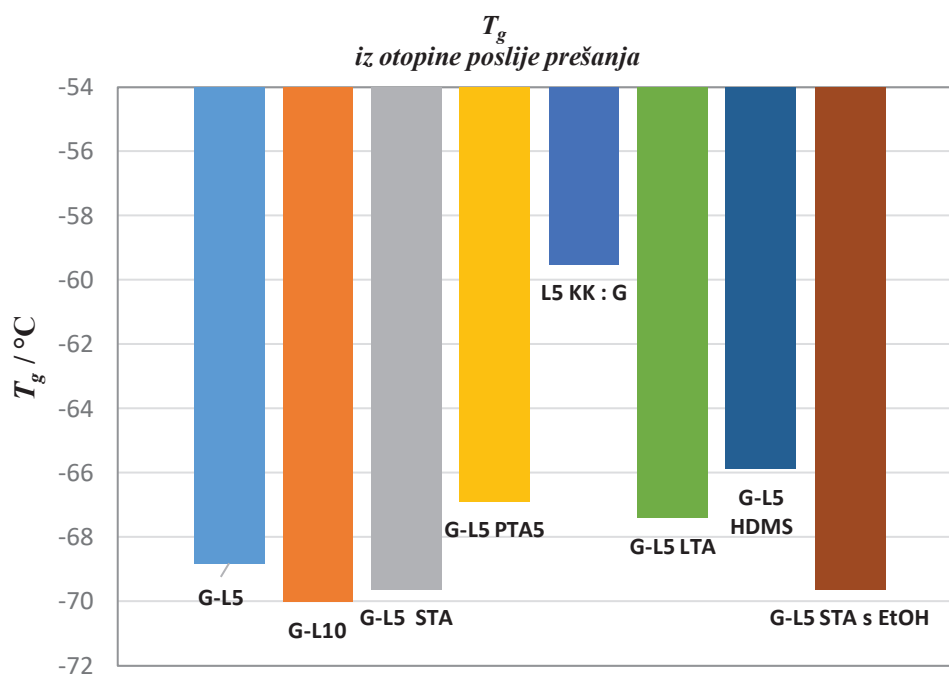
| Način priprave | Uzorak | Temperatura staklastog prijelaza, $T_g / ^\circ\text{C}$ | Temperatura taljenja, $T_m / ^\circ\text{C}$ |
|----------------|----------------------|--|--|
| (B+P) | G-L5 | -71,3 | / |
| | G-L5 STA | -66,2 | 72,33 |
| | G-L5 STA+EtOH | -69,1 | 70,17 |
| | G-L5 PTA5 | -68,3 | 63,83 |
| | G-L5 PTA10 | -62,8 | 63,83 |
| | G-L5 GG+NaCl | -54,4 | 148,17 |
| | L5 KK:G | -57,1 | / |
| | G-L5 KK:JK | -47,8 | / |
| | G-L5 M:STA | -70,9 | 68,50 |

Kod uzoraka pripremljenih zamješavanjem u Brabender gnjetilici a potom prešanjem, najnižu temperaturu staklastog prijelaza ima G-L5 (-71,3°C) koja je za oko 10 stupnjeva niža u odnosu na TPS uzorak pripremljen lijevanjem iz otopine, G-L5 (S) što ukazuje na bolju plastifikaciju uvjetovanu boljom raspodjelom plastifikatora.

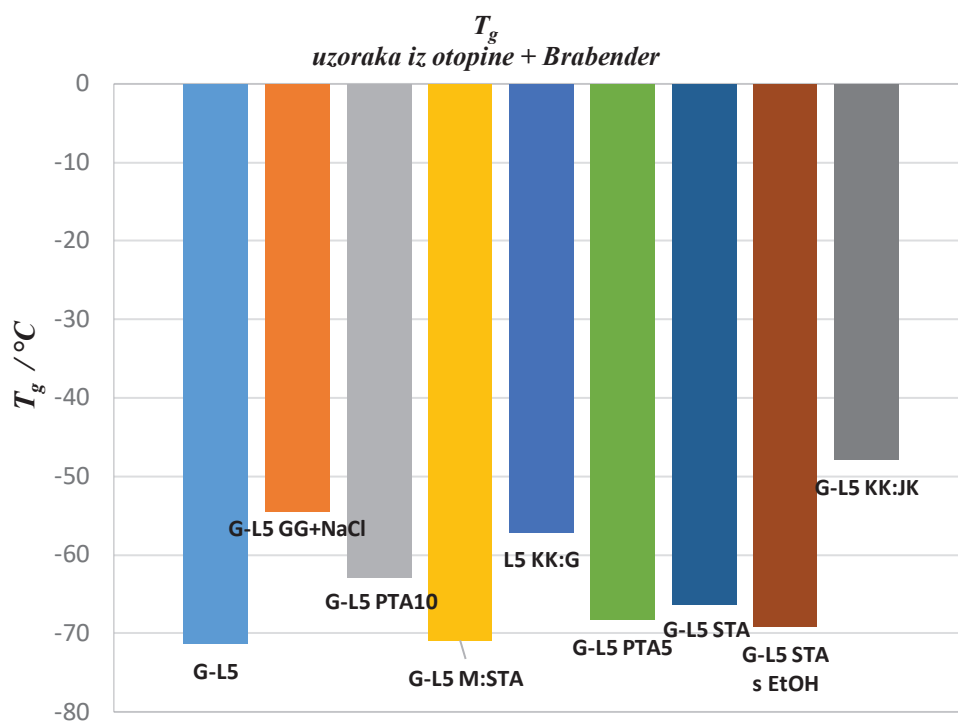
Na slikama 34 - 36 prikazani su stupčasti dijagrami staklišta za ispitane uzorke. Dodatno, ispitane su i dvije čiste komponente; stearinska i palmitinska kiselina te se stupčasti dijagram njihovih vrijednosti staklišta nalazi na slici 37.



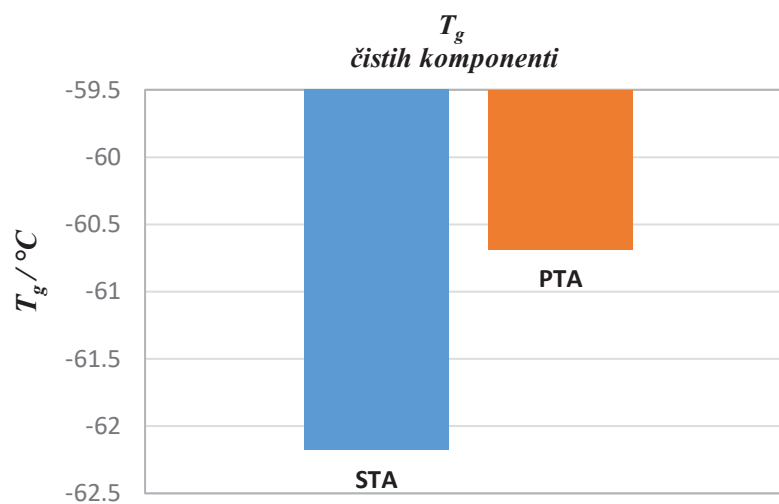
Slika 34. Prikaz vrijednosti staklišta za uzorke iz otopine prije prešanja (S)



Slika 35. Prikaz vrijednosti staklišta za uzorke iz otopine poslije prešanja (P)



Slika 36. Prikaz vrijednosti staklišta za uzorke iz otopine + Brabender (B+P)



Slika 37. Prikaz vrijednosti staklišta čiste stearinske, STA i palmitinske kiseline PTA

4.3. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)

Promjena toplinske stabilnosti TPS uzoraka ispitana je termogravimetrijskom analizom u inertnoj atmosferi dušika, a kao rezultat su dobivene TG i DTG krivulje. Iz TG krivulja očitane su temperature početka razgradnje ($T_{poč}$) i kraja razgradnje (T_{kraj}), temperature pri kojima je zabilježen gubitak početne mase od 5% (T_5) i 50% (T_{50}) te ostatak mase (R) nakon razgradnje na 600°C. Iz DTG krivulja očitane su temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}).

Kao što je ranije navedeno, zbog kvara TGA instrumenta ispitano je 7 TPS uzoraka prije prešanja (S) te 4 uzorka nakon prešanja (P). Dobiveni podaci prikazani su u tablici 9.

Tablica 9. Rezultati TGA mjerenja

| Uzorak | | TG | | | | | DTG |
|--------|-----------|-------------------|--------------------|---------------|------------------|----------|-------------------|
| | | $T_{poč}$ / °C | T_{kraj} / °C | T_5 / °C | T_{50} / °C | R / % | T_{max} / °C |
| (S) | G-L5 | 213,8 | 348,0 | 109,8 | 322,7 | 11,030 | 331,5 |
| | G-L10 | 216,2 | 345,7 | 116,0 | 320,9 | 6,534 | 329,6 |
| | G-L5 STA | 188,8 | 344,8 | 111,0 | 312,6 | 0 | 329,5 |
| | G-L5 PTA5 | 137,8 | 348,3 | 142,0 | 317,0 | 6,291 | 330,5 |
| | G-L5 LTA | 145,3 | 350,4 | 120,1 | 317,6 | 14,120 | 330,1 |
| | G-L5 HDMS | 138,2 | 353,5 | 138,4 | 309,6 | 0 | 339,0 |
| | L5 KK:G | 174,4 | 310,5 | 169,9 | 293,9 | 16,96 | 291,2 |
| (P) | G-L5 PTA5 | 136,4 | 344,8 | 118,4 | 311,8 | 0 | 329,5 |
| | G-L5 LTA | 118,9 | 356,0 | 132,0 | 305,2 | 0 | 340,0 |
| | G-L5 HDMS | 138,2 | 353,5 | 138,4 | 309,6 | 0 | 339,0 |
| | L5 KK:G | 245,8 | 314,1 | 174,3 | 292,8 | 2,697 | 294,6 |

Iz dobivenih rezultata utvrđeno je da se TPS polimeri pripremljeni lijevanjem razgrađuju u dva stupnja razgradnje. Prvi stupanj odvija se u području temperatura od 100 – 250 °C a drugi u području temperatura 250 do 400°C. Prvi stupanj razgradnje odgovara

gubitku vode i plastifikatora [35]. Dok se početak drugog stupnja razgradnje kod oko 290°C pripisuje razgradnji škroba [35]. U glavnom stupnju razgradnje TPS-a dolazi do depolimerizacije polisaharida koja se odvija u rasponu 250°C - 300°C pri čemu dolazi do pucanja dugih škrobnih lanaca i razaranja prstena glukoze. U literaturi je navedeno da toplinske reakcije škroba, koje se odvijaju na oko 300°C, uključuju toplinsku kondenzaciju i dehidraciju hidroksilnih skupina [36].

Kod TPS uzoraka pripremljenih lijevanjem početna temperatura razgradnje ($T_{poč}$) javlja se između 140 i 240°C. Najviša temperatura početka razgradnje dobivena je za TPS kojem je dodan glicerol kao plastifikator s 5% i 10% limunske kiseline, G-L5 $T_{poč}=213,8^{\circ}\text{C}$ i G-L10 i $T_{poč}=216,2^{\circ}\text{C}$, dok je najniža dobivena za TPS s 5% palmitinske kiseline, G-L5 PTA5 $T_{poč}=137,8^{\circ}\text{C}$.

Temperatura koja odgovara 5% gubitka mase, T_5 najviša je za TPS kojem je dodan plastifikator kolin klorid : glicerol, $T_5 = 169,9^{\circ}\text{C}$. Za TPS s glicerolom uz 5% limunske kiseline dobivena je najniža vrijednost, $T_5 = 109,8^{\circ}\text{C}$.

Temperatura koja odgovara 50% gubitka mase, T_{50} najviša je za TPS uzorke s glicerolom, G-L5, $T_{50} = 322,7^{\circ}\text{C}$ i G-L10, $T_{50} = 320,9^{\circ}\text{C}$ što ukazuje na veću toplinsku stabilnost TPS dodatkom glicerola.

Za TPS s kolin klorid : glicerol plastifikatorom, L5 KK:G, dobivena je najniža vrijednost, $T_{50} = 293,9^{\circ}\text{C}$, što ukazuje na manju toplinsku stabilnost TPS-a.

Temperatura maksimalne brzine razgradnje, T_{max} , najviša je za TPS sa silanom HDMS, G-L5 HDMS, $T_{max} = 339,0^{\circ}\text{C}$ zatim slijede G-L5, $T_{max} = 331,5^{\circ}\text{C}$, G-L5 PTA5 $T_{max} = 330,5^{\circ}\text{C}$, G-L5 LTA, $T_{max} = 330,1^{\circ}\text{C}$, G-L10, $T_{max} = 329,6^{\circ}\text{C}$ Ostatak nakon razgradnje je najviši za TPS uzorke s plastifikatorom kolin klorid : glicerol, L5 KK:G a iznosi 16,96% te za TPS dodatkom mliječne kiseline, G-L5 LTA 14,12% i TPS s glicerolom G-L5, 11,0%. Za ostale TPS uzorke ostatak nakon razgradnje kreće se 3-7%.

Za uzorke pripremljene prešanjem, dobiveni su slični rezultati, tablica 9. Vidljivo je da najmanju toplinsku stabilnost ima TPS s eutektičkim otapalom kolin klorid : glicerol dok se dodatkom mliječne kiseline i HDMS silana toplinska stabilnost povećava.

4.4. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva ispitana su pomoću rasteznih ispitivanja prilikom čega su dobivene vrijednosti maksimalne čvrstoće (σ_R), maksimalnog istezanja (ε_R), rasteznog modula (E), sekantnog modula (E_{sek}) i rada (W). Dobivene vrijednosti dane su u tablici 10 a usporedne krivulje naprezanje-istezanje prikazane su na slici 38.

Tablica 10. Rezultati rasteznih ispitivanja

| | Uzorak | σ_R / MPa | ε_R / % | E / MPa | E_{sek} / MPa | W / Nm |
|-------|---------------|------------------|---------------------|------------|-----------------|-----------|
| (P) | G-L5 | 1,49±0,39 | 26,48±15,36 | 16,00±2,50 | 29,70±9,19 | 0,17±0,12 |
| | G-L10 | 0,63±0,10 | 46,21±9,42 | 8,00±0,80 | 15,60±1,93 | 0,20±0,04 |
| | G-L5 PTA5 | 0,25±0,06 | 12,78±2,81 | 6,80±1,00 | 10,68±4,92 | 0,02±0,01 |
| | L5 KK:G | 0,08±0,01 | 17,31±4,22 | 3,10±1,90 | 4,97±3,64 | 0,02±0,01 |
| (B+P) | G-L5 | 0,16±0,04 | 82,36±9,33 | 2,50±0,40 | 3,61±1,56 | 0,20±0,03 |
| | G-L5 STA | 0,10±0,03 | 57,99±6,23 | 1,30±0,50 | 1,52±0,80 | 0,08±0,01 |
| | G-L5 STA+EtOH | 0,14±0,11 | 12,23±5,69 | 4,70±1,60 | 5,92±5,08 | 0,01±0,01 |
| | G-L5 PTA5 | 0,06±0,04 | 7,74±6,19 | 0,70±0,50 | 1,50±0,61 | 0,00±0,00 |
| | G-L5 PTA10 | 0,47±0,07 | 32,60±9,74 | 4,50±0,50 | 6,61±2,99 | 0,13±0,04 |
| | G-L5 M:STA | 0,11±0,05 | 34,54±23,48 | 2,20±0,40 | 1,85±0,60 | 0,05±0,04 |

Vidljivo je da svi istraživani TPS uzorci imaju niske vrijednosti čvrstoće, tablica 10. Najmanju čvrstoću ima TPS s eutektičkim otapalom L5 KK:G te uzorak s 5% palmitinske kiseline G-L5 PTA5. Izrazito sniženje prekidnog istezanja kod uzorka G-L5 PTA5 ukazuje na slabljenje strukture i smanjenu istezljivost. Dodatkom većeg udjela, 10% palmitinske kiseline, G-L5 PTA10 viša je vrijednost prekidne čvrstoće u odnosu na G-L5 PTA5, uz znatno veće istezanje što ukazuje na jače interakcije molekula kiseline s TPS-om.

Vrijednost prekidne čvrstoće smanjuje se slijedećim redom:

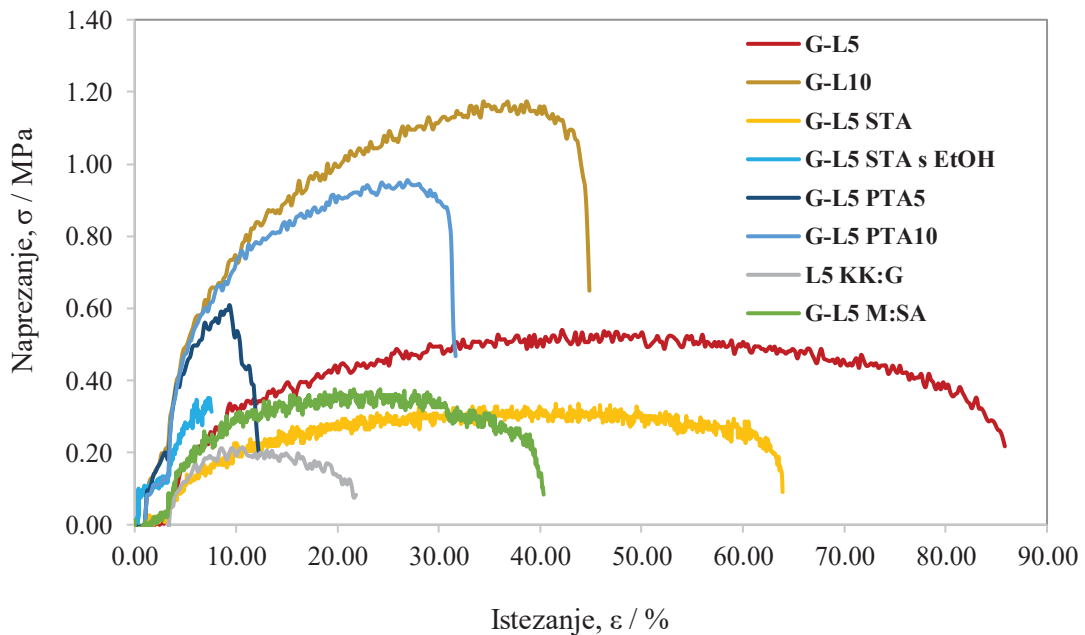
G-L5 (P) > G-L10 (B+P) > G-L5 (B+P) > PTA10 (B+P) > G-L5 PTA5 (P) > G-L5 (B+P) > G-L5 STA+EtOH (B+P) > G-L5 M:STA (B+P) > G-L5 STA (B+P) > L5 KK:G (P) > G-L5 PTA5 (B+P).

Vrijednost prekidnog istežanja smanjuje se slijedećim redom:

G-L10 (P) > G-L5 (B+P) > G-L5 STA (B+P) > G-L5 M:STA (B+P) > PTA10 (B+P) > G-L5 (B+P) > G-L5 PTA5 (P) > G-L5 (P) > L5 KK:G (P) > G-L5 STA+EtOH > G-L5 PTA5 (B+P).

Izrazito nisku čvrstoću uz nisko istežanje pokazuju TPS uzorci G-L5 STA (B+P) L5 KK:G (P), G-L5 STA+EtOH i G-L5 PTA5 (B+P).

Prema vrijednostima modula koji predstavlja mjeru krutosti materijala svi ispitani uzorci imaju nisku krutost što je svojstvo mekih materijala. Što je strmija krivulja naprezanje – istežanje to je veća vrijednost modula krutosti. Stoga, najstrmiju krivulju ima uzorak G-L5, a najmanje strmu krivulju ima uzorak G-L5 PTA5. Prema tome, TPS s plastifikatorom glicerolom uz limunsku kiselinu ima veću krutost od ostalih TPS-a što znači da istraživani plastifikatori dodatno smanjuju krutost TPS-a.



Slika 38. Krivulje ovisnosti naprezanje - istežanje ispitivanih TPS uzoraka

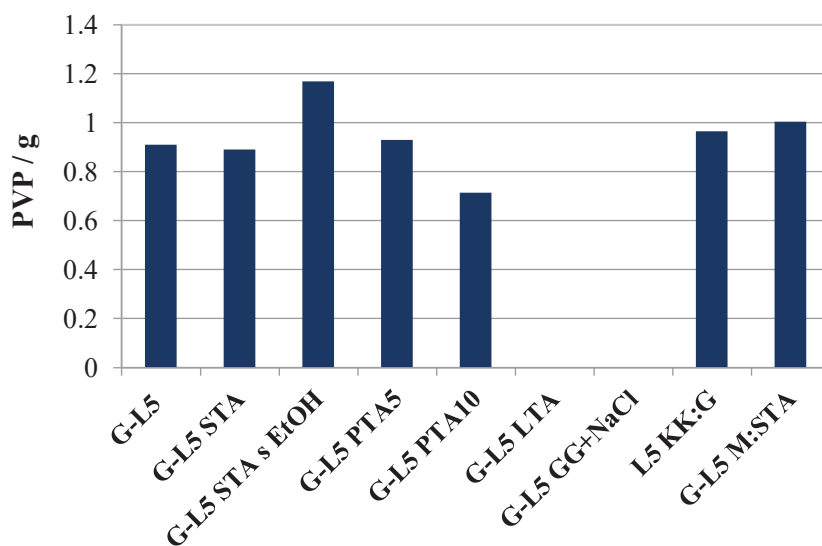
4.5. Rezultati propusnosti vodene pare (PVP)

Ispitivanja propusnosti vodene pare provedena su na TPS uzorcima iz otopine, prije prešanja. Određivana je masa aparata s vodom i epruvetom na početku, nakon 24 h i nakon 48 h. Iz dobivenih rezultata izračunata je propusnost vodene pare u masi [g] i u masi po površini uzorka [g m^{-2}], a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 11 i na slici 39.

Tablica 11. Rezultati mjerenja propusnosti vodene pare

| | Uzorak | PVP / g | PVP/ $\text{g m}^{-2}\text{dan}^{-1}$ |
|-----|-----------------|---------|---------------------------------------|
| (P) | G-L5 | 0,9095 | 893,55 |
| | G-L5 STA | 0,8910 | 875,35 |
| | G-L5 STA s EtOH | 1,1692 | 1148,62 |
| | G-L5 PTA5 | 0,9303 | 913,91 |
| | G-L5 PTA10 | 0,7154 | 702,81 |
| | G-L5 LTA | / | / |
| | G-L5 GG+NaCl | / | / |
| | L5 KK:G | 0,9637 | 946,75 |
| | G-L5 M:STA | 1,0039 | 986,24 |

Iz dobivenih rezultata je vidljivo da svi TPS uzorci imaju visoke vrijednosti propusnosti vodene pare koja se kreće od 702 – 1148 g m^{-2} što upućuje na njihova loša barijerna svojstva.



Slika 39. Grafički prikaz rezultata propusnosti vodene pare za ispitane TPS uzorke

Najnižu PVP vrijednost ima uzorak G-L5 PTA10 koji sadrži 10% palmitinske kiseline što se objašnjava njenom netopljivosti u vodi zbog nepolarosti zbog čega slabije veže vlagu. Najvišu PVP vrijednost ima uzorak G-L5 STA+EtOH koji sadrži stearinsku kiselinu koja je najprije otopljena u etanolu. Obzirom da je etanol polarno otapalo mješljivo s vodom, dobro veže vlagu čime se objašnjava visoka PVP vrijednost.

TPS uzorci G-L5 LTA i G-L5 GG+NaCl su se nakon 48 sati potpuno raspali jer su adsorbirali veliku količinu vode, te se nisu mogli vagati nakon 48 sati. Kako se guar guma i NaCl lako otapaju u vodi, ovi rezultati su se mogli i očekivati.

5. ZAKLJUČAK

- Svi istraživani TPS filmovi imaju $\theta_{\text{H}_2\text{O}} < 90^\circ$ zbog hidrofilne prirode površina. Međutim, izvjesne razlike su vidljive ovisno o korištenom plastifikatoru.
- Rezultati određivanja kontaktnog kuta s vodom pokazali su visoku hidrofilnost TPS filmova kojima su dodani plastifikatori: guar guma i NaCl, eutektičko otapalo kolin klorid : glicerol, silan heksametildisilazan, eutektičko otapalo kolin klorid : mliječna kiselina, glicerol s većom količinom limunske kiseline 10% (G-L10) i manju hidrofilnost TPS filmova s platifikatorima: glicerol s manjim udjelom limunske kiseline 5%, stearinska kiselina, palmitinska kiselina 5 i 10%, eutektičko otapalo kolin klorid : jabučna kiselina i gotovo hidrofobna svojstva eutektičkog otapala mliječna kiselina : stearinska kiselina (G-L5 M:STA).
- Vidljivo je da najjače interakcije s vodom (najmanji kontaktni kut) uspostavljaju TPS-i kojima je kao plastifikator dodan silan HDMS, zatim slijedi guar guma + NaCl te KK:G, za koje su dobiveni najveći termodinamički radovi adhezije proračunati preko Young-Dupreove jednadžbe. Može se očekivati da će navedeni uzorci značajno upijati vodu.
- Najmanji termodinamički rad adhezije uočava se kod TPS-a kojem je dodano eutektičko otapalo M:STA mliječna kiselina : stearinska kiselina, zatim uzorak s 10% palmitinske kiseline, G-L5 PTA10 i eutekt kolin klorid : jabučna kiselina. Može se očekivati da će navedeni uzorci slabo upijati vodu.
- DSC analiza je pokazala da se kod svih ispitanih uzoraka staklište nalazi na vrlo niskoj temperaturi što znači da su molekule fleksibilne.
- Najveću fleksibilnost molekula imaju TPS uzorci sa stearinskom kiselinom, G-L5 STA (-64,5°C), zatim palmitinskom kiselinom G-L PTA (-63,3°C) te uzorci sa silanom G-L5 HDMS (-64,1°C).
- Na DSC termogramima stearinske i palmitinske kiseline, vidljiv je jedan prijelaz koji odgovara taljenju kristalne faze za stearinsku kiselinu (76,8°C) koja ima 18 C atoma u lancu odnosno pri nižoj temperaturi za palmitinsku koja u strukturi ima 16 C atoma (68,5°).

- Dodatno zamješavanje TPS polimera u Brabender gnjetelici doprinosi smanjenju staklišta što ukazuje na bolju plastifikaciju uvjetovanu boljom raspodjelom plastifikatora.
- TGA analizom je utvrđeno da se dodatkom različitih plastifikatora mijenja toplinska stabilnost TPS-a. TPS s kolin klorid : glicerol plastifikatorom (L5 KK:G) smanjuje toplinsku stabilnost TPS-a dok se dodatkom mliječne kiseline i HDMS silana toplinska stabilnost povećava.
- Rezultati mehaničkih ispitivanja su pokazali da mehanička svojstva TPS-a izrazito ovise o vrsti plastifikatora. Najbolja svojstva pokazuje TPS kojem je dodan plastifikator glicerol uz 10% limunske kiseline.
- Rezultati ispitivanja barijernih svojstava su pokazala da svi TPS uzorci imaju visoke vrijednosti propusnosti vodene pare koja se kreće od 702 – 1148 g m⁻² što upućuje na njihova loša barijerna svojstva.

6. LITERATURA

- [1] Balart, R., Garcia-Garcia, D., Fombuena, V., Quiles-Carrillo, L., Arrieta, M.P., Biopolymers from Natural Resources, *Polymers* 2021, 13, 2532.
- [2] Čolnik, M., Knez Hrnčič, M., Škerget, M., Knez, Ž., Biodegradable polymers, current trends of research and their applications, a review, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 26, (2020), 401–418.
- [3] Gadhawe, R.V., Das, A., Mahanwar, P.A. and Gadekar, P.T.; Starch Based Bio-Plastics: The Future of Sustainable Packaging; *Open Journal of Polymer Chemistry*, 8, (2018), 21- 33.
- [4] Zhang, Y., Rempel, C.; Retrogradation and Antiplasticization of Thermoplastic Starch; *Thermoplastic Elastomers* (2012), str. 117-131.
- [5] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Biodegradable Polymers, u: Chamy, R., *Biodegradation - Life of Science*, 2013., str. 141-185.
- [6] Nawaz, H., Waheed, R., Nawaz, M., Shahwar, D., Physical and Chemical Modifications in Starch Structure and Reactivity, u: Emeje, M., *Physical and Chemical Modifications in Starch Structure and Reactivity*, 2020, str. 1-21.
- [7] Diyana, Z.N., Jumaidin, R., Selamat, M.Z., Ghazali, I., Julmohammad, N., Huda, N., Ilyas, R.A., Physical Properties of Thermoplastic Starch Derived from Natural Resources and Its Blends: A Review. *Polymers*, 13, (2021), 1396.
- [8] Cornejo-Ramírez, Y. I., Martínez-Cruz, O., Del Toro-Sánchez, C. L., Wong-Corral, F. J., Borboa-Flores, J., Cinco-Moroyoqui, F. J., The structural characteristics of starches and their functional properties; *CyTA - Journal of Food*, 16, (2018). 1003–1017
- [9] Omoregie Egharevba, H., Chemical Properties of Starch and Its Application in the Food industry, u: Emeje, M., *Chemical Properties of Starch*, 2020, str. 1-26.
- [10] Chen, Jen-Fang; Effects of amylose and amylopectin on the functional properties of starch, *Retrospective Theses and Dissertations.* (1990) 16727.
- [11] <https://www.naturalproductsinsider.com/foods/understanding-starch-functionality> (pristup 19.7.2023.)

- [12] Pérez-Pacheco, E., Canto-Pinto, J. C., Moo-Huchin, V. M., Estrada-Mota, I. A., Estrada- León, R. J.,m Chel-Guerrero, L.; Thermoplastic Starch (TPS)-Cellulosic Fibers Composites: Mechanical Properties and Water Vapor Barrier: A Review; Composites from Renewable and Sustainable Materials (2016)
- [13] Altayan, M. M., Al Darouich, T., Karabet, F.; Thermoplastic starch from corn and wheat: a comparative study based on amylose content; *Polymer Bulletin* (2020)
- [14] Zhang, Y., Rempel, C., Liu, Q.; Thermoplastic Starch Processing and Characteristics - A Review; *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54(10), (2014) str. 1353–1370
- [15] Govorčin Bajsić E.; Polimerne mješavine, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb; (2019) str. 18
- [16] De Graaf, R. A., Karman, A. P., Janssen, L. P. B. M.; Material Properties and Glass Transition Temperatures of Different Thermoplastic Starches After Extrusion Processing. *Starch - Stärke*, 55, (2003) str. 80–86
- [17] Khan, B., Bilal Khan Niazi, M., Samin, G., Jahan, Z.; Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material-A Review; *Journal of Food Process Engineering*, 40, (2016)
- [18] <https://www.ossila.com/pages/a-guide-to-surface-energy> (pristup: 8.8.2023.)
- [19] <https://www.brighton-science.com/blog/what-is-the-difference-between-surface-tension-and-surface-energy-1> (pristup: 8.8.2023.)
- [20] Park, S.J., Seo, M.K.; *Interface Science and Composites*; Elsevier; Nizozemska; (2011) str.147-252.
- [21] prof.dr.sc. Leskovic, M.; *Karakterizacija i identifikacija proizvoda*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, predavanja, Zagreb, (2015)
- [22] <https://www.linseis.com/en/properties/contact-angle/> (pristup: 8.8.2023.)
- [23] Gill, P., Moghadam, T. T., Ranjbar, B.; Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience; *Journal of biomolecular techniques: JBT*, 21(4), (2010) str. 167–193.
- [24] <https://www.creative-proteomics.com/support/dsc-based-analysis-service.htm> (pristup: 9.8.2023)

- [25] <https://particletechlabs.com/analytical-testing/differential-scanning-calorimetry/> (pristup 9.8.2023.)
- [26] Govorčin-Bajsić E., Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, predavanja, Zagreb, (2015)
- [27] Karger-Kocsis, J., Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications, Macromolecular Chemistry and Physics, 2009., 210 (19), 1661.
- [28] Ayatullah Hosne Asif, A. K. M., Razzaque, A., Zayedul, H. Md., A Brief Overview of Different Analytical Techniques for Material and Chemical Analysis, International Journal of Instrumentation Science, 2020., 7(1), 1-12.
- [29] Santini, P., Polimerni kompoziti s UV blokirajućim djelovanjem, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, diplomski rad, Zagreb, (2018)
- [30] Vrsaljko, D., Nano- i mikromehanika materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, predavanja, Zagreb, (2022)
- [31] Aklonis, J. J., Mechanical Properties of Polymers, University of Southern California, Los Angeles, CA 90007
- [32] Kovačić, T.; Struktura i svojstva polimera, Interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split; (2010) str. 117-136
- [33] Seymour, R. B., Carraher, C. E., Structure Property Relationships in Polymers, Mechanical Properties of Polymers, 1984., 57–72.
- [34] Blahovec, J.: Role of water in food and product texture, International Agrophysics, 21, (2007), str. 209-215.
- [35] Zullo, R.; Iannace, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. Carbohydr. Polym. 2009, 77, 376–383.
- [36] Paluch, M. Ostrowska, J., Tyński, P. · Sadurski, W. · Konkol, M. Structural and Thermal Properties of Starch Plasticized with Glycerol/Urea Mixture Journal of Polymers and the Environment 30 (2022) 728–740