

Polihidroksialkanoati kao održivi materijali budućnosti

Medved, Nika

Undergraduate thesis / Završni 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:149:239163>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nika Medved

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUCILISTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Nika Medved

Predala je izrađen završni rad dana: 13. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Elvira Vidović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nika Medved

Polihidroksialkanoati kao održivi materijali budućnosti

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

prof. dr. sc. Elvira Vidović

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko (zamjena)

Zagreb, rujan 2023.

Zahvaljujem se svojoj mentorici doc. dr. sc. Vesni Ocelić Bulatović na pomoći i podršci, iskazanom strpljenju i vodstvu te savjetima i konstruktivnim kritikama tijekom izrade i pisanja završnog rada.

Također, zahvaljujem se svima sa Zavoda za inženjerstvo površina polimernih materijala na susretljivosti i ugodnoj atmosferi tijekom izrade eksperimentalnog dijela završnog rada.

Naposljetku, veliko hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama na pruženoj ljubavi, razumijevanju i strpljenju. Hvala na potpori i podršci koju mi svakodnevno pružate koja me dodatno motivira u svemu što radim.

SAŽETAK

U današnje vrijeme sve je veći naglasak na promicanju svijesti o zaštiti okoliša i pronalasku novih materijala koji bi doprinijeli smanjenju onečišćenja istog. Jedan od glavnih krivaca za onečišćenje okoliša je konvencionalna plastika koja nema sposobnost biorazgradnje te na taj način ima negativan utjecaj na kvalitetu života ljudi u današnje vrijeme. Onečišćenje uzrokovano nagomilavanjem plastike doseglo je alarmantne razine te je sve veća potreba za rješanjem nastalih problema. U potrazi za novim materijalima koji prilikom svoje razgradnje ne stvaraju otpad, veliki potencijal pokazuju upravo polihidroksialkanoati (PHA). PHA spadaju u grupu mikrobnih poliestera koje sintetiziraju mikroorganizmi. Istraživanja usmjerena na procjenu okoliša pokazala su kako su PHA potencijalni kandidati koji bi doprinijeli smanjenju emisije stakleničkih plinova i gomilanju otpada kao i razvijanju brojnih inovacija na polju biotehnologije, medicine te industrije općenito. Na taj način se promiče politika održivog razvoja kojom teži većina zemalja današnjice. Biorazgradljivost i biokompatibilnost čine ovu vrstu materijala održivim rješenjem. Glavnu prepreku u globalizaciji proizvodnje PHA predstavljaju troškovi proizvodnje te slaba fizikalna svojstva. Iz navedenih razloga, potrebno je staviti težište na promicanje istraživanja proizvodnog procesa ove vrste poliestera kako bi se postigla ekonomičnost procesa proizvodnje. Istraživanja je potrebno usmjeriti na razvijanje i poboljšanje fizikalnih i mehaničkih svojstava PHA kako bi materijal postao konkurentan konvencionalnoj plastici.

U ovom istraživanju cilj je bio analizirati svojstva biorazgradljivih polimera; PHA, termoplastičnog škroba (TPS), polilaktida (PLA) i polikaprolaktona (PCL), te njihovih polimernih mješavina s PHA. Ispitana su toplinska, mehanička i površinska svojstva materijala, kao i promjene u kemijskom sastavu, kako bismo bolje razumjeli njihovu primjenu u kontekstu ekološki prihvatljivih polimernih materijala.

Ključne riječi: polihidroksialkanoat, biorazgradljivi polimeri, polimerne mješavine

ABSTRACT

Nowadays, more and more emphasis is being placed on raising awareness of environmental protection and finding new materials that can help reduce pollution. One of the main causes of environmental pollution is conventional plastic, which is not biodegradable and therefore has a negative impact on people's quality of life. The pollution caused by the accumulation of plastics has reached alarming levels, and there is an increasing need to solve the problems that have arisen. In the search for new materials that do not produce waste when they decompose, polyhydroxyalkanoates (PHA) show great potential. PHA belongs to the group of microbial polyesters synthesized by microorganisms. Research focused on environmental assessment has shown that PHAs are potential candidates that would contribute to the reduction of greenhouse gas emissions and waste generation, as well as to the development of numerous innovations in the field of biotechnology, medicine and industry in general. In this way, most countries' sustainable development policy is promoted today. The biodegradability and biocompatibility make this type of material a sustainable solution. The main obstacle to the globalization of PHA production is the production cost and the weak physical properties of PHA. For the above reasons, research on the production process of this kind of polyester needs to be promoted to achieve the economic efficiency of the production process. Research should focus on developing and improving PHA's physical and mechanical properties to make the material competitive with conventional plastics.

In this study, the properties of the biodegradable polymers PHA, thermoplastic starch (TPS), polylactide (PLA), and polycaprolactone (PCL) and their polymer blends with PHA were investigated. The materials' thermal, mechanical and surface properties, as well as the changes in chemical composition, were investigated to better understand their application in the context of environmentally friendly polymer materials.

Key words: polyhydroxyalkanoates, biodegradable polymers, polymer blends

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Biorazgradljivi polimeri	2
2.1.1. Prednosti i nedostaci biorazgradljivih polimera	3
2.1.2. Primjena biorazgradljivih polimera	4
2.2. Polihidroksialkanoati (PHA).....	5
2.2.3. Modifikacije PHA.....	7
2.2.4. Svojstva i karakteristike PHA.....	8
2.2.5. Primjena PHA.....	9
2.3. Termoplastični škrob (TPS).....	10
2.3.1. Svojstva i upotreba termoplastičnog škroba	12
2.4. Poli(mliječna kiselina) ili polilaktid (PLA)	14
2.4.1. Svojstva PLA	16
2.5. Polikaprolakton (PCL).....	18
2.5.1. Upotreba polikaprolaktona.....	19
2.6. Polimerne mješavine	21
2.6.1. Upotreba polimernih mješavina	21
2.7. Mješavine sa PHA.....	22
2.8. Karakterizacija	24
2.8.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	24
2.8.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	26
2.8.3. Mehanička svojstva.....	29
2.8.4. Slobodna površinska energija	31
3. EKSPERIMENTALNI DIO	33
3.1. Materijali.....	33
3.1.1. Priprema termoplastičnog škroba (TPS).....	34
3.2. Priprema polimernih mješavina	35
3.3. Metode karakterizacije.....	39
3.3.1. Mjerenje kontaktnog kuta	39
3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourireovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom	40
3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	41
3.3.4. Mehanička svojstva	42
4. REZULTATI I RASPRAVA	44

4.1. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta i slobodne površinske energije	44
4.2. Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom	48
4.3. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije.....	57
4.4. Rezultati mehaničkih svojstava polimernih mješavina i čistih polimernih materijala	67
5. ZAKLJUČAK	72
6. LITERATURA.....	73

1. UVOD

U današnje vrijeme sve češće se upotrebljava izraz održivosti i održivi razvoj. Taj izraz upotrebljava se na području gospodarstva, kao društvena komponenta, ali također veliku primjenu nailazi upravo u zaštiti okoliša. Održivi razvoj podrazumijeva ravnotežu između tri sastavnice: društvo, gospodarstvo i okoliš [1]. Ideja o održivosti okoliša potaknula je potragu za pronalaskom novih materijala koji bi zamijenili konvencionalnu plastiku [2]. Sve je veća tendencija zamjene sintetskih polimera biorazgradljivim polimerima iz razloga što se oni mogu podvrgnuti biorazgradljivim procesima te na taj način doprinose smanjenju nagomilavanja nepotrebnog otpada te pridonose očuvanju i zaštiti okoliša [3]. Plastika koja se danas proizvodi nije biorazgradljiva te se raznim toplinskim i mehaničkim procesima može fragmentirati te pretvoriti u mikroplastiku i nanoplastiku koja je izrazito štetna po čovjeka i okoliš.

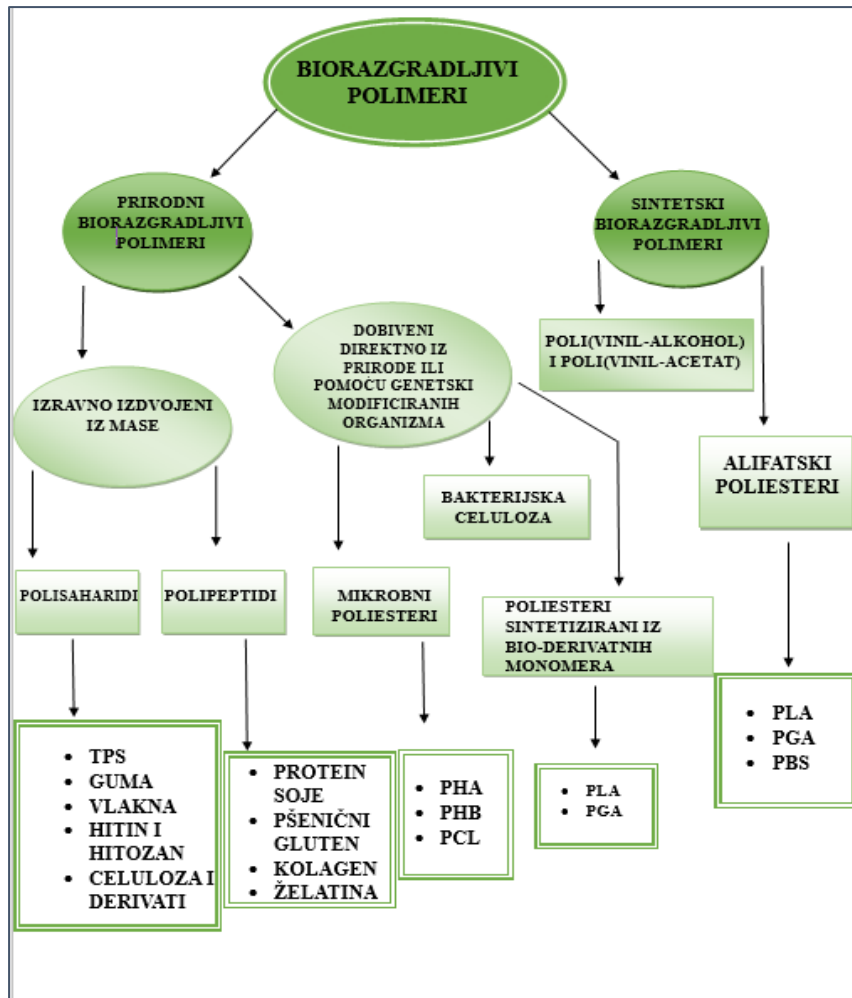
Problem gomilanja plastičnog otpada i ne zbrinjavanja istog postao je veoma zapažen tijekom trajanja pandemije COVID-19 te se svijet i industrija općenito usmjerila na traženje novih rješenja kako bi se problem minimalizirao [4]. Mikrobiološki proizvedeni polihidroksialkanoati (PHA) zbog svoje biorazgradljivosti i biokompatibilnosti spadaju u odličnu i obećavajuću zamjenu konvencionalnoj plastici [1]. Da bi PHA postao konkurentni te široko dostupan na tržištu potrebno je poraditi na troškovima proizvodnje koji čak dvostruko premašuju troškove proizvodnje sintetskih polimera. Cilj je proizvodnju PHA učiniti održivom te ekonomski pristupačnom na globalnoj razini [4].

U radu je dan pregled najzastupljenijih biorazgradljivih polimera: termoplastičnog škroba (TPS), polilaktida (PLA), polikaprolaktona (PCL) i PHA, kao i biorazgradljivih polimernih mješavina s PHA koje mogu konkurirati kao zamjena za sintetske polimere, ali i kao novi materijali budućnosti. U radu su istražena svojstva čistih polimernih materijala PHA, TPS, PLA i PCL-a kao i njihovih polimernih mješavina sa PHA. Toplinska svojstva ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Određena su mehanička svojstva mješavina te je provedena analiza površinskih svojstava primjenom kontaktnog kuta. FTIR-ATR analiza provedena je s ciljem utvrđivanja promjena u kemijskom sastavu mješavina.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Biorazgradljivi polimeri

Biorazgradljivi polimeri su vrsta polimera koji se djelovanjem raznih mikroorganizama u areobnim ili anareobnim uvjetima razgrađuju na biomasu i plinove kao što su voda, ugljikov dioksid i metan [5]. Postoji više različitih podjela biorazgradljivih polimernih materijala. Biorazgradljivi polimerni materijali klasificiraju se prema podrijetlu, kemijskom sastavu, preradi i sintezi te prema primjeni. Mogu se podijeliti na prirodne biorazgradljive polimere i sintetske biorazgradljive polimerne materijale [6]. Prirodni biorazgradljivi polimeri su široko rasprostranjeni te ih nalazimo u prirodi. U njih ubrajamo polimere kao što su albumin, dekstrini, škrob, kolagen, itd. [7]. Sintetske biorazgradljive polimerne materijale dijelimo na poli(vinil-alkohol) i poli(vinil- acetat) te alifatske poliestere u koje spada polilaktid (PLA), poliglikolid (PGA) te njihovi kopolimeri i polibutilen sukcinat (PBS)[8]. Upravo zbog toga što imaju sposobnost biorazgradnje, materijali na bazi biorazgradljivih polimera postaju sve traženiji u današnje vrijeme. Njihovoj aktualnosti pridonose sirovine koje služe za njihovo dobivanje kao i način skladištenja biorazgradljivih polimera. Pošto se oni razgrađuju na ekološki prihvatljive i netoksične nusprodukte, imaju veliki doprinos očuvanju okoliša. Takvi materijali sve više pronalaze mjesto u području biomedicine, industriji ambalaže te industiji bioplastike. Biorazgradljivi polimeri također ima određena toplinska, mehanička i biološka svojstva zbog kojih i jesu danas predmet istraživanja mnogih inženjera i znanstvenika [9]. Neka od svojstava biorazgradljivih polimera su da njihova razgradnja započinje na krajnjim skupinama jer oni posjeduju vrlo jaku ugljikovu okosnicu koju je teško razoriti. Stupnjevi razgradnje mogu se kontrolirati te sve dok se ne razgrade zadržavaju dobra mehanička svojstva [10]. Na slici 1 prikazana je jedna od mogućih podjela biorazgradljivih polimera.



Slika 1. Podjela biorazgradljivih polimera [6]

2.1.1. Prednosti i nedostaci biorazgradljivih polimera

Upotreba biorazgradljivih polimera ima različite prednosti, ali i nedostatke. Važna prednost je upravo recikliranje polimera jer se na taj način brže razgrađuju. Recikliranje se može provesti organskom metodom odnosno metodom kompostiranja kojom dobivamo biootpad koji se može koristiti kao kompost ili kao obnovljivi izvor energije u proizvodnji bioplina. Smanjuje se emisija stakleničkih plinova, ali se smanjuje i emisija ugljikovog dioksida što je jedna od ključnih prednosti u uporabi biorazgradljivih polimera. Budući je, nafta, jedna od glavnih sirovina za dobivanje konvencionalne plastike također smanjujemo i upotrebu iste koja nije potrebna za dobivanje takve vrste polimera. Smanjena upotreba nafte doprinosi smanjenju onečišćenja okoliša iz razloga što nastaje izrazito puno otpada tijekom rafiniranja, ali je i ona ograničen resurs. Iako su prvotna ulaganja za proizvodnju biorazgradljivih polimera istaknutija, dugoročno gledajući troši se manje energije tijekom njihove proizvodnje [10]. Činjenica je da upotrebu biorazgradljivih polimera odlikuje niz prednosti, njihova upotreba također ima

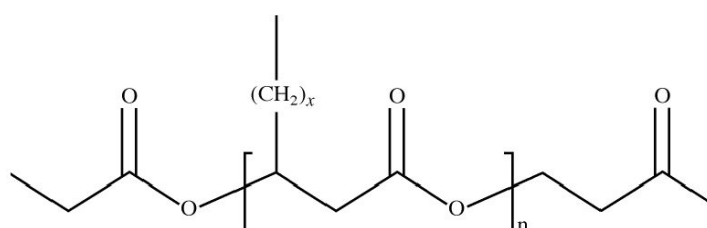
i neke nedostatke. Prvi i možda najveći nedostatak je to da je sama proizvodnja biorazgradljivih polimera dosta skupa i iziskuje velike troškove. Također se neke vrste biorazgradljivih polimera ne razgrađuju do kraja što može štetno utjecati na okoliš jer zaostaju manji fragmenti koji se teško razgrađuju. Neki biorazgradljivi materijali prilikom razgradnje mogu otpuštati štetne tvari koje su opasne za čovjeka i okoliš [11].

2.1.2. Primjena biorazgradljivih polimera

Primjena biorazgradljivih polimera je postala sve popularnija u današnje vrijeme. Njihovu upotrebu nalazimo u području medicine kao i u raznim vrstama industrije te poljoprivredi [12]. Na području medicine biorazgradljivi polimeri upotrebljavaju se za izradu implantata, ali sve je više istraživanja usmjereno na njihovu primjenu u dostavi lijekova. Istraživanja u području nanotehnologije pokazala su kako nanočestice koje su izgrađene od biorazgradljivih polimera imaju veliki potencijal za tvorbu novih nosača lijekova. Takvi nosači omogućavaju otpuštanje širokog raspona molekula, nukleinskih kiselina i proteina. Također imaju sposobnost kontroliranog otpuštanja lijekova. Prednost takvih nosača je što oni produljuju životni vijek samog lijeka te poboljšavaju topljivost. Nosači lijekova na bazi biorazgradljivih i biokompatibilnih polimera od velike su važnosti te imaju veliki potencijal da u budućnosti zamjene konvencionalne načine isporuke lijekova kao što su oralni ili injektivni način [13]. Danas se industrija ambalaže i pakiranja sve više okreće primjeni biorazgradljivih polimera iz razloga što sintetski polimeri kao što su polietilentereftalat (PET), polistiren (PS), polietilen (PE) i brojni drugi nemaju sposobnost potpune biorazgradnje te predstavljaju problem u postupku recikliranja jer mogu biti kontaminirani hranom ili raznim drugim tvarima. Proizvodi izrađeni od biorazgradljivih materijala kao što su vrećice za skupljanje komposta, razne igračke te poljoprivredni proizvodi postaju sve traženiji. Kada govorimo o pakiranju hrane, biorazgradljivo pakiranje se može koristiti za pakiranje hrane u modificiranoj atmosferi ili kao jestivo pakiranje za razne proizvode visoke kvalitete kojima se na taj način može produljiti rok trajanja [14].

2.2. Polihidroksialkanoati (PHA)

Polihidroksialkanoati (PHA) su skupina poliestera koje sintetiziraju mikroorganizmi u svrhu unutarstaničnog skladištenja ugljika i energije [15]. Molekularna masa polihidroksialkanoata ovisi o izvoru ugljika, bakterijskom soju i uvjetima rasta, a struktura PHA prikazana je na slici 2. PHA privlače veliku pažnju jer se mogu proizvesti iz različitih biorazgradljivih izvora [6]. PHA pripadaju skupini linearnih lančanih poliestera koji sadrže monomere hidroksilne kiseline povezane esterskom vezom. Do uspostavljanja esterske veze dolazi kada se karboksilna skupina monomera poveže sa hidroksilnom skupinom susjednog monomera [16].

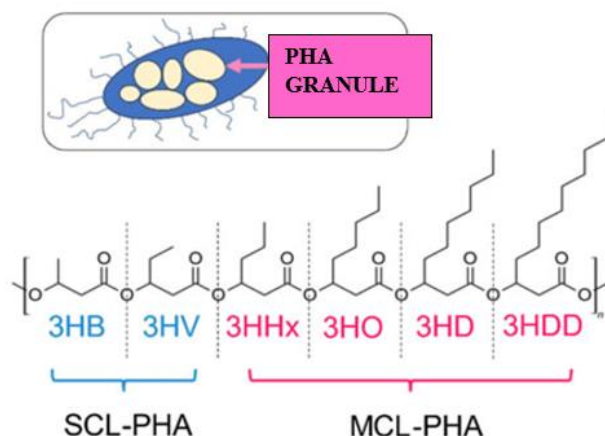


Slika 2. Struktura formula polihidroksialkanoata [6]

Većina do sada identificiranih vrsta PHA, sastavljena je od monomera (R)-3- hidroksi masne kiseline koji su povezani esterskim vezama. PHA se mogu podijeliti prema broju ugljika u monomeru na kratkolančane PHA odnosno scl-PHA (eng. short chain length polyhydroxyalkanoate) ili kao mcl-PHA (eng. medium chain length polyhydroxyalkanoate) koji se nazivaju PHA srednje veličine lanca. Zatim na PHA dugog lanca, lcl-PHA (eng. long chain length polyhydroxyalkanoate), te kopolimere koji se sastoje od PHA kratkog i dugog lanca. PHA kratkog lanca sadrže 3 do 5 atoma ugljika u monomernom lancu, dok PHA srednjeg lanca sadrže od 6 do 14 atoma ugljika. Lcl-PHA imaju više od 14 ugljikovih atoma u monomernom lancu [17]. Različita svojstva PHA su posljedica upravo različitih varijanti kemijskog sastava [18]. Monomerni sastav PHA se može mijenjati što utječe na različita fizikalna, kemijska i mehaničkih svojstva [19]. Prema istraživanju scl-PHA pokazuju visok stupanj elastičnosti, dok su mcl-PHA krti i polukristalinični [18].

2.2.1. Biosinteza PHA

Biosinteza PHA odvija se u raznim mikrobnim organizmima u okolišu kao što su cijanobakterije, arheobakterije te različite bakterijske vrste. Jedan od takvih organizama za sintezu scl-PHA je *C. necator* dok *Pseudomonas* spp. sintetizira mcl-PHA. Poli(3-hidroksibutirat) je najčešća vrsta sintetiziranog scl-PHA, te se on sastoji od monomera 3-hidroksibutirata [18]. Na slici 3 prikazane su razlike u strukturi scl-PHA i mcl-PHA, kao i prikaz granula PHA.



Slika 3. Struktura scl-PHA i mcl-PHA [19]

Identificirano je više od 300 bakterijskih vrsta koje u anaerobnim ili aerobnim uvjetima mogu proizvesti PHA [19]. Halofili su vrsta ekstremofila koji imaju veliki potencijal u budućnosti za proizvodnju PHA zbog svojih karakteristika. Visoka slanost sprječava kontaminaciju različitim mikrobnim vrstama, zatim visoki unutarstanični osmotski tlak omogućava laku razgradnju stanice te širok spektar upotrebe supstrata [20]. Glavni enzim koji sudjeluje u biosintezi PHA je enzim sintaza PhaC. Najviše se proučava upravo navedeni enzim jer je ključan u kataliziranju najbitnijih koraka koji dovode do sinteze PHA [17].

2.2.2. Ekstrakcija PHA

Ekstrakcija PHA predstavlja ključan korak u proizvodnji PHA, no samim time predstavlja i svojevrsnu prepreku u industrijskoj proizvodnji ove vrste poliestera. Pošto se PHA prirodno sintetiziraju kao unutarstanični skladišni spojevi ugljika i energije te se talože unutar citoplazme te su vrlo čvrsto povezani sa cjelokupnom biomasom. Potrebno ih je odvojiti od biomase prije provođenja izolacije i pročišćavanja. Odvajanje

PHA od stanične biomase dodatan je korak koji se razlikuje od većine drugih biotehnoških procesa i samim time utječe na ukupne troškove proizvodnje [21]. Oporavak je vrlo bitan korak u proizvodnji PHA jer utječe na količinu konačnog proizvoda kao i kvalitetu istog. Preliminarni korak je razbijanje bakterijske stanice te uklanjanje proteinskog sloja koji oblaže granule polihidroksialkanoata. Obnavljanje i pročišćavanje PHA iz stanične biomase može se provesti pomoću dvije metode. Jedna metoda se zasniva na otapanju PHA, dok se druga metoda zasniva na otapanju nepolimernog materijala. Metoda ekstrakcije PHA se najčešće provodi ekstrakcijom otapalima kao što su kloroform i metanol, a najprije je potrebno modificirati propusnost stanične stijenke, a potom otopiti PHA u pogodnom otapalu. Odvajanje PHA od otapala provodi se isparavanjem otapala ili taloženjem polimera unutar materijala koji nije otapalo. Razvijen je i novi kombinirani proces ekstrakcije PHA pomoću natrijeva hipoklorita i kloroforma kako bi se iskoristile prednosti obje metode digestije. U ovom procesu dobivanja PHA nastaju tri odvojene faze. Gornja faza uključuje otopinu hipoklorita, srednja faza uključuje nepolimerni stanični materijal te donja faza uključuje kloroform koji sadrži vezani PHA. Kombinacijom mehaničkih i fizikalnih procesa mogu se proizvesti vrlo dobri rezultati konačnog produkta. Tolerancija konačnog proizvoda na primijenjene uvjete važan je kriterij za odabir procesa oporavka PHA, a za razvoj daljnjih procesa potrebno je uzeti u obzir svojstva PHA. Ukoliko je molekularna težina PHA preniska, prijelazne temperature i mehanička svojstva obično će se smanjiti, što nije prikladno za komercijalne primjene. Stoga glavni izazov u procesu dobivanja je upravo održavanje izvornih molekularnih težina PHA, a da se pritom ne ugrozi stupanj čistoće poliestera za različite primjene [22].

2.2.3. Modifikacije PHA

Polihidroksialkanoati (PHA) u novije vrijeme dobivaju na važnosti zbog svojih svojstava kao što su biokompatibilnost, bioragradljivost i hidrofobnost, no veliku prepreku predstavljaju nedostaci koji ograničavaju njihovu komercijalnu primjenu i konkurentnost sintetskim polimerima. Stoga kako bi se prevladala određena ograničenja i nedostaci PHA, potrebno je kemijski, fizički i biološki modificirati njihova svojstva. Struktura PHA može se modificirati kako bi se postigla tražena svojstva i funkcije kao i određena molekularna masa poliestera. Modifikacijom PHA može se utjecati na brzinu razgradnje poliestera, mehanička svojstva kao i na površinsku strukturu polihidroksialkanoata [23]. Modifikacija PHA provodi se putem

kemijskih, fizičkih i esterskih postupaka, što rezultira stvaranjem promijenjenog PHA s unaprijeđenim karakteristikama, uključujući poboljšanu toplinsku stabilnost, elastičnost te bolju razgradljivost. Proces kemijske modifikacije pruža veliku slobodu u kontroliranju i dizajniranju, no najveće ograničenje predstavljaju toksične nečistoće koje zahtijevaju daljnju obradu. Kemijska priroda i reaktivnost esterskih veza utječe na hidrolitičku brzinu PHA kako bi nastala aktivirana molekula koja može prihvatiti reaktivnu funkcionalnu skupinu. Modifikacija PHA postupkom karboksilacije provodi se na način da se polimernoj makromolekuli dodaje funkcionalna karboksilna skupina te na taj način nastaje transformirana PHA koja posjeduje funkcionalna vezna mjesta za bioaktivne dijelove kao što su sonde za ciljanje proteina [22]. Modifikacija PHA postupkom halogeniranja provodi se adicijom ili supstitucijom halogenih atoma kao što su klor, brom i fluor na nezasićeni ili zasićeni PHA. U svome radu Arkin i suradnici iznose rezultate kloriranja PHA koji je prije procesa halogeniranja bio krut i kristalan polimer te nakon procesa halogeniranja rezultati pokazuju kako PHA postiže više temperature taljenja i više temperature staklastog prijelaza [24]. Cijepljenje je također jedan od postupaka modifikacije PHA kojim se sintetiziraju kopolimeri s minimalnim gubitkom izvornih svojstava uz dodatak traženih i poboljšanih svojstava. Postoji više vrsta cijepljenja, pa tako enzimsko cijepljenje se pokazalo kao ekološki prihvatljiv postupak modifikacije PHA. Sharma i suradnici u svome radu iznose primjer enzimskog cijepljenja lakoze na površinu PHB što je rezultiralo nastankom proizvoda s poboljšanim svojstvima [23].

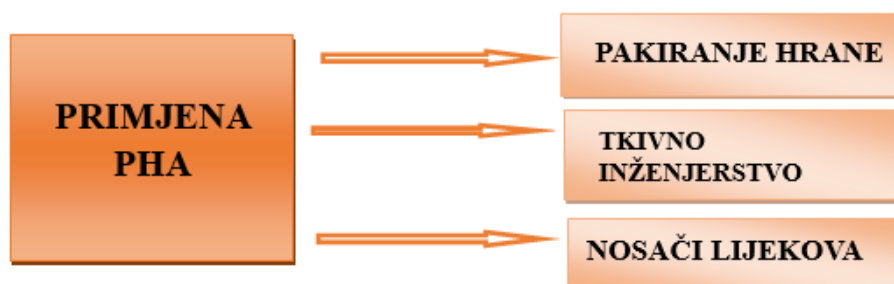
2.2.4. Svojstva i karakteristike PHA

Polihidroksialkanoati kao biorazgradljivi i kompostabilni biopolimeri postaju sve više aktualni. Sve više se teži istraživanjima koja su usmjerena na PHA iz razloga što upravo polihidroksialkanoati imaju veliki potencijal da zamijene konvencionalnu plastiku. Na taj način se okrećemo zelenoj kemiji te očuvanju okoliša te smanjujemo iskorištavanje nafte koja je ograničen i neobnovljiv izvor energije. Laka obrada, dobra otpornost na UV zrake, hidrofobnost te visoka sklonost recikliranju su upravo neka od svojstava PHA zbog kojih se naglašava da bi upravo oni bili jedna od dobrih zamjena za polimerne materijale kao što su PET, PLA i biopoliamidi. PHA imaju nizak stupanj poroznosti, također su stabilni na visokim temperaturama [25]. Vlačna čvrstoća PHA iznosi 40 MPa, a Youngov modul elastičnosti 3,5 GPa što je u usporedbi sa sintetskom plastikom vrlo slično. Kao što je već spomenuto da PHA nisu topljivi u vodi, ipak su

topljivi u otapalima kao što su kloroform te klorirani ugljikovodici [17]. Možda se ova svojstva čine kao odlična prednost i veliki korak pri ostvarenju cilja u upotrebi PHA kao budućeg održivog materijala, ipak postoje i neki nedostaci koji predstavljaju veliki izazov inženjerima i znanstvenicima. Kratki polimerni lanci propuštaju kisik, niska kemijska, fizikalna i mehanička otpornost materijala te pojava sekundarnih metaboličkih produkata prilikom fermentacije su samo neki od nedostataka. Možda najveći minus predstavlja cijena PHA kao i troškovi proizvodnje [26]. Veliku ulogu u cijeni PHA imaju supstrati koji čine 30 do 40 % ukupnih troškova proizvodnje. Zato se okreće proučavanju alternativnih supstrata te načina na koji se može na ekonomski prihvatljiv način proizvesti PHA. Saharoza, glukoza i lignin spadaju u skupinu jeftinih i široko dostupnih supstrata. U radu Bedade i suradnika dan je primjer kako bi se iz glicerola mogla proizvesti znatna količina PHB integracijom gena [19]. Veća zainteresiranost znanstvenika prema proučavanju PHA dovodi do veće produktivnosti čime se približavamo proizvodnji s niskim troškovima [26].

2.2.5. Primjena PHA

PHA ima veliki potencijal za zamjenu konvencionalne plastike na području ambalažne industrije no ograničenje predstavljaju preveliki troškovi proizvodnje. Neka od mogućih primjena PHA u industriji je prikazana na slici 4. Kako bi PHA postali konkurentni trenutnim ambalažnim materijalima kao što su polistiren (PS), polietilen (PE) te polipropilen (PP) potrebno je modificirati određena kemijska i fizikalna svojstva PHA. Širok raspon temperatura te raznolikost u strukturi PHA omogućava upotrebu ove vrste poliesteru u pakiranju hrane. Ambalažni materijal mora zadovoljavati određene parametre kao što su olakšavanje transporta, skladištenje te mora moći zadržati svojstva pakirane hrane [22].



Slika 4. Prikaz upotrebe PHA u raznim poljima industrije

U radu Bucci i suradnici ističu korištenje polihidroksibutirata (PHB) kao potencijalnog materijala za pakiranje hrane [27]. U radu je izneseno kako se PHB može koristiti u procesima injekcijskog prešanja u proizvodnji ambalaže za hranu koja se koristi za ubrizgavanje PP u ambalažu. Rezultati su pokazali kako je potrebno prilagoditi uvijete procesa svojstvima i karakteristikama PHB te da se PHB može koristiti kao ambalaža za proizvode s visokim udjelom masti kao što su margarin i majoneza [27]. PHA zbog svojih antibakterijskih i antioksidativnih svojstava ima veliki potencijal za primjenu u različitim granama tkivnog inženjerstva kako je i prikazano na slici 5. PHA se mogu koristiti za izradu implantata, te kao nosači lijekova [28]. Nadalje, PHA pospješuje rast stanica i regeneraciju tkiva bez stvaranja tumorskih stanica kako navode Guo i suradnici u svome radu, pa iz navedenih razloga svoju primjenu nailazi u području biomedicine [29].

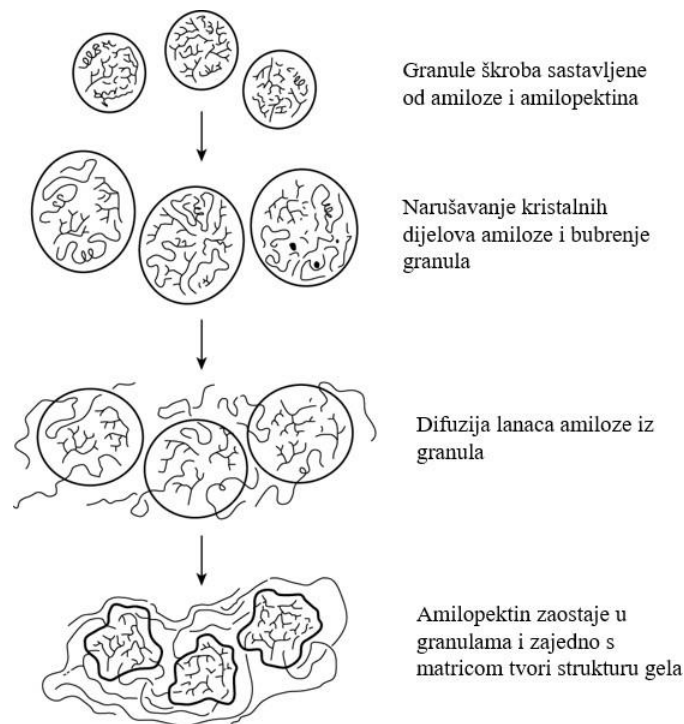


Slika 5. Primjena PHA u tkivnom inženjerstvu [29]

2.3. Termoplastični škrob (TPS)

Škrob je vrsta biorazgradljivog prirodnog polimera koji je široko dostupan, ekonomski prihvatljiv i u potpunosti biorazgradljiv. Kukuruz, krumpir i riža jedni su od glavnih prirodnih usjeva koji sudjeluju u njegovoj proizvodnji, pošto je škrob glavni polisaharidni rezervni materijal. Škrob se sastoji od polisaharida amilopektina i amiloze, a u svojoj strukturi granule škroba mogu sadržavati lipide i proteine [6]. Proizvodnja i razvoj termoplastičnog škroba (TPS) usko je povezan s održivim razvojem i zaštitom okoliša te se smatra vrlo važnim faktorom u tendenciji smanjenja otpada nastalim nakupljanjem konvencionalne plastike. TPS kao termoplastični derivat škroba ima veliki potencijal kao biopolimerni materijal koji se čini kao odlična zamjena

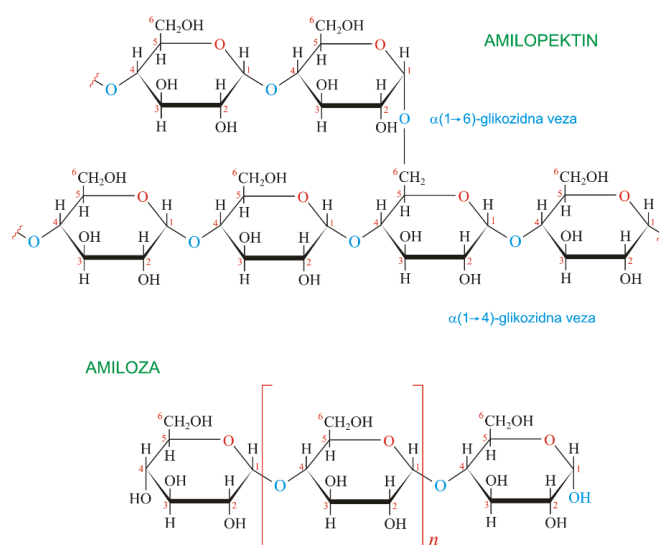
konvencionalnoj plastici. Dodatak plastifikatora uzrokuje bubrenje i narušava kristalnu strukturu škroba koji najvećim dijelom nastaje iz amilopektina. Postupnim bubrenjem dolazi do kidanja vodikovih veza između molekula glukoze u škrobu i stvaranja novih vodikovih veza između molekula škroba i plastifikatora (slika 6.). Na taj se način plastifikator smjesti između lanaca škrobne strukture, a kristalna faza bubri stvarajući amorfnu strukturu. Molekule polisaharida tako postaju fleksibilnije i pokretljivije, a talište plastificiranog (termoplastičnog) škroba se snižava. Osim tališta, plastificiranje snižava temperaturu staklenog prijelaza jer se smanjuje broj hidroksilnih skupina u makromolekulskim lancima koji mogu tvoriti jake vodikove veze. Termoplastični škrob ima slaba mehanička svojstva, ali njegova biorazgradljivost, niska cijena i široka dostupnost čine ga važnim kandidatom za ekološki prihvatljivije materijale u budućnosti [30].



Slika 6. Mehanizam plastifikacije škroba [30]

Najčešće korišteni plastifikatori za dobivanje TPS su glicerol, urea, sorbitol i fruktoza [31]. Plastifikatori su vrlo bitni u proizvodnji TPS jer smanjuju vodikove veze unutar polimernog lanca, te se na taj način povećava pokretljivost molekularnog lanca što utječe na fleksibilnost samog polimernog materijala. Primjenom toplinske i mehaničke energije na granule škroba te dodavanjem plastifikatora dobiva se

termoplastični škrob [32]. Funkcionalnost škroba ovisi o udjelima dviju komponenti, a to su amilopektin i amiloza (slika 7). Udjeli amiloze i amilopektina ovise o biljnom izvoru, iako veći je udio amilopektina koji je dominantna komponenta za kristalizaciju [31]. Toplina i mehanička sila neophodne su za razaranje uređene strukture škroba te dobivanje termoplastičnog škroba. Za dobivanje TPS koristi se jednopužni ili dvopužni ekstruder, no može se koristiti i šaržna mješalica. U njima se dobiva suspenzija visoke viskoznosti te mliječne boje, a zagrijavanjem molekule gube uređenu superstrukturu te se dobiva bistra otopina [33]. Prilikom procesa proizvodnje TPS u ekstruderu dolazi do fragmentacija granula škroba. Zatim se cijepaju vodikove veze između molekula škroba te dolazi do parcijalne depolimerizacije polimerne molekule. Cijepanje vodikovih veza dovodi do smanjenja kristalnosti samog škroba, te se dobiva amorfni termoplastični škrob. Dobivanje TPS u ekstruderu je jednostavniji način iz razloga što se dodaje samo plastifikator, no proces plastifikacije može se provoditi i s vodom koja uzrokuje bubrenje škroba, smanjuje kristalnu strukturu amiloze i uzrokuje odmotavanje heliksa [34].



Slika 7. Struktura amilopektina i amiloze [35]

2.3.1. Svojstva i upotreba termoplastičnog škroba

Jedne od glavnih karakteristika termoplastičnog škroba su njegova biorazgradljivost te mogućnost recikliranja čime se smanjuje štetan utjecaj na okoliš. Termoplastični škrob dobiva se iz prirodnih izvora kao što su riža, pšenica, krumpir i kukuruz što ga čini široko dostupnim, također promatrajući sa ekonomskog stajališta ,

izrazito jeftinim materijalom. Niska gustoća, mogućnost modifikacije, visoka prozirnost, samo su neke od fizikalnih svojstava TPS koja ga čine korisnim u proizvodnji plastike. Temperatura staklastog prijelaza termoplastičnog škroba ovisi o strukturi, a usporedno sa prirodnim škrobom ona je dosta niža te je u intervalu od 50 do 80 °C [36]. Bitna karakteristika je mogućnost oblikovanja TPS pod utjecajem topline i tlaka, što ga čini konkurentnim materijalom za upotrebu u različitim industrijskim sektorima. Pa tako svoju primjenu termoplastični škrob nailazi u industriji ambalaže, u proizvodnji plastičnih vrećica i jednokratnog pribora za jelo [37]. Ovisno o vrsti proizvodnog procesa, termoplastični škrob može biti proziran ili neproziran, no dodatkom aditiva te plastifikatora može se povećati njegova prozirnost. Mogućnost visoke prozirnosti je vrlo bitna značajka TPS kao materijala jer to doprinosi estetskim zahtjevima potrošača [38]. Također, kako bi se zadovoljili zahtjevi potrošača, dodavanjem pigmenata tijekom proizvodnog procesa može se postići određeno obojenje materijala. Visoka higroskopnost termoplastičnog škroba jedna je od negativnih karakteristika ovog biorazgradljivog polimera kao i njegova niska propusnost za plinove. Sposobnost upijanja vlage utječe na njegova mehanička svojstva kao i na njegovu mogućnost obrade. Niska vlačna i mehanička čvrstoća negativno utječe na upotrebu u pakiranju hrane te proizvodnji folija. Miješanjem TPS s drugim polimerima i punilima rezultira poboljšanjem određenih svojstava [39]. Miješanjem drvenih vlakna sa termoplastičnim škrobom dovodi do poboljšanja čvrstoće te otpornosti na lom, također na taj način dobivamo obnovljive mješavine. Tržište koje zahtjeva proizvode koji su biorazgradljivi te obnovljivi već su komercijalizirali upotrebu proizvoda dobivenih od mješavina sa termoplastičnim škrobom. Primjeri takvih industrija su upravo industrija pakiranja hrane koja zahtjeva proizvodnju biorazgradljivih omota, folija te ambalaža za hranu kao i proizvodnju pribora za jelo za jednokratnu upotrebu. U radu Halley i suradnika navedeni su različiti primjeri proizvoda koji su komercijalizirani te izrađeni od termoplastičnog škroba, a na slici 8 nalazi se jedan od primjera [40]. U radu je navedeno kako su sve veća istraživanja usmjerena upravo na poboljšanje higroskopnosti te poboljšanje svojstava materijala u ekstremnim uvjetima. Također dobivena su nova saznanja o otpornosti na vodu samog materijala koja je postignuta miješanjem te zadržavanju njegove biorazgradljivosti [40]. Nadalje, miješanjem TPS sa terpolimerom akrilonitril/butadien/stiren (ABS) te polikarbonatom dobiven je kompozitni materijal koji pokazuje dobru otpornost na toplinu te udarnu čvrstoću. Tako dobiveni kompozitni materijal na bazi termoplastičnog

škroba pokazuje bolje tečenje od sintetski dobivene plastike, te ima mogućnost prerađivanja pri nižem tlaku ubrizgavanja čime se smanjuje potrošnja energije. Također smanjuje se emisija CO₂ čime se pridonosi očuvanju okoliša, a upravo navedena svojstva pokazuju kako dobiveni kompozitni materijal ima potencijal u izradi elektronskih kućišta (slika 9.) [41].



Slika 8. Primjer ambalaže na bazi termoplastičnog škroba [37]

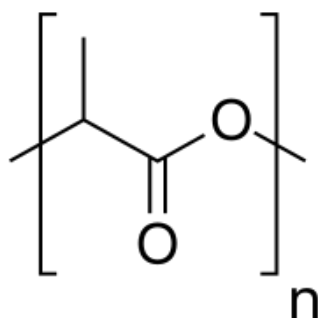


Slika 9. Elektronska kućišta izrađena od biomase na bazi škroba [38]

2.4.Poli(mliječna kiselina) ili polilaktid (PLA)

Poli(mliječna kiselina) odnosno polilaktid (PLA), koji je strukturnom formulom prikazan na slici 10, klasificira se kao termoplastični poliester. Zbog svoje biorazgradljivosti, dobivanja iz prirodnih izvora kao što s kukuruz i šećerna repa, visoke

čvrstoće, prozirnosti te dobrih optičkih i barijernih svojstava ima veliki potencijal da zamjeni konvencionalnu plastiku. PLA je biorazgradljivi alifatski polimer koji se može kompostirati te se na taj način pridonosi smanjenu gomilanja krutog plastičnog otpada i teži se održivom gospodarstvu i razvoju [42]. Polilaktid je prirodni biorazgradljivi polimer koji ima vrlo slična svojstva kao sintetski polimeri polietilen (PE), polistiren (PS) te polipropilen (PP), a istraživanja su pokazala da bi upotreba plastike na bazi biorazgradljivih polimera doprinijela smanjenu emisije stakleničkih plinova za čak 25 % [43]. Mliječna kiselina odnosno 2-hidroksipropionska kiselina koja spada u skupinu hidroksikarboksilnih organskih kiselina glavna je gradivna jedinica PLA te je jedna od najmanjih optičkih aktivnih molekula, a može biti L(+) ili D(-) stereoizomer. Nalazi se u mliječnim proizvodima kao što su sir i mlijeko, a dobiva se djelovanjem anaerobnih bakterija iz životinjskih proizvoda, kao i djelovanjem mikroorganizama iz biljaka. Polimerizacijom mliječne kiseline dobiva se PLA, a kako bi se dobila mliječna kiselina visoke čistoće potrebno ju je obraditi različitim postupcima filtracije, neutralizacije te zgušnjavanja [44]. Tri glavne metode polimerizacije PLA su izravna kondenzacijska polimerizacija, polimerizacija kroz stvaranje laktida te azeotropna dehidratijska polimerizacija. Izravna kondenzacijska polimerizacija je najekonomičniji proces jer ne uključuje upotrebu otapala, ali s druge strane ograničavaju ovaj postupak da postane industrijski prihvatljiv [42]. Postupak dobivanja PLA iz kukuruza sadržava slijedeće korake. Prvi korak je kukuruzni škrob prevesti u šećer postupkom mokrog mljevenja uz dodatak kiseline i enzima, te nakon toga slijedi zagrijavanje pri kojem se škrob pretvara u dekstrozu (šećer). Zatim slijedi fermentacija dekstroze uz dodatak bakterije *Lactobacillus* pri čemu nastaje mliječna kiselina koja se pretvara u laktid. Molekule laktida međusobno se povezuju i na taj način stvaraju polimer PLA. [43].



Slika 10. Struktura poli(mliječne kiseline), PLA [45]

2.4.1. Svojstva PLA

Uz već navedeno svojstvo biorazgradljivosti te načina dobivanja, PLA ima i brojna druga svojstva koja utječu na njegovu sve veću primjenljivost u brojnim granama industrije, medicine kao i na području tkivnog inženjerstva. Amorfna i kristalna priroda PLA ovisi o stereokemijskim značajkama polimera. PLA može biti polukristalan sa 40% sadržaja kristala, ali i potpuno amorfan materijal. Pa tako PLA smole koje sadrže veći udio L stereoizomera mliječne kiseline, preko 90%, su polukristalne strukture, dok smole koje sadrže oko 50 % L stereoizomera su u potpunosti amorfne strukture. Za određivanje kristalnosti PLA koristi se diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) te je istraživanjima utvrđeno da je brzina kristalizacije PLA obrnuto proporcionalna molekularnoj težini [42]. Martin i suradnici u svome radu su proveli analizu PLA diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom [46]. Rezultati su pokazali da čisti PLA pokazuje izraženu temperaturu staklastog prijelaza pri 58 °C, te da na temperaturi iznad temperature staklastog prijelaza dolazi do rekristalizacije [46]. Kontrolom stereokemijske strukture može se pratiti brzina kristalizacije samog polimernog materijala što pridonosi kontroli mehaničkih svojstava. Pa tako s obzirom na zahtjeve korisnika mogu se prilagoditi mehanička svojstva PLA. Po svojoj prirodi polilaktid je kruti polimer, no dodavanjem raznih plastifikatora kao što su sorbitol i etilen glikol postiže se savitljivost i veća fleksibilnost polimernog materijala [42]. PLA propušta vlagu i kisik više od drugih polimera što predstavlja nedostatak ukoliko se PLA koristi kao materijal za ambalažu i pakiranje hrane. Na slici 13 nalazi se čaša za jednokratnu upotrebu tvrtke eSUN koja je izrađena od PLA [47]. Jedna od prednosti PLA je upravo ta da se prilikom njegove proizvodnje troši puno manje energije te pridonosi smanjenju stakleničkih plinova usporedbi sa proizvodnjom konvencionalne plastike. PLA je kompostabilan polimerni materijal, uz navedeni nedostatak koji se tiče propusnosti materijala na vlagu i kisik, s drugog stajališta, PLA ne može uzrokovati kontaminaciju hrane ukoliko se upotrebljava kao materijal za ambalažu hrane, dok konvencionalna plastika može. Biokompatibilnost kao svojstvo PLA je također bitno u biomedicinskoj primjeni, jer se PLA razgrađuje na netoksičnu mliječnu kiselinu. Kako je već navedeno, PLA se može kompostirati, ali ne dovoljno brzo za industrijske potrebe. Također, ostatak ne sadrži dovoljan udio hranjivih tvari te mijenja pH tla, čini ga kiselijim, što ne utječe na poboljšanje kvalitete tla [45].



Slika 11. Čaše za jednokratnu upotrebu tvrke eSUN [47]

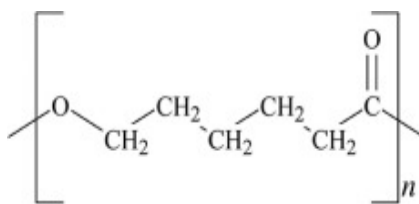
Svoju primjenu PLA nalazi u području biomedicine zbog mogućnosti da se razgradi u mliječnu kiselinu. Koristi se za izradu različitih implantata, a njegova razgradnja je u intervalu od 6 mjeseci do 2 godine [49]. Jednostavnost obrade te otpornost na mrlje i prljavštinu doprinosi upotrebi PLA kao vlakna. Neka od komercijaliziranih proizvoda su šuplja vlakna od PLA koja se koriste za punjenje jastuka i prekrivača, koristi se u proizvodnji pelena, higijenskih proizvoda kao i raznih tenda. Također, PLA se koristi za izradu posuda i folija za pakiranje brze hrane pa je tako u kompaniji Mc Donalds već komercijalizirana primjena PLA [42]. Vlakna PLA su mekana te pokazuju otpornost na UV zračenja pa su pogodna za izradu sportske odjeće [50]. Upotreba PLA za 3D printanje sve je veća. PLA se oblikuje u nit, te se uvodi u grijani ekstruder gdje se rastaljena plastika razgrađuje sloj po sloj. Tako dobiveni PLA filamenti vrlo su jednostavni za korištenje te imaju manju tendenciju savijanja [51]. Na slici 12 prikazan je kružni ciklus PLA, što potvrđuje potencijal samog polimernog materijala za biorazgradljivost i njegovu buduću ulogu u konceptu kružnog gospodarstva.



Slika 12. Kružni ciklus PLA [48]

2.5. Polikaprolakton (PCL)

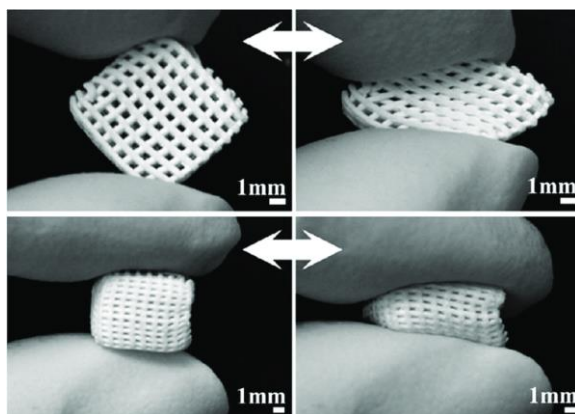
U skupinu biorazgradljivih polimera pripada i polikaprolakton (PCL) koji je hidrofoban, biokompatibilan i kristalast polimer, a zbog svojih svojstava veliku primjenu pronalazi u području biomedicine i tkivnog inženjerstva, ali i u području medicine za isporuku lijekova [52]. Zbog niskog tališta i topljivosti kao i visoke sposobnosti mješljivosti s drugim polimerima, PCL je predmet istraživanja brojnih znanstvenika za upotrebu u biomedicinske svrhe. PCL se dobiva polimerizacijom uz otvaranje prstena ϵ -kaprolaktona pri povišenim temperaturama uz prisustvo katalizatora, a temperatura taljenja je u intervalu između u 59 °C i 64 °C dok je temperatura staklastog prijelaza oko -60 °C. Zbog navedenih svojstava i kristalinične prirode, PCL se prilično teško oblikuje pri niskim temperaturama [53]. Pokazuje visoku topljivost u otapalima kao što su diklormetan, tetrahidrofuran i toluen, no zbog loše mehaničke čvrstoće ograničena je njegova primjena. Ipak, može se koristiti kao modifikator za druge polimere te stvaranjem mješavina, poboljšava svojstva drugih polimernih materijala [54]. Studije o toplinskoj razgradnji PCL-a pokazuju da se PCL razgrađuje u dva stupnja u uvjetima neizotermne razgradnje i u jednom stupnju u uvjetima izotermne razgradnje. Prva faza razgradnje uključuje nasumično cijepanje poliesterskih lanaca reakcijama cis-eliminacije, a druga faza je u kojem se hidroksilni krajevi polimernih lanaca depolimeriziraju, dajući ϵ -kaprolakton [55]. PCL se primarno koristi kao dodatak smolama za poboljšanje njihove obrade i svojstava krajnje uporabe kao što su žilavost, fleksibilnost, tlačna čvrstoća i otpornost na lom. Najvažnija uporaba polikaprolaktona je u proizvodnji poliuretana. Ima dobru otpornost na ulja, goriva i otapala, kao i izvrsnu fleksibilnost i žilavost. Kao i mnogi drugi alifatski poliesteri, PCL je kompatibilan s nizom polimera. Na primjer, može se dodati PVC-u kao polimerni plastifikator za postizanje fleksibilnosti [56]. PCL se obično miješa sa škrobom kako bi se dobio dobar biorazgradljiv materijal po niskoj cijeni. Polikaprolakton niske molekularne težine može se dodati drugim polimernim materijalima kako bi se poboljšala njihova otpornost na vlagu, a struktura PCL prikazana je na slici 13 [57].



Slika 13. Prikaz strukture polikaprolaktona (PCL) [57]

2.5.1. Upotreba polikaprolaktona

Polikaprolakton (PCL) naširoko se koristi u području 3D inženjeringa koštanog tkiva zbog svoje dobre biokompatibilnosti, spore razgradnje, manje kiselinskih produkata razgradnje u usporedbi s drugim poliesterima i potencijala za nosive primjene. PCL se može miješati s raznim polimerima i hidrogelovima kako bi se poboljšala njihova svojstva ili uveli novi kompoziti na bazi PCL-a. Na primjer, kompozitne skele temeljene na PCL-u korištene su kao kirurške vodilice za implantate za liječenje zuba [58]. PCL se koristi u polju plastične kirurgije. Proizvodi na bazi PCL-a također se koriste za tretiranje znakova starenja lica kao što su opuštene konture i gubitak volumena stimulacijom proizvodnje kolagena, što rezultira neposrednim i dugotrajnim prirodnim rezultatima. Nedavno su razvijeni i komercijalizirani PCL zeleni biokompoziti. Većina PCL zelenih biokompozita trenutno je u fazi istraživanja i razvoja. Kako bi se proizveli zeleni biokompoziti po nižoj cijeni, razvijaju se nove tehnike i tehnologije obrade. Također, PCL se koristi za kapsuliranje raznih lijekova za kontrolirano oslobađanje i ciljanu isporuku lijekova [59]. Boia i sur. u svom istraživanju raspravljaju o novoj metodi isporuke deksametazona korištenjem poroznog polikaprolaktona kao intraokularnog implantata, zamjenjujući kapi za oči [60]. Implantati se izrađuju metodama pjenjenja ili miješanja sa zelenim superkritičnim ugljikovim dioksidom, što rezultira implantatima visoke poroznosti i velike površine, a na slici 14 nalazi se primjer jednog takvog implantata. Pokazalo se da je implantat biokompatibilan jer ne uzrokuje smrt stanica niti smanjuje broj neurona [60].



Slika 14. Prikaz stlačivosti biokompozitnih skela na bazi polikaprolaktona (PCL) [60]

U današnje vrijeme sve je veća potražnja za estetskim zahvatima koji mogu biti trajni ili privremeni. Iz tog razloga traga se za novim materijalima koji će zadovoljavati zahtjeve kupaca. Pa se tako pojavila nova generacija punila koji su sigurni, učinkoviti i duljeg trajanja. Takva punila su stimulatori kolagena, koji kada se apliciraju služe za biostimulaciju kolagena koji onda produljuje vijek trajanja.. Tvrtka Ellansé® (slika 15) proizvela je upravo jedan takav stimulator kolagena. Ovaj stimulator kolagena sastoji se od PCL mikrosfera suspendiranih u vodenom nosaču karboksimetilceluloznog gela. To je jedino punilo na bazi PCL-a. PCL je dobro poznati polimer koji pripada skupini alifatskih poliesteru koji se naširoko proučava i koristi; prednost mu je što se sporije razgrađuje od polilaktidne kiseline (PLA) ili poliglikolne kiseline (PGA), koje pripadaju istoj kemijskoj klasi [61].



Slika 15. Stimulator kolagena tvrtke Ellansé® na bazi polikaprolaktona (PCL) [62]

2.6. Polimerne mješavine

Miješanje polimernih materijala je vrlo jednostavan i učinkovit postupak kojim dobivamo nove polimerne materijale.. Na taj način dobivamo materijale s poboljšanim svojstvima. Odabirom odgovarajućih početnih polimernih materijala i variranjem sastava mješavine te uvjetima pripreme, možemo podesiti mehanička, kemijska i fizikalna svojstva. Ukoliko želimo nadomjestiti nedostatke nekog polimernog materijala, postupkom miješanja s drugim materijalom dobivamo novi modificirani materijal [15]. Međudjelovanje i morfologija komponenata mješavine kontroliraju svojstva nastalih polimernih mješavina, a struktura polimerne mješavine ovisi o mješljivosti njezinih komponenata. Homogena mješavina nastaje ukoliko su polimerne komponente mješljive, dok su heterogena struktura i loša svojstva rezultat nemješljivosti dvije komponente. Jedan od najvažnijih razloga za miješanje je poboljšanje mehaničkih svojstava materijala, no postoje i drugi razlozi zašto se pristupa postupku miješanja polimernih materijala. Pa tako su neki od razloga da se dobije materijal željenih svojstava te kako bi poboljšali svojstva dodavanjem jeftinijeg polimernog materijala. Zatim kako bismo dobili kvalitetniju mješavinu sa boljim fizikalnim i kemijskim svojstvima, nego što su svojstva individualnih komponenti. Postoje i različiti kriteriji za pripravu polimernih mješavina, pa tako moramo odrediti prednosti i nedostatke, odrediti mješljivost komponenata, potrebno je odabrati selektivnu metodu i ispitati ekonomičnost. Mehaničko miješanje, reaktivno miješanje, polimerizacija te otapanje u pogodnom otapalu su postupci kojima se pripravljaju različite polimerne mješavine. Prilikom postupka miješanja dolazi do prijenosa polimernih lanaca koji su nastali na međupovršini polimernih komponenti u svrhu dobivanja mješavine homogenog sastava [63].

2.6.1. Upotreba polimernih mješavina

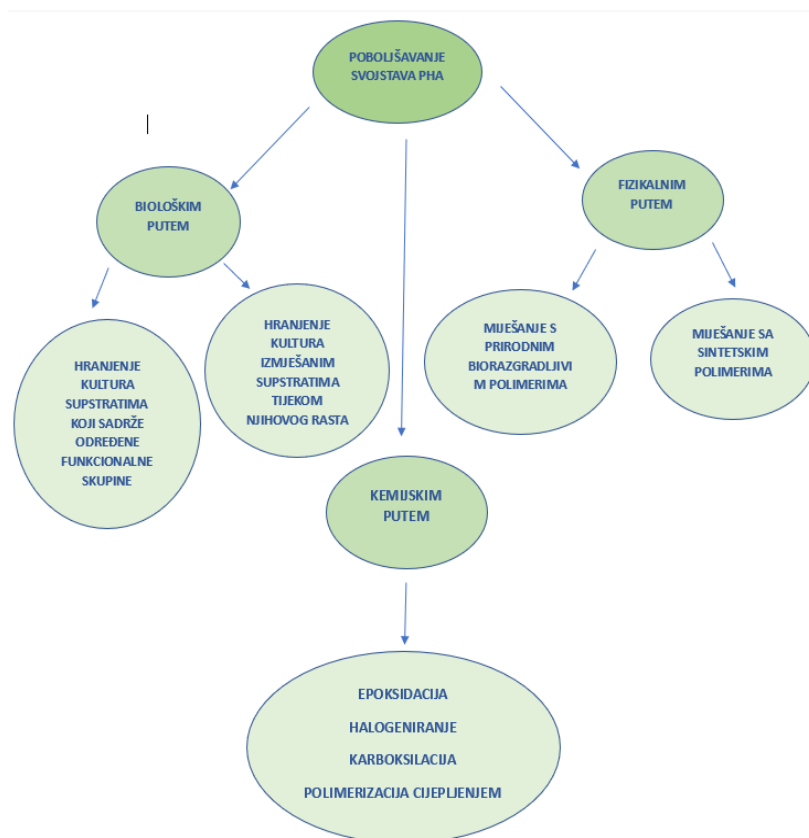
Velika je potražnja za pronalaskom novih materijala pa su tako polimerne mješavine aktualni predmet proučavanja u znanosti i tehnologiji. Teži se pronalasku novih polimernih materijala koji vode inovativnom i održivom razvoju [64]. Od proizvođača plastike se očekuje da proizvedu i osiguraju što kvalitetnije i ekonomski prihvatljive materijale koje odgovaraju zahtjevima kupaca. Tendencija je zamijeniti konvencionalnu plastiku i metale novim materijalima kako bi se postiglo kružno gospodarstvo u smislu odlaganja otpada i recikliranja. Postupak miješanja polimera

uvelike doprinosi razvoju i komercijalizaciji novih materijala iz razloga što ne iziskuje velike troškove. Razvitak uređaja za injekcijsko prešanje ultravisokih poboljšanih funkcija kao i razni ekstruderi koji omogućavaju promjenu viskoznosti tijekom obrade te kontrolu odvajanjem faza uvelike doprinose komercijalizaciji polimernih mješavina [65]. Polimerni materijali danas pronalaze primjenu u području biomedicine te kao nosači lijekova, ali se i dalje traga za novim materijalima koja sadrže bolja fizikalno-kemijska svojstva i karakteristike što može rezultirati značajnim prednostima u isporuci lijekova. Polimerne mješavine koriste se za podmazivanje oftamoloških kapi za oči te se na taj način produljuje vrijeme zadržavanja kapi u oku, ali i doprinosi viskoznosti samih kapi [66]. Također, upotrebu polimernih mješavina možemo pronaći u području građevine, pakiranje hrane, industrija ambalaže te kozmetičkoj industriji.

2.7.Mješavine sa PHA

Postupak miješanja nam omogućuje dobivanje novih unaprijeđenih materijala s poboljšanim svojstvima i karakteristikama. Svojstva PHA također se mogu poboljšati umješavanjem sa drugim polimernim materijalima u svrhu dobivanja kvalitetnijih polimernih mješavina. Razvijene su razne mješavine sa PHA kako bi se nadoknadila visoka cijena PHA te poboljšala njihova učinkovitost. Nadalje, umješavanjem PHA sa drugim polimernim komponentama proširujemo raspon njegove upotrebe u raznim područjima primjene. U svome radu Li i suradnici iznose pregled polimernih mješavina PHA sa drugim polimernim materijalima [15]. Miješanje polihidroksibutirata (PHB) i škroba rezultiralo je povećanjem vlačne čvrstoće mješavine u odnosu na čisti PHB. Dodatkom samo 30 % škroba PHB doprinijelo bi smanjenju troškova PHB iz razloga što je škrob puno jeftiniji te široko dostupan. Derivati celuloze te etil propionat poboljšavaju razgradnju PHA te su iz tog razloga dobre komponente za miješanje. Mješavina PHB/derivat celuloze pokazala je da temperatura staklastog prijelaza, T_g ovisi o sastavu, odnosno uočen je trend povećavanja T_g smanjenjem koncentracije PHB u mješavini. Miješanje PLA sa biorazgradjivim polimerom PHA pokazalo se učinkovito jer se na taj način mogu nadomjestiti nedostaci koje ima PLA. Mješanjem polihidroksibutirat-co-valerata (PHBV) sa PLA rezultiralo je dobivanjem novog materijala koji ima višu toplinsku stabilnost, nego individualna komponenta PHBV. PHBV i PLA kao zasebne komponente su vrlo kruti materijali, no njihovim miješanjem se postiže poboljšanje plastične deformacije [15]. Guo-Qiang i suradnici u svome radu

iznose rezultate umješavanja različitih polimernih materijala sa PHA, pa tako umješavanjem PHB sa škrobom u omjeru 70:30 dobiva se novi polimerni materijal koji se može koristiti za premazivanje kartona ili papira za pakiranje hrane [67]. Također rezultati su pokazali kako umješavanjem PHB sa škrobom dolazi do poboljšanja svojstava PHB u odnosu na čisti PHB te da se umješavanjem utječe na smanjenje troškova [67]. Chee i suradnici dokazali su kako PHB i PCL nisu mješljivi, dok su PHB i polietilen oksid mješljivi. Umješavanjem PHB sa PCL dolazi do razgradnje odnosno erozije amorfnih faza [68]. Shematski prikaz na slici 16 upućuje na različite mogućnosti poboljšanja i modificiranja svojstava PHA.

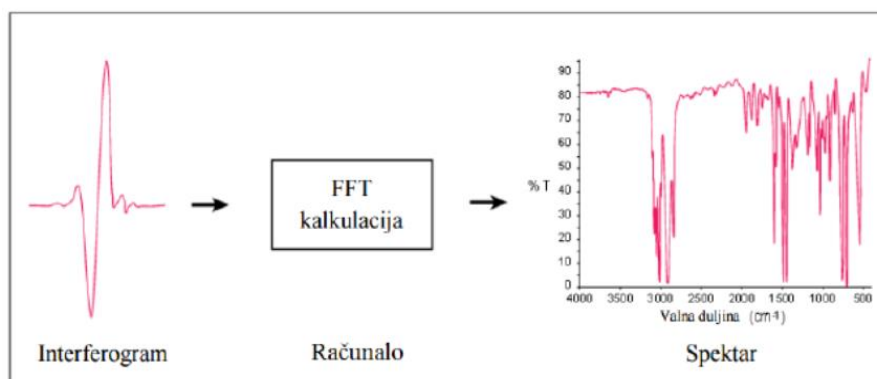


Slika 16. Različiti postupci poboljšavanja svojstva PHA [69]

2.8. Karakterizacija

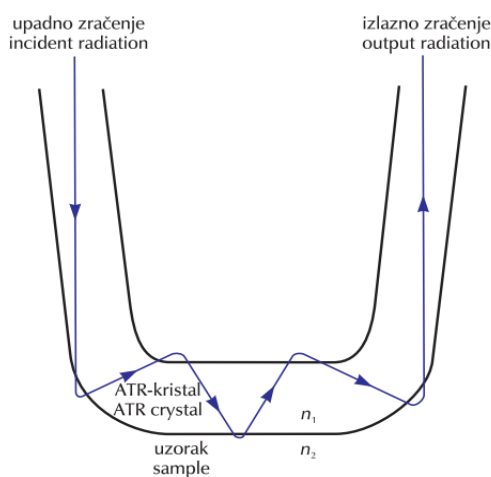
2.8.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom je metoda koja koristi infracrvene zrake koje uzorak apsorbira ili koje prolaze kroz sam uzorak. Kao rezultat FTIR-a dobiva se spektar koji predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju, stvarajući molekularni otisak prsta. Pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom moguće je identificirati nepoznate materijale, odrediti količinu komponenata u mješavini te odrediti samu kvalitetu i postojanost uzorka. Interferometer je optički uređaj koji proizvodi jedinstvenu vrstu signala i u sebi sadržav zapis svih infracrvenih frekvencija. Vrijeme trajanja mjerenja je otprilike 1 sekunda. Najčešće interferometer sadržava razdvajač zraka koji ulaznu infracrvenu zraku razdvaja na dvije optičke zrake. Jedna zraka se reflektira od zrcala koji je fiksiran u mjestu te je put te zrake konstantne duljine dok se druga zraka reflektira od zrcala koje se može pomicati te se put ove zrake konstantno mijenja. Interferogram je signal koji nastaje kao rezultat djelovanje između dvije zrake. Interferogram ima posebno svojstvo da svaki podatak zrake koji tvori signal ima informacije o svakoj infracrvenoj frekvenciji koja dolazi iz izvora. Na slici 17. prikazan je primjer Fourierove transformacije, odnosno matematičke tehnike, pomoću koje se dekodiraju određene frekvencije [70]. FTIR se može koristiti za površinsku karakterizaciju, pogotovo poluvodičkih materijala, koristi se za ispitivanje polimera te u farmaceutskim analizama [71]. Također, FTIR analiza se koristi kao tehnika za kontrolu kvalitete pri ocjenjivanju materijala. FTIR spektroskopija nudi mogućnost analize vrlo male količine uzorka do svega nekoliko miligrama u vrlo kratkom vremenskom razdoblju [72].



Slika 17. Primjer Fourierove transformacije [70]

Prednost infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom je upravo mogućnost kvalitativne i kvantitativne analize s obzirom da se svi spojevi pokazuju određenu emisiju odnosno apsorpciju u IR spektru [73]. Velika prednost FTIR-a je upravo brzina, odnosno mogućnost mjerenja svih frekvencija istovremeno. Zatim, osjetljivost same metode koja omogućuje identifikaciju najmanjih čestica i nečistoća. Kalibracija i mehanička jednostavnost također su jedne od prednosti infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom te čine samu provedbu mjerenja jednostavnijom. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom i prigušenom refleksijom (FTIR-ATR) jedna je od vrsta in-line spektroskopije. U ovoj tehnici uzorak se stavlja u optički kontakt s obzirom na ATR kristal kao što je primjerice ZeSe. Takav kristal mora biti izrađen od materijala koji ima visok indeks loma. Sam proces u ATR sondi je prikazan na slici 18 [74]. IR zraka se usmjerava na optički gusti kristal pod određenim kutom. Dolazi do stvaranja nestajućeg vala koji prodire izvan površine ATR kristala do uzorka. U područjima IR spektra gdje uzorak apsorbira energiju, evanescentni val će biti prigušen. Prigušena zraka se vraća u kristal, a zatim izlazi na suprotni kraj kristala i usmjerava se na detektor u IR spektrometru. Detektor bilježi oslabljenu IR zraku kao signal interferograma, koji se zatim može koristiti za generiranje IR spektra [75].



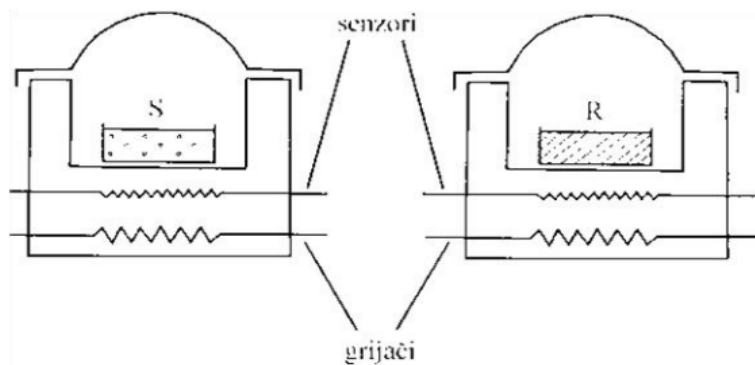
Slika 18. Prikaz procesa u ATR sondi [74]

Prednost ove tehnike je ta što uzorak zahtjeva minimalnu ili pak nikakvu prethodnu pripremu prije snimanja FTIR spektra. Prilikom analize uzorka FTIR-ATR metodom najbitnije je dobro prijanjanje kristala i uzorka. Jedan od nedostataka ove metode je taj što može doći do uništavanja ATR kristala prilikom grebanja o površini uzorka. Također, ova tehnika ima malu sposobnost provođenja kvantitativnih mjerenja

iz razloga što snaga apsorpcijske vrpce ovisi o indeksu loma uzorka koji je podložan promjeni uslijed promjene koncentracije ili temperature. Ipak, ova tehnika je odličan odabir za praćenje kemijskih i fizikalnih promjena u realnom vremenu zbog jednostavne primjene te neosjetljivosti na nehomogenosti u otopini [76].

2.8.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je metoda toplinske analize (slika 19). Njome bilježimo snagu ili toplinski tok koji se dovodi uzorku u ovisnosti o temperature ili vremenu pri programiranom zagrijavanju [77]. DSC metoda služi za karakterizaciju toplinskih svojstava materijala i njome određujemo toplinske tokove i temperature koje su povezane s kemijskim i fizikalnim prijelazima unutar samog materijala. U uređaj za DSC analizu stavljaju se dvije posudice. Jedna posudica je prazna te služi kao referentna dok je u drugu posudicu stavljen uzorak čija toplinska svojstva ispitujemo [78].

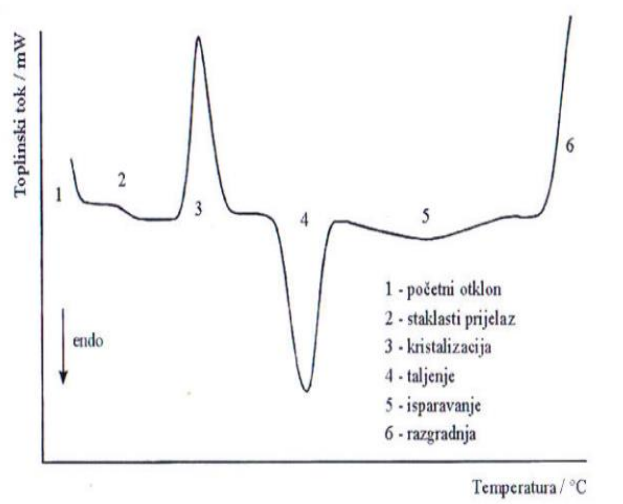


Slika 19. Shema DSC uređaja [77]

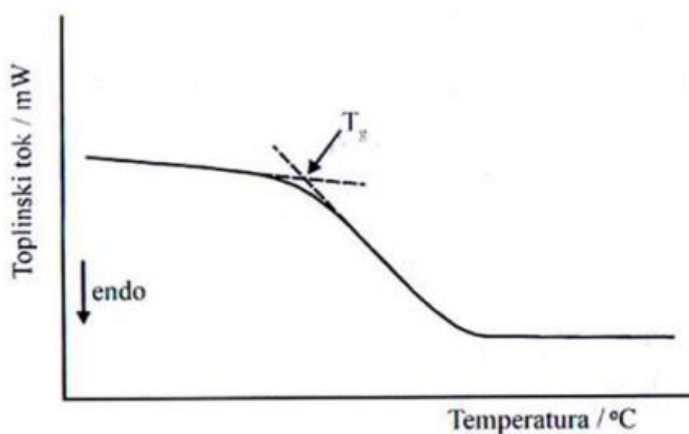
DSC analiza se zasniva na ciklusima hlađenja i zagrijavanja uzorka i referentnog uzorka programiranom temperaturom te se najčešće rade dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Uzorak je potrebno dovesti ili odvesti određenu količinu topline kako ne bi bilo temperaturne razlike između ispitivanog uzorka i referentnog. Kako se uzorak zagrijava i hladi dolazi do toplinskih prijelaza taljenja i kristalizacije što rezultira egzotermnim i endotermnim promjenama. Toplina koju je potrebno dovesti uzorku ili odvesti prikazuje se kao pik na DSC krivulji te je ta vrijednost ekvivalentna brzini apsorpcije ili brzini oslobađanja energije u uzorku (slika 20.) [78].

Na slici 20 prikazan je DSC termogram na kojem su prikazane sve moguće toplinske promijene u uzorku. Temperatura staklastoga prijelaza ili staklište (T_g) je

termodinamički prijelaz drugog reda. Iz termograma se očitava kao temperature u sjecištu produžetka pravca staklastog stanja i prijelaznog područja. Odnosno temperatura staklastog prijelaza je diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta. Određivanje temperature staklastog prijelaza prikazano je na slici 21 [77].



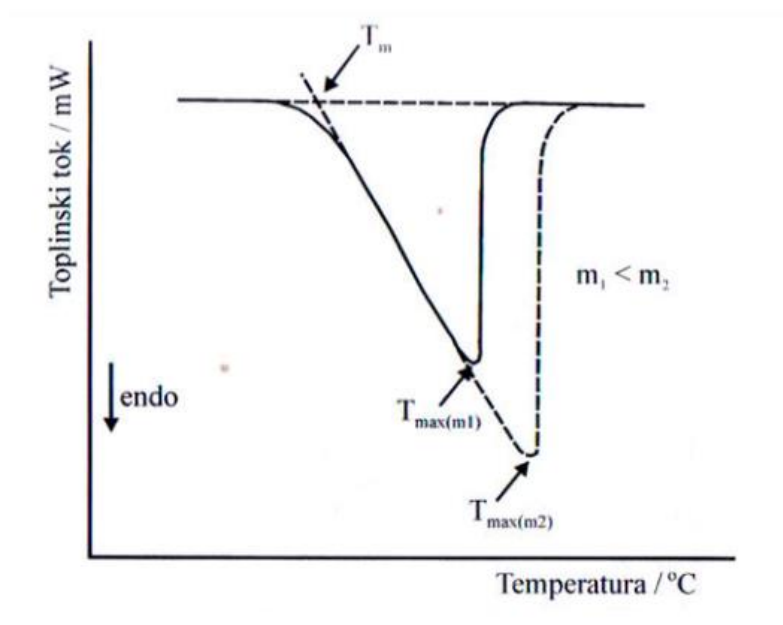
Slika 20. Prikaz DSC termograma [77]



Slika 21. Određivanje staklišta na DSC termogramu [77]

Zatim slijedeća temperaturna promjena koja se može očitati iz DSC krivulje je temperatura taljenja odnosno talište (T_m) te je ono fazni prijelaz prvog reda (slika 22.). Talište je endotermni fazni prijelaz prilikom kojeg materijal apsorbira toplinu te prelazi iz čvrstog u rastaljeno stanje. U materijalu dolazi do promjene strukture na molekularnoj razini odnosno njena uređena struktura se razara izlazom makromolekula. Na temperaturi taljenja, temperatura polimera neće rasti dok se kristali ne otope pošto

je to fazni prijelaz prvog reda [78]. Temperatura taljenja na DSC termogramu je prikazana kao pik čija se najveća vrijednost uzima kao iznos temperature taljenja. Ako se integrira krivulja, dobiva se iznos površine ispod krivulje koje označava entalpiju taljenja, ΔH_m [78].



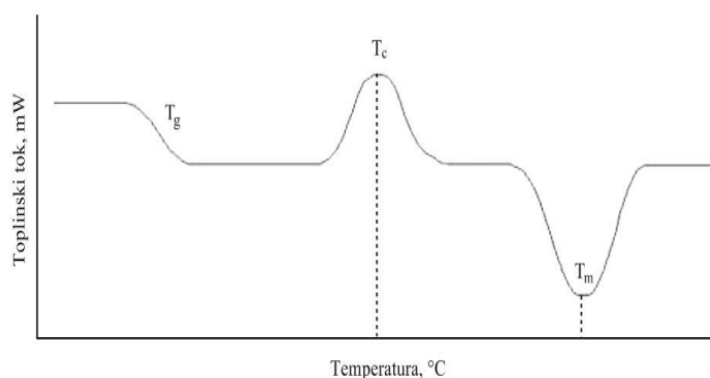
Slika 22. Određivanje temperature tališta na DSC krivulji [77]

Uzorak se zagrijavanjem tali, a hlađenjem dolazi do kristalizacije. Temperatura kristalizacije ili kristalište T_k je egzotermni fazni prijelaz. Materijal otpušta toplinu i prelazi iz rastaljenog stanja u čvrsto stanje [78]. Entalpija taljenja dobiva se kada se integrira površina ispod oštrog pika koji predstavlja temperaturu taljenja. Stupanj kristalnosti, λ_c , predstavlja omjer entalpije taljenja i entalpije taljenja potpuno kristalnog polimera, a određuje se slijedećom formulom:

$$\lambda_c / \% = (\Delta H_m^o / \Delta H_m^{100}) \times 100 \quad (1)$$

gdje ΔH_m^o označava izmjerenu entalpiju taljenja, a ΔH_m^{100} označava entalpiju taljenja potpuno kristalnog polimera. Ukoliko je kristalizacija potpuna, znači da je područje ispod pika za temperaturu taljenja i površina ispod pika kristalizacije u potpunosti jednaka. Glavne parametre koje možemo očitati iz DSC termograma su temperature tališta, temperatura staklastog prijelaza i temperatura kristalizacije koji su prikazani na slici 23. Također, može se odrediti indukcijско vrijeme koje je potrebno za razgradnju polimera. Taj podatak nam omogućava da dobijemo informacije o trajnosti samog

materijala pri uporabnoj temperature, a razgradnja polimera uočava se na DSC krivulji kao široki egzotermni pik [77].

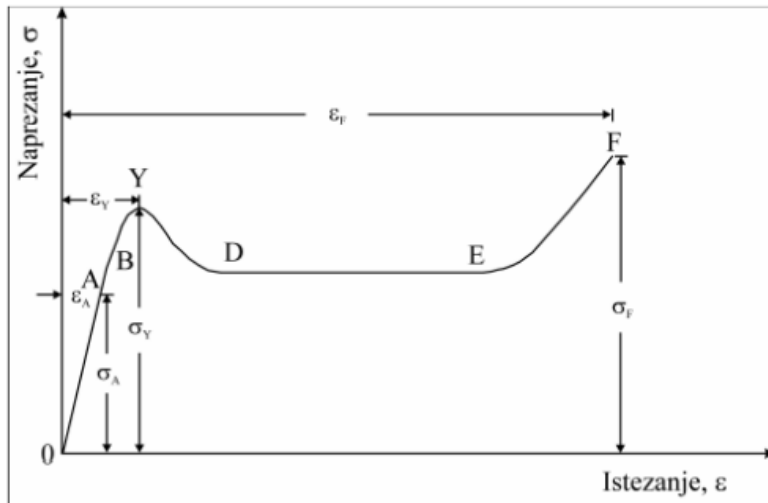


Slika 23. DSC krivulja s prikazima temperature tališta, temperature kristalizacije te temperature staklastog prijelaza [78]

2.8.3. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva polimernih materijala ovise o strukturi samih polimernih materijala odnosno o strukturnim jedinicama od kojih se određeni polimer sastoji. Djelovanjem vanjske sile na materijal dobivamo informaciju o ponašanju materijala prilikom deformacije. Deformacija se definira kao mjera promjene dimenzije tijela ili geometrijskog oblika prilikom djelovanja vanjske sile na isto. Uslijed deformacije, javlja se i unutrašnja sila određenog tijela koja se naziva naprezanje te je to sila kojom se tijelo odupire vanjskoj sili po površini presjeka [79]. Deformacija je ovisna o naprezanju, temperature te vremenu u kojem se promatra kao i o brzini kojom se sila primjenjuje ili mijenja. Pojam deformacije se često poistovjećuje sa fizičkim stanjima polimernog materijala, pa se govori o tri moguća fizička stanja, a to su staklasto, gumasto ili viskoelastično te kapljevito ili visoko fluidno stanje. Polimeri se definiraju kao viskoelastična tijela te se mogu ponašati kao elastična tijela ili viskozne kapljevine. Prosječna molekularna masa, raspodjela molekularnih masa, stupanj reda kod amorfni polimera i stupanj kristalnosti su glavni parametri koji određuju mehanička svojstva polimera. Također, mehanička svojstva polimera ovisna su i o tipu sile koja je primijenjena na određeni materijal. Sila kojom se djeluje na neki polimerni materijal može biti smična, rastezna i pritiska sila. Za utvrđivanje mehaničkih svojstva polimernih materijala najčešće se promatra ponašanje polimernih materijala u uvjetima naprezanje- deformacija [80]. Rastezno ispitivanje je metoda kojom se promatra

ponašanje polimernog materijal od početnog elastičnog istežanja do njegovog loma. Ispitni uzorak odnosno ispitna epruveta se rasteže uzduž glavne osi nekom određenom brzinom sve dok ne dođe do loma polimernog materijala. Mjeri se sila koja nastaje prilikom istežanja te produljenja nekog materijala, a kao rezultat dobiva se krivulja naprežanja u ovisnosti o istežanju (slika 24.) [79].



Slika 24. Opći oblik krivulje naprežanje-istežanje [79]

Na slici 24 je prikazana krivulja naprežanje-istežanje te na njoj karakteristične točke i područja: od 0 do A se nalazi područje proporcionalnosti, od 0 do B područje elastičnosti, Y je granica popuštanja, od D do E je područje hladnog razvlačenja te točka F prikazuje lom materijala. Područje proporcionalnosti se definira Hookovim zakonom u kojem je naprežanje proporcionalno istežanju:

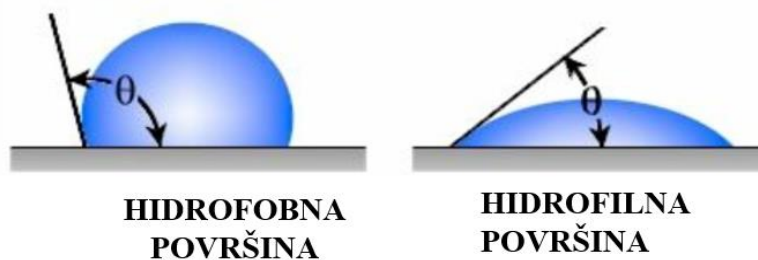
$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (2)$$

gdje E označava modul elastičnosti odnosno Youngov modul, a ε deformaciju. U području elastičnosti materijal pokazuje elastična svojstva te je granicu elastičnosti eksperimentalno vrlo teško odrediti. Točka Y predstavlja granicu popuštanja gdje u materijalu dolazi do promijene strukture pa dolazi do opadanja naprežanja prilikom deformacije. U području od D do E dolazi do povećanja istežanja pri konstantnom naprežanju. Zbog promjena u konformaciji makromolekula materijal očvršćuje, a naprežanje se povećava. Na temelju krivulje naprežanje-istežanje, polimerne materijale možemo podijeliti u tri skupine. Lomljivi polimeri, žilavi polimeri s izraženom

granicom razvlačenja odnosno plastomeri te žilavi polimeri bez granice razvlačenja odnosno elastomeri [80]. Promatrajući krivulju naprezanje-istezanje na slici 24, vidljivo je područje odnosno površina ispod krivulje koja predstavlja količinu energije koju materijal može apsorbirati prije nego što dođe do loma. Ta površina predstavlja žilavost materijala odnosno njegovu otpornost na udarna opterećenja. Čvrstoća materijala definira otpornost materijala na lom, a krutost materijala je otpornost prema deformaciji. Također, bitno mehaničko svojstvo je i tvrdoća materijala koja predstavlja njegovu otpornost prema zadiranju stranog tijela u njegovu strukturu [79].

2.8.4. Slobodna površinska energija

Određivanje slobodne površinske energije krutina zasniva se na mjerenju kontaktnog kuta s kapljevina poznatih vrijednosti površinske napetosti, pomoću instrumenta goniometra. Kut koji zatvara tangenta povučena na rub kapi tekućine koja se nalazi na nekoj čvrstoj površini definira se kao kontaktni kut. Kontaktni kut je mjera kojom se opisuje kvaliteta kvašenja neke površine. Ukoliko je kontaktni kut s vodom veći od 90° kvašenje je loše. To znači da se kap zadržava na površini i da svoj kontakt s površinom svodi na minimum. Takve površine nazivamo hidrofobnima. Kod hidrofilnih površina, kontaktni kut manji je od 90° . Kap se širi na što veću površinu te je kvašenje dobro. Najmanji kontakt se ostvaruje kada je kut 180° , a kada je kontaktni kut 0° tada je kvašenje potpuno [81]. Na slici 25 prikazani su primjeri kontaktnog kuta u slučaju hidrofobne površine te hidrofilne površine.



Slika 25. Prikaz kontaktnog kuta za hidrofilnu i hidrofobnu površinu [82]

Površinska napetost je sila koja nastoji smanjiti volumen površine odnosno ona je razlog zbog kojeg kapljevine zauzimaju sferični oblik. Čestice koje su u površinskom sloju su u stanju povišene energije, te kako svaki sustav teži ravnoteži, tako se i te čestice nastoje pomaknuti u sredinu kako bi se postigla ravnoteža. Prema Youngovoj jednadžbi, postoji odnos između kontaktnog kuta θ , površinske napetosti tekućine σ_l , međupovršinske napetosti σ_{sl} između tekućine i krutine i površinske slobodne energije krutine σ_s [83].

Ispitivanje kontaktnog kuta vrlo je važna metoda kada je potrebno provjeriti ili procijeniti intenzitet faznog kontakta između tekućih i čvrstih tvari. Ova metoda koristi se prilikom premazivanja površina, bojanja, čišćenja kao i kod određivanja hidrofилности i hidrofobnosti materijala [83]. Tri su najvažnije metode mjerenja kontaktnog kuta. Prva metoda je direktno mjerenje kuta koji zatvara tangenta povučena iz trojne točke triju faza na rub kapi tekućine koja se nalazi na nekoj čvrstoj površini. Ova metoda se provodi pomoću instrumenta goniometra te je vrlo jednostavna za upotrebu što je i velika prednost te metode. Još jedna od prednosti je što je potrebno vrlo mala količina uzorka za analizu. Slijedeća metoda je također jedna vrlo jednostavna metoda rotirajuće ploče. Zasniva se na rotaciji ploče koja se rotira sve dok meniskus na jednoj strani ploče ne postane vodoravan te se u tom trenutku na drugoj strani ploče dobiva kontaktni kut. Postoji još Wilhelmy metoda u kojoj se kontaktni kut tekućine na čvrstoj površini indirektno mjeri [81].

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

U ovome radu korišteni su slijedeći materijali:

- ✓ polihidroksialkanoat, PHA, komercijalnog naziva Polyhydroxyalkanoat-Biopolymer (PHA) [PH32-GL-000101], proizvođača Goodfellow Cambridge Limited. PHA je u obliku granula, smeđe boje (slika 26.).
- ✓ prirodni škrob pšenice izoliran iz sorte pšenice “Srpanjka”, darovane od Poljoprivrednog instituta Osijek (žetva 2008.godine). Za plastificiranje prirodnog pšeničnog škroba uporabljen je redestilirani glicerol, proizvođača Gram Mol, Zagreb, Hrvatska.
- ✓ polilaktid, PLA, komercijalnog naziva Ingeo™ Biopolymer, šifra proizvoda 4043D, proizvođača Nature Works LLC, USA. Prema podacima proizvođača gustoća polimera je $1,24 \text{ g cm}^{-3}$, temperatura staklastog prijelaza je između 50 i $70 \text{ }^\circ\text{C}$, a talište $145\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ✓ polikaprolakton, PCL, proizvođača Sigma-Aldrich, Njemačka, komercijalnog naziva polikaprolaktone 440744. Prema podacima proizvođača prosječna molekulska masa, M_n , prema GPC iznosi $70,000\text{--}90,000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n < 2$, gustoća pri 25° iznosi $1,145 \text{ g cm}^{-3}$.



Slika 26. Granule polihidroksialkanoata (PHA)

3.1.1. Priprema termoplastičnog škroba (TPS)

Prirodni pšenični škrob koji je prikazan na slici 27 (lijevo), u udjelu od 60 mas. %, plastificiran je procesom ekstruzije s udjelom od 40 mas. % redestiliranog glicerola te je dobiven termoplastični škrob (TPS) prikazan na slici 27 (desno). Postupak je proveden na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu Brabender 19/20 DN koji je prikazan na slici 28 pri uvjetima: puž konfiguracije 1:1, sapnica promjera 4 mm, na temperaturama od 100 °C u prvoj i drugoj zoni zagrijavanja i 130 °C u trećoj zoni pri brzini vrtnje puža od 40 omin^{-1} brzinom dozirke od 15 omin^{-1} . Priprema TPS-a provedena je na Prehrambeno tehnološkom fakultetu Osijek, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek. Dobiveni termoplastični škrob u obliku granula prikazan je na slici 28 (desno).



Slika 27. Prirodni pšenični škrob (lijevo) i granule termoplastičnog škroba (desno)



Slika 28. Laboratorijski jednopužni ekstruder Brabender 19/20 DN

3.2 Priprema polimernih mješavina

Polimerne mješavine sa PHA pripremljene su umješavanjem u Brabender gnjetilici prikazanoj na slici 29 [63]. Pripravljene su mješavine PHA/ PLA, PHA/PCL i PHA/TPS u omjeru 50/50. Također, u gnjetilici su umiješani i pripremljeni čisti polimerni materijali PHA, PLA, TPS te PCL.



Slika 29. Brabender gnjetilica

Brabender gnjetilica sastoji se od dvije povezane komore za umješavanje unutar kojih se valjci rotiraju u suprotnom smjeru. Gnjetilica sadržava grijač pomoću kojeg se stijenke i valjci zagrijavaju. Nakon što je smjesa umiješana, uklanja se iz komore te se reže na manje dijelove. Kod rada na Brabender gnjetilici bitni su parametri brzina i vrijeme umješavanja te temperatura koja ne smije biti puno viša od temperature taljenja samog materijala kako ne bi došlo do termičke razgradnje istog [63].

Priprava polimernih mješavina započinje vaganjem točno određene mase polimernih materijala. Ukupna masa svake polimerne mješavine iznosila je 30 g. U plastičnoj čaši odvagano je 15 g PHA i 15 g TPS. Taj postupak je ponovljen s istim

iznosima masa za mješavine PHA/PLA i PHA/ PCL. Izvagane su mase od 30 g za čiste polimere PHA, TPS, PCL i PLA koje se ne umješavaju na gnjetilici već se samo prešaju na hidrauličkoj preši, a rezultat su polimerni filmovi čistih polimernih materijala. Slike 30 i 31 prikazuju izvagane mase polimernih mješavina PHA/TPS I PHA/PLA. Najprije je potrebno ugrijati Brabender gnjetlicu na određenu temperaturu od 170 °C za polimerne mješavine PHA/PLA te polimernu mješavinu PHA/PCL dok je za polimernu mješavinu PHA/TPS Brabender gnjetlicu potrebno ugrijati na 160 °C. Kada je dostignuta zadana temperatura postupno se dodaju pripremljene polimerne mješavine. Prvo se odvija proces pregrijavanja u trajanju od jedne minute pri brzini okretaja od 20 o min^{-1} . Zatim, se brzina umješavanja poveća na 60 o min^{-1} . Cijeli proces umješavanja traje ukupno 6 min. Pri kraju samog procesa broj okretaja se smanjuje na nulu te se gnjetilica isključi. Dobivena rastaljena smjesa se uklanja iz komore te se škarama reže na manje dijelove. Sjeckanjem na manje dijelove pripremamo uzorak za daljnju obradu na hidrauličkoj preši. Ovaj postupak se ponavlja za sve polimerne mješavine sa PHA.



Slika 30. Odvagana masa polimerne mješavine PHA /TPS u plastičnoj čaši



Slika 31. Polimerna mješavina PHA/PLA

Tako pripravljene polimerne mješavine i čisti izvagani polimerni materijali na prešani su na hidrauličkoj preši Fontune Holland (slika 32, desno) te hlađeni na preši Dake Model 44-226 prikazana na slici 32, lijevo, kako bi ispitni materijali za daljnju karakterizaciju bili pripremljeni.



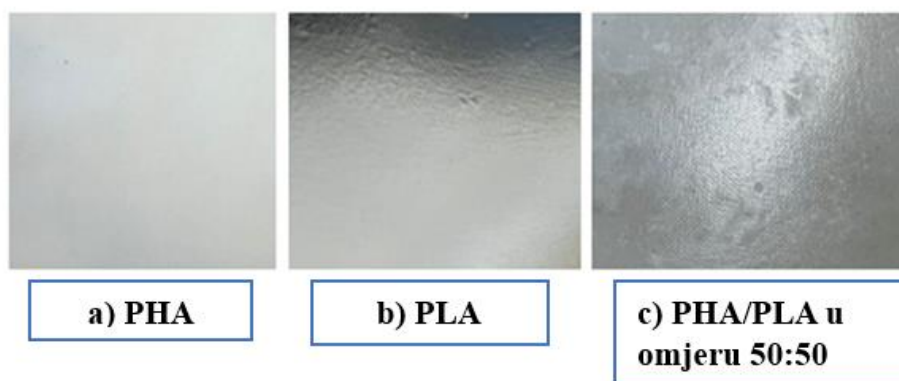
Slika 32. Preša Dake Model 44-226 (gore) i Fontune Holland (dolje)

Za pripremu polimernih mješavine za prešanje na hidrauličkoj preši, potrebno je isjeckane dijelove polimerne mješavine staviti u kalup. Na metalnu ploču stavlja se teflonska folija po kojoj se ravnomjerno raspoređi pripremljeni uzorak. Uzima se otprilike 5-6 g isjeckanog uzorka dobivenog na Brabender gnjetilici kako bi se dobio što bolji film koji služi za daljnje analize uzorka. Tako raspoređen uzorak se preklopi sa drugom teflonskom folijom te dalje s metalnom pločom. Uzorak u kalupu se prenosi u hidrauličku prešu Fontune Holland koja je prethodno zagrijana na temperaturi od 170 °C. Prvo se provodi predgrijavanje uzorka od 2 minute te se onda preša pod tlakom 7 minuta. Nakon što je završen proces prešanja u trajanju od ukupno 9 minuta, uzorak se prenosi u kalupu na prešu Dake Model 44-226 gdje se pri istom tlaku hladi do sobne

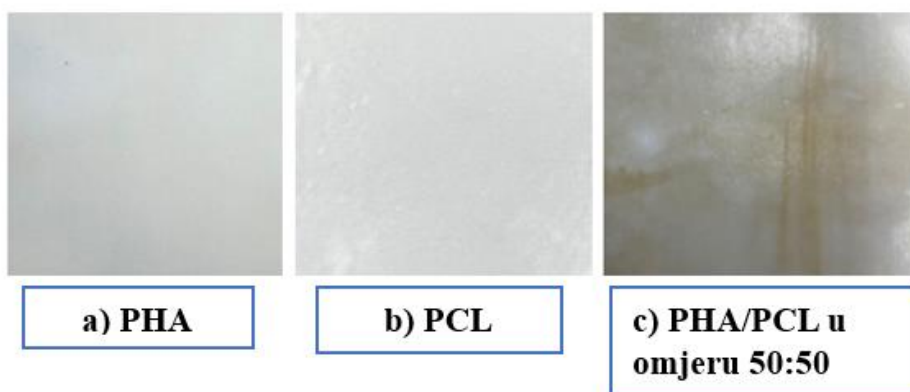
temperature. Proces prešanja izvodi se jednako za sve polimerne mješavine sa PHA kao i čiste polimerne materijale. Kao rezultat dobiveno je 7 različitih tankih filmova za daljnja ispitivanja, prikazani na slikama od 33 do 35. U Tablici 1. prikazani su sastavi polimerni materijali pripremljeni u ovom radu.

Tablica 1. Sastav polimernih mješavina

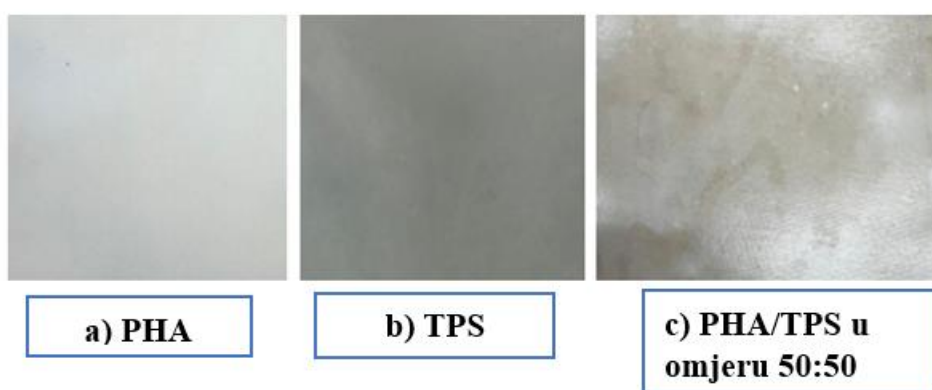
Uzorci	PHA/%	TPS/%	PLA/%	PCL/%
PHA	100	/	/	/
TPS	/	100	/	/
PLA	/	/	100	/
PCL	/	/	/	100
PHA/TPS	50	50	/	/
PHA/PLA	50	/	50	/
PHA/PCL	50	/	/	50



Slika 33. Pripremljeni filmovi čistih polimernih materijala PHA i PLA te njihove polimerne mješavine PHA/PLA



Slika 34. Pripremljeni filmovi čistih polimernih materijala PHA i PCL te njihove polimerne mješavine PHA/PCL



Slika 35. Pripremljeni filmovi čistih polimernih materijala PHA i TPS te njihove polimerne mješavine PHA/TPS

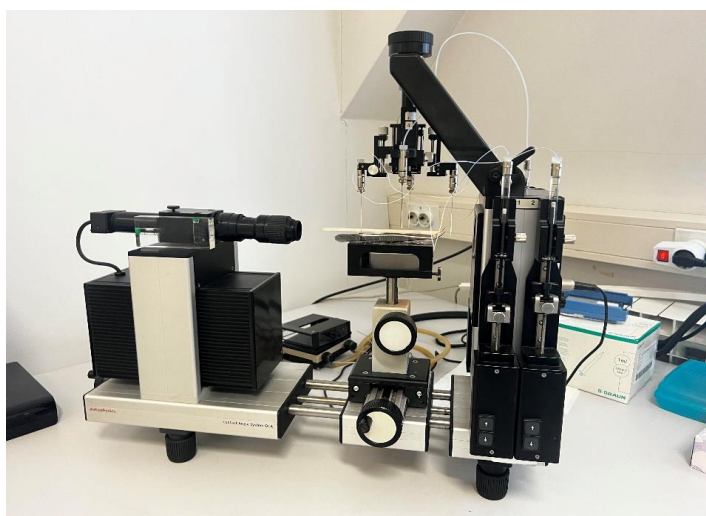
3.3 Metode karakterizacije

3.3.1. Mjerenje kontaktnog kuta

Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je na instrumentu goniometru DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH koji je prikazan na slici 36. Mjerenja su provedena na pločicama čistih polimernih materijala PHA, TPS, PLA te PCL s vodom, formamidom i dijodometanom. Kao polarne kapljevine korištene su voda i formamid, dok je kao nepolarna kapljevine korišten dijodometan, poznatih vrijednosti slobodne površinske energije koje su navedene u tablici 2. Provedena su mjerenja pri temperaturi od 23 °C i relativnoj vlažnosti 60 % s kapljicom volumena 2 μ L pomoću sustava za injektiranje. Ukupno je provedeno 10 mjerenja na svakom uzorku čistih polimernih materijala. Izračunate su srednje vrijednosti kontaktnog kuta za PHA, TPS, PLA i PCL. Za proračun komponenata slobodne površinske energije korišteni su dvoparametarski Owens Wendt-ov model geometrijske sredine te Wu-ov model harmonijske sredine.

Tablica 2. Vrijednost komponenata slobodne površinske energije testnih kapljevina [84,85]

Slobodna površinska energija			
Testne kapljevine	γ_s , mJm ⁻²	γ_s^d , mJm ⁻²	γ_s^p , mJm ⁻²
Voda	21,8	51,0	72,8
Formamid	39,0	19,0	58,0
Dijodometan	50,8	0,0	50,0



Slika 36. Goniometar, DataPhysics OCA20

3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom

Metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom analizirani u uzorci polimernih mješavina PHA/TPS, PHA/PLA, PHA/PCL kao i uzorci čistih polimernih materijala PHA, TPS, PLA i PCL. Promjene u kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama (cis-, trans- položaj) karakterizirane su FTIR-ATR spektroskopijom. U tu svrhu korišten je FTIR spektrofotometar, FTIR Spectrum One, Perkin Elmer uz ATR komoru koji je prikazan na slici 37. Ispitivanja su provedena u rasponu od 4000 – 650 cm⁻¹. Za svaki uzorak dobiven je IR spektar koji pokazuje ovisnost transmitacije u odnosu na valnu duljinu.



Slika 37. FTIR-ATR Spectrum One

3.3.3 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Pomoću uređaja Mettler Toledo DSC823^e koji je prikazan na slici 38. odrađena je toplinska analiza za sve tri polimerne mješavine PHA/TPS, PHA/PLA, PHA/PCL, kao i za čiste polimerne materijale PHA, TPS, PLA i PCL. Izvagano je 10 mg uzorka koji su stavljeni unutar aluminijske posudice s probušenom rupicom na poklopcu i hermetički zatvoreni. Provedena su dva ciklusa zagrijavanja te jedan ciklus hlađenja. Temperaturni interval je bio od -90 do 200 °C. Dva ciklusa zagrijavanja su provedena iz razloga kako bi se prvim ciklusom zagrijavanja uklonile moguće nepravilnosti nastale prilikom pripreme uzorka, odnosno kako bi se izbrisala povijest same pripreme uzorka.

Postupak zagrijavanja i hlađenja bio je slijedeći:

1. ciklus zagrijavanja: od 0 °C na 200 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C min⁻¹

Izotermna stabilizacija: 200 °C, 3 minute

Hlađenje: od 200 °C na -90 °C, brzinom hlađenja od -10 °C min⁻¹

Izotermna stabilizacija: na -90 °C, 3 minute

2. ciklus zagrijavanja: od -90 °C na 200 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C min⁻¹

Izotermna stabilizacija: 200 °C 3 minute

Opisani postupak analize je ponovljen za sve uzorke polimernih mješavina PHA/TPS, PHA/PLA i PHA/PCL, a ispitivanja su se provodila u inertnoj struji dušika. Ispitivanja su provedena u inertnoj struji dušika uz protok dušika 50 mL min^{-1} uz hlađenje hladnjakom (Intracooler). Nakon provedenog ispitivanja, analizirani su termogrami drugog ciklusa zagrijavanja te ciklusa hlađenja. Određene su vrijednosti temperature staklastog prijelaza (T_g), temperature hladne kristalizacije (T_{cc}), temperature taljenja (T_m) kao i temperatura kristalizacije (T_c) čistih polimernih materijala PHA, TPS, PLA i PCL te polimernih mješavina PHA/TPS, PHA/PLA i PHA/PCL.



Slika 38. Mettler Toledo DSC823^e

3.3.4. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva polimernih mješavina PHA/TPS, PHA/PLA, PHA/PCL te čistih polimernih materijala PHA, TPS, PLA te PHA provedena su na reometru HR 30 TA Instruments koji je prikazan na slici 39. Ispitivanja su provedena pri sobnoj temperaturi te je za svaki uzorak provedeno pet mjerenja. Prije same analize bilo je potrebno pripremiti uzorke tako da svi uzorci budu iste širine i debljine. Uzorci su pripremljene kao tanke trakice određene širina i debljina svakog ispitivanog uzorka. Za svaku od polimernih mješavina i čistih polimera pripremljeno je 5 ispitnih uzoraka tankih filmova. Dimenzije uzorka su u intervali od 0,04-0,2 debljine i intervalu širine 6-11 mm. Kao rezultat provedenog ispitivanja dobivene su krivulje naprezanje/istezanje za sve tri polimerne mješavine PHA/TPS, PHA/PLA te PHA/PCL kao i čiste polimerne materijale PHA, PLA, TPS i PCL. Iz karakterističnih krivulja

naprezanje/istezanje određene su srednje vrijednosti slijedećih parametara: prekidna čvrstoća (σ_R/Nmm^{-2}), prekidno istezanje ($\epsilon_R/\%$) te je izračunat Youngov modul (E/Nm). Procesni uvjeti pri kojima je provedena analiza mehaničkih svojstva prikazani su u tablici 3.



Slika 39. Reometar HR 30, TA Instruments

Tablica 3. Procesni uvjeti za mehaničku analizu

Početni razmak čeljusti	15 000 μm
Brzina mjerenja	16,6 μm
Početna aksijalna sila	0,2 N
Temperatura	25° C
Vrijeme relaksacije	30 s
Početno vrijeme između uzoraka	0,5 s

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta i slobodne površinske energije

Mjerenje kontaktnog kuta polimernih materijala PHA, TPS, PLA i PCL provedena su na instrumentu goniometru DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH. Ispitivanje je provedeno pomoću sustava za injektiranje sa slijedećim testnim kapljevina: voda, formamid i dijodometan. Slobodne površinske energije čistih polimernih materijala su dobivene mjerenjem kontaktnih kutova. Na slici 40 prikazane su slike kapljica testnih kapljevina na čistim polimernim materijalima PHA, TPS, PLA i PCL. U tablici 4 nalaze se srednje vrijednosti kontaktnih kutova ispitivanih polimernih materijala.

Tablica 4. Vrijednosti kontaktnih kutova sa testnim kapljevina vodom, formamidom i dijodometanom za čiste polimerne materijala PHA, TPS, PLA i PCL

Uzorak	Kontaktni kut, θ (°)		
	Voda	Formamid	Dijodometan
PHA	$87,5 \pm 2,2$	$76,3 \pm 2,0$	$59,8 \pm 2,0$
TPS	$92,8 \pm 2,8$	$73,9 \pm 2,9$	$50,7 \pm 1,3$
PLA	$63,7 \pm 1,4$	$49,1 \pm 0,8$	$50,1 \pm 1,9$
PCL	$55,6 \pm 3,2$	$48,6 \pm 1,8$	$38,6 \pm 3,5$

Vrijednosti kontaktnih kutova govore o interakcijama čistih polimernih materijala PHA, PLA, TPS i PCL s testnim kapljevina, vodom i formamidom kao polarnim kapljevina te dijodometanom kao nepolarnom kapljevina. Mjerenjem kontaktnog kuta dobivamo uvid u vlaženje polimerne površine sa određenom testnom kapljevina. Vrijednosti kontaktnog kuta sa vodom kao testnom kapljevina daje nam uvid u hidrofobnosti odnosno hidrofilnosti određene površine. Promatrajući tablicu 4 iz dobivenih rezultata za kontaktne kutove sa testnom kapljevina vodom, vidljivo je kako PHA, PLA i PCL imaju vrijednosti kontaktnog kuta manje od 90° . Kontakti kut PHA sa vodom iznosi $87,5^\circ$, što znači da PHA ima slabe interakcije sa polarnom kapljevina i da je vlaženje poprilično slabo pošto je kut približno 90° . PHA pokazuje i slabe interakcije sa formamidom što je rezultat njegove slabe hidrofilne prirode što je posljedica prisutnosti CH_2 skupine u polimernom lancu. Vrijednosti kontaktnog kuta sa

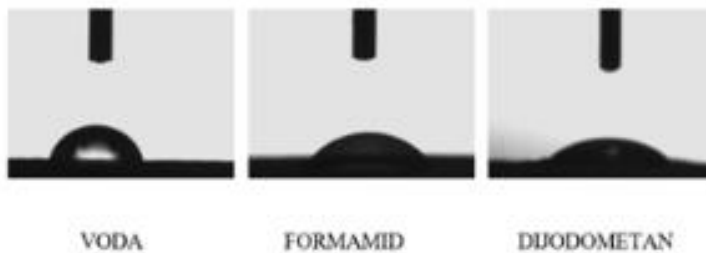
kapljevino dijodometanom su niže zbog bolje interakcije kapljevine i polimera PHA što je posljedica njegove nepolarnosti. Može se zaključiti da je PHA hidrofobne prirode. Iz vrijednosti kontaktnih kutova PLA i PCL može se zaključiti da su one hidrofilne prirode. Hidrofilna priroda PLA posljedica je prisutnosti C=O skupine u strukturi polimernog materijala. Vrijednost kontaktnog kuta s vodom za uzorak čistog polimernog materijala TPS iznosi preko 90° što ukazuje na hidrofobnost površine te slabe interakcije s vodom, slabije vlaženje. Limunska kiselina koja je dodana u procesu plastifikacije prirodnog krumpirovog škroba smanjuje hidrofilitnost TPS te povećava hidrofobnost polimernog materijala što se vidi iz vrijednosti kontaktnog kuta s vodom. Iz FTIR spektra na slici 43 vidljiva je široka vrpca na 3297 cm⁻¹ što ukazuje na prisutnost OH skupine koja bi trebala utjecati na hidrofilnu prirodu TPS, no analizom kontaktnog kuta dobivamo vrijednost koja je veća od 90° što dokazuje kako je termoplastični škrob sa udjelom 5 mas.% limunske kiseline ipak ukazuje na hidrofobnu prirodu. Interakcije TPS s vodom i formamidom su slabije kao polarnim testnim kapljevina, dok su interakcije TPS sa dijodometanom izraženije.

Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova polimernih materijala PHA, TPS, PLA i PCL korištene su za proračun slobodne površinske energije. Za proračun komponenata slobodne površinske energije korišten je dvoparametarski Owens-Wendt-ov model, model geometrijske sredine i Wu-ov model, model harmonijske sredine. Owens-Wendt-ovim i Wu-ovim modelom izračunate su vrijednosti slobodnih površinskih energija za čiste polimerne materijale PHA, TPS, PLA i PCL te su prikazane u tablici 5.

Tablica 5. Vrijednosti disperzijske i polarne komponente te ukupne slobodne površinske energije čistih polimernih materijala PHA, TPS, PLA i PCL prema Owens-Wendt i Wu modelu

Uzorak	Slobodna površinska energija (mJm ⁻²)					
	Owens-Wendt Wu			Wu		
	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p	γ
PHA	25,38	3,44	28,82	27,64	5,51	33,15
TPS	31,32	1,13	32,45	32,88	2,83	35,71
PLA	31,62	12,61	44,23	31,81	16,01	51,82
PCL	34,54	15,04	50,58	34,50	18,26	52,76

PCL



TPS



PLA



PHA



Slika 40. Kapljice testnih kapljevine na čistim polimernim materijalima PCL, PLA, TPS i PHA

PHA i TPS imaju niske vrijednosti polarne komponente kao i niske vrijednosti ukupne slobodne površinske energije. PLA i PCL imaju više vrijednosti polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije. Iz tablice 5 vidljivo je kako PCL ima najvišu vrijednost disperzne komponente i ukupne slobodne površinske energije od svih polimernih materijala koji su ispitivani. PHA ima najnižu vrijednost disperzne komponente te najmanju vrijednost ukupne slobodne površinske energije. Niska vrijednost polarne komponente PHA je rezultat prisutnosti nepolarne CH₂ skupine u polimernom lancu. Pošto je u strukturi TPS prisutna polarna OH skupina očekivano je da je vrijednost polarne komponente slobodne površinske energije TPS viša, no vjerojatno zbog prisutnosti limunske kiseline dolazi do snižavanja polarne komponente površinske slobodne energije TPS i njegove hidrofilnosti te prevladava hidrofobna priroda. Vrijednosti dobivene Wu-ovim modelom su više nego vrijednosti dobivene Owens-Wendtovim modelom iz razloga što su vrijednosti Owens-Wendtovog modela rezultat korištenja geometrijske sredine komponenata slobodne površinske energije. Promatrajući rezultate slobodne površinske energije može se zaključiti kako čisti PHA ima najnižu ukupnu slobodnu površinsku energiju, a PCL najvišu ukupnu slobodnu površinsku energiju.

Iz dobivenih vrijednosti slobodnih površinskih energija Owens-Wendtovim i Wu-ovim modelom mogu se procijeniti interakcije između dvaju polimera na osnovi proračuna parametra adhezije. U tablici 6 su prikazani slijedeći parametri: slobodna međupovršinska energija, γ , rad adhezije, W i koeficijent razlijevanja, S , izračunati prema navedenim jednadžbama (3-5):

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - ((4 * \gamma_1^d * \gamma_2^d) / (\gamma_1^d + \gamma_2^d)) - ((4 * \gamma_1^p * \gamma_2^p) / (\gamma_1^p + \gamma_2^p)) \quad (3)$$

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (4)$$

$$S_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (5)$$

Na temelju vrijednosti slobodnih površinskih energija koje su dobivene Wu-ovim modelom, primjenom prikazanih jednadžbi od 3-5, procijenjeni su parametri adhezije koji su prikazani u tablici 6.

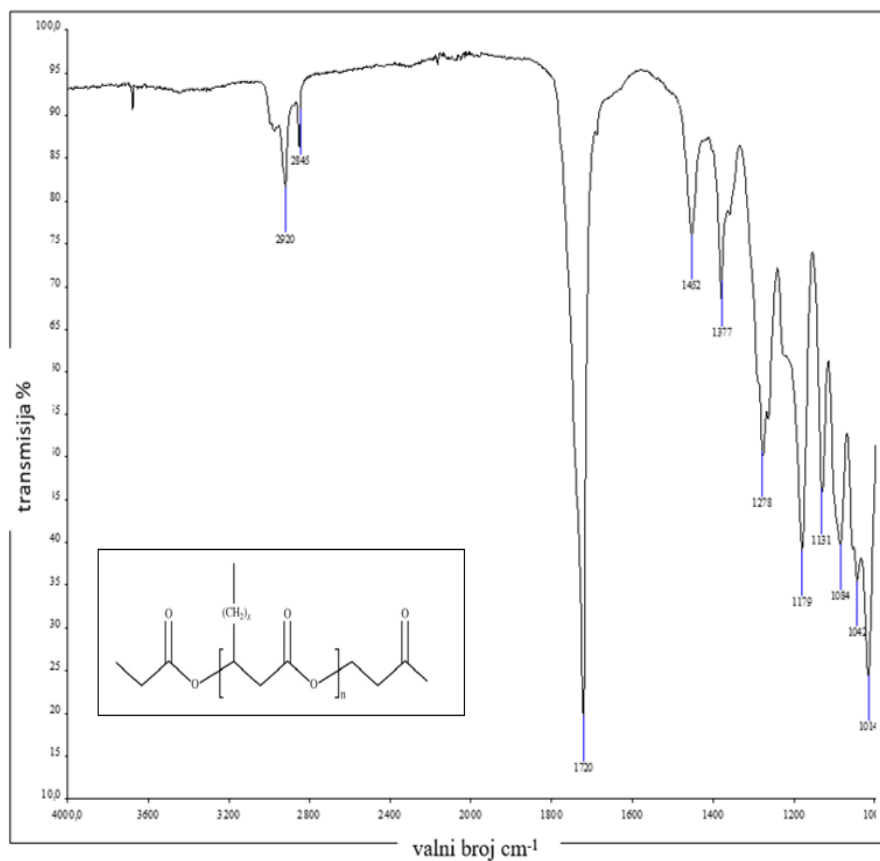
Tablica 6. Parametri adhezije polimernih mješavina sa PHA

Uzorak	Slobodna međupovršinska energija, γ , mJm^{-2}	Rad adhezije, W , mJm^{-2}	Koeficijent razlijevanja, S , mJm^{-2}
PHA/TPS	1,31	67,55	-3,87
PHA/PLA	9,42	75,55	-28,08
PHA/PCL	7,60	78,31	-27,21

Interakcije na međupovršini polimerne mješavine dvaju polimernih materijala uvelike utječu na sama svojstva polimerne mješavine. Ukoliko se zadovolje uvjeti minimalne slobodne međupovršinske energije, maksimalnog rada adhezije te pozitivne vrijednosti koeficijenta razlijevanja postiže se optimalna adhezija. Na temelju vrijednosti dobivenih u tablici 6 vidljivo je kako se minimalna slobodna međupovršinska energija postiže kod polimerne mješavine PHA/TPS. Rad adhezije polimerne mješavine PHA/TPS iznosi $67,55 \text{ mJm}^{-2}$, a koeficijent razlijevanja je negativna vrijednost. Dobivena vrijednost slobodne međupovršinske energije ukazuje na uspostavljanje najboljih interakcija na međupovršini između čistih polimernih materijala PHA i TPS u usporedbi s ostalim ispitivanim materijalima. Najveću vrijednost slobodne međupovršinske energije ima polimerna mješavina PHA/PLA kao i vrijednost koeficijenta razlijevanja $-28,08 \text{ mJm}^{-2}$. Polimerna mješavina PHA/PCL ima najveći rad adhezije koji iznosi $78,31 \text{ mJm}^{-2}$.

4.2. Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom provedena je pomoću instrumenta FTIR spektrofotometra, FTIR Spectrum One, Perkin Elmer uz ATR komoru. Snimljeni su FTIR spektri za polimerne mješavine sa PHA te za čiste polimerne materijale. FTIR spektri snimljeni za čiste polimerne materijale služit će kao usporedba kako bi se moglo zaključiti do kakvih promjena dolazi u spektru kada se polimerni materijali umješaju u polimerne mješavine. Na svakom uzorku je provedeno četiri skeniranja, a snimljeni su pri rezoluciji $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Slika 41 prikazuje FTIR spektar PHA, a u tablici 7 nalaze se karakteristični pomaci i vrpce koji su identificirani u spektru PHA.



Slika 41. FTIR spektar PHA

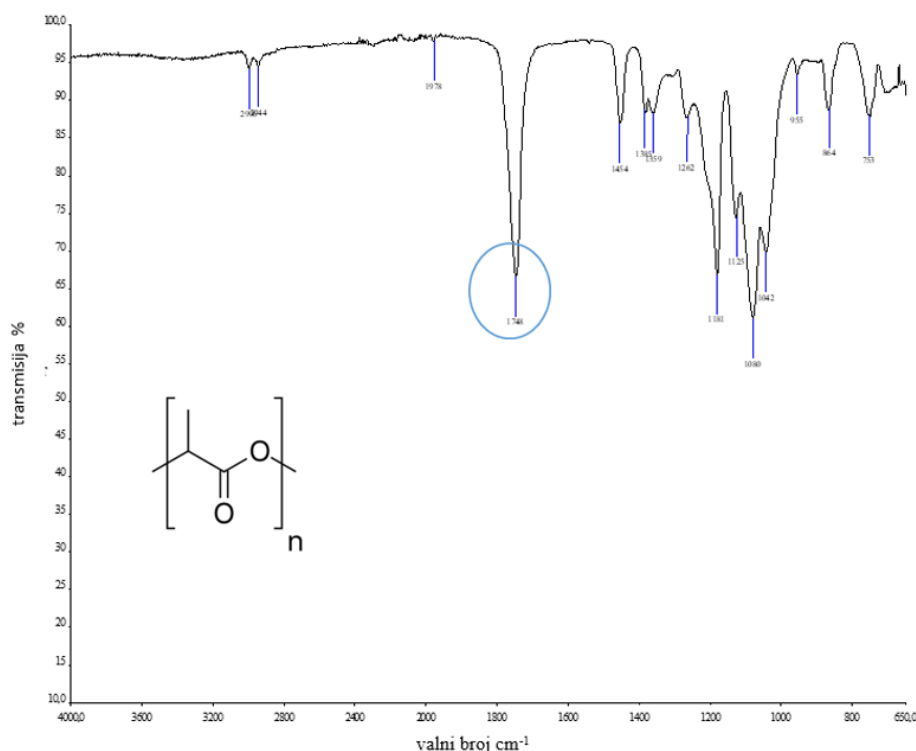
Tablica 7. Prikaz karakterističnih vrpci za PHA

Vibracije	Valni broj/cm ⁻¹
C=O istežanje	1720
C-O-C istežanje	1179-1042
CH₃ asimetrično savijanje	1377
CH istežanje	2920
C-O istežanje	1278

Na FTIR spektru polihidroksialkanoata (PHA) koji je prikazan na slici 41 vidljivo je nekoliko karakterističnih signala za određene funkcionalne skupine. PHA pripada skupini poliestera te je karakteristični signal za karbonilni esterski ugljik (C=O) vidljiv na 1720 cm⁻¹ te je to jaka oštra vrpca. Karakteristične vibracije istežanja C-O-C vidljive su u intervalu od 1179-1042 cm⁻¹. Vrpca na 1377 cm⁻¹ je signal za asimetrično

savijanje CH₃ skupine. Pri 1278 cm⁻¹ nalazi se vrpca karakteristična za C-O istežanje [86].

FTIR spektar polilaktida prikazan je na slici 42, a karakteristični pomaci koji su identificirani u spektru nalaze se u tablici 8. Na spektru je vidljiva oštra vrpca pri 1748 cm⁻¹ koja predstavlja signal za C=O. U usporedbi sa vrpcom za karbonilni esterski ugljik PHA vidljiva je razlika u obliku signala odnosno signal za C=O kod PLA nije toliko jak, dok je u FTIR spektru PHA ta vrpca vrlo jaka i oštra. Nadalje, u FTIR spektru PLA vidljiva su dva mala signala na 2996 cm⁻¹ te 2944 cm⁻¹. Vrpca na 2996 cm⁻¹ dokaz je za vibracije C-H u CH₃ skupini dok je signal na 2944 cm⁻¹ dokaz vibracija C-H u CH₂ skupini. Pri manjim valnim brojevima nalaze se signali karakteristični za C-O-C istežanje, a to su vrpce pri 1385, 1359 i 1262 cm⁻¹. Na 1452 cm⁻¹ vidljiv je signal za asimetrično savijanje CH₃ skupine [87].

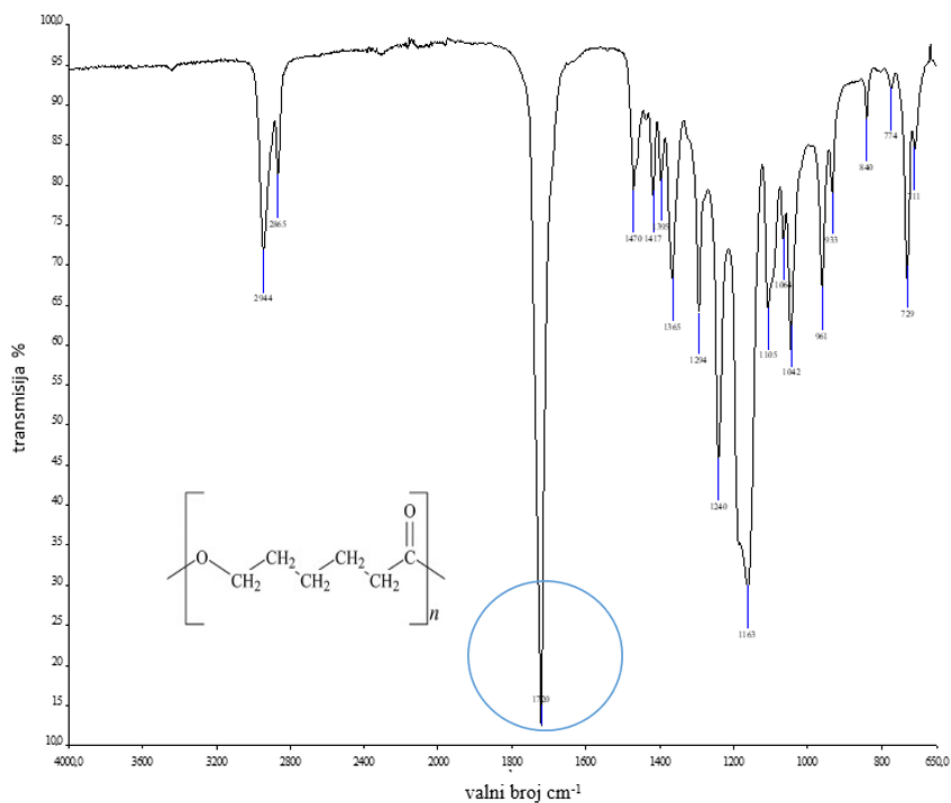


Slika 42. FTIR spektar PLA

Tablica 8. Prikaz karakterističnih vrpca za PLA

Vibracije	Valni broj/ cm^{-1}
C=O istezanje	1748
C-O-C istezanje	1358, 1359, 1262
CH₃ asimetrično savijanje	1452
C-H vibracije u CH₂ skupini	2944
C-H vibracije u CH₃ skupini	2996

FTIR spektar polikaprolaktona (PCL) prikazan je na slici 43, a tablica 9 prikazuje karakteristične vrpce u spektru. Na spektru je vidljiva jaka oštra vrpca pri 1720 cm^{-1} koja je karakteristična za C=O istezanje. Signal na 2944 cm^{-1} dokaz je za asimetrično istezanje CH₂ skupine, dok vrpca na 2865 cm^{-1} dokazuje simetrično istezanje CH₂ skupine. Nadalje, u spektru su vidljivi mali oštri signali na $1470, 1417, 1395$ i 1365 cm^{-1} koji su dokaz savijanja CH₂ skupine. Na 1163 cm^{-1} nalazi se signal koji je karakterističan za istezanje C-O veze. Karakteristični signali za C-O-C istezanja se nalaze na $1240, 1105, 1064$ i 1042 cm^{-1} . Oštri signal na 1294 cm^{-1} dokaz je C-C istezanja [88].



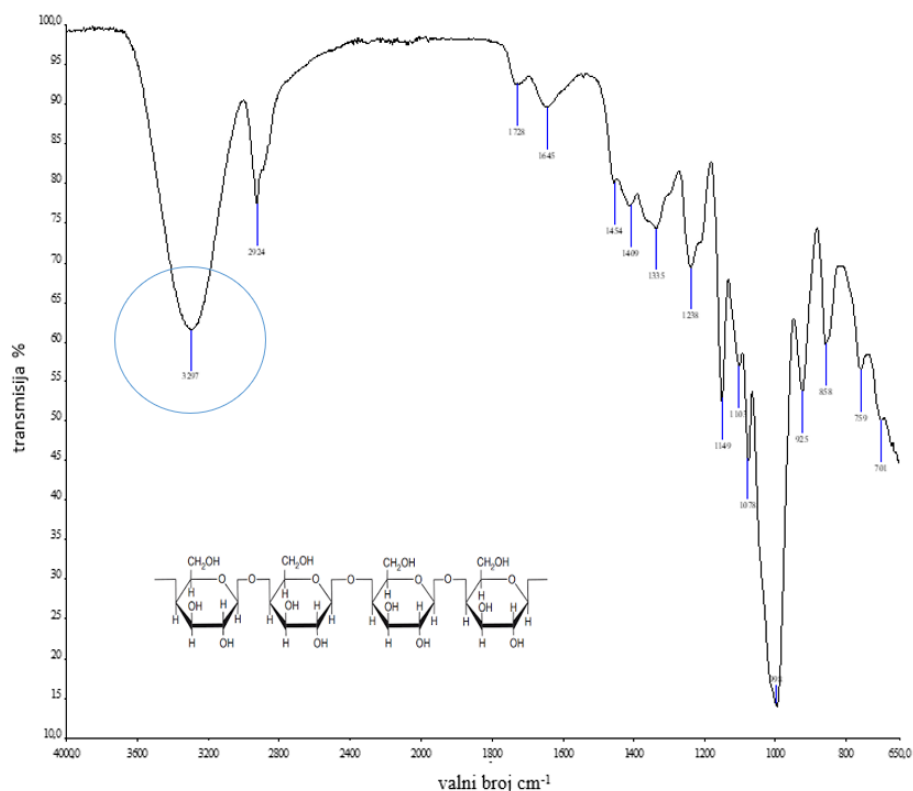
Slika 43. FTIR spektar PCL

Tablica 9. Prikaz karakterističnih vrpca za PCL

Vibracije	Valni broj/ cm^{-1}
C=O istežanje	1720
C-O-C istežanje	1240, 1105, 1064, 1042
C-O istežanje	1163
CH₂ istežanje	2944, 2865
CH₂ savijanje	1470, 1417, 1395, 1365
C-C istežanje	1294

FTIR spektar termoplastičnog škroba prikazan je na slici 44, a u tablici 10 nalaze se karakteristične vrpce koje se mogu pronaći u spektru. Široka vrpca na 3297 cm^{-1} dokaz je za OH skupinu. Na 1645 cm^{-1} vidljiv je pik koji prikazuje savijanje OH skupine, dok je na 1454 cm^{-1} vidljiva vrpca karakteristična za CH savijanje. Signal pri 925 cm^{-1} dokaz je glikozidne veze škroba [89]. Jaka i oblikom šira vrpca nalazi se na 998 cm^{-1} , a na 1078 cm^{-1} nalazi se manja oštra vrpca. Te vrpce su dokaz C-O-C istežanja

te su povezane sa amorfnom strukturom termoplastičnog škroba. Mali pik na 1103 cm^{-1} signal je za glicerol koji je u procesu dobivanja TPS služio kao plastifikator [90].



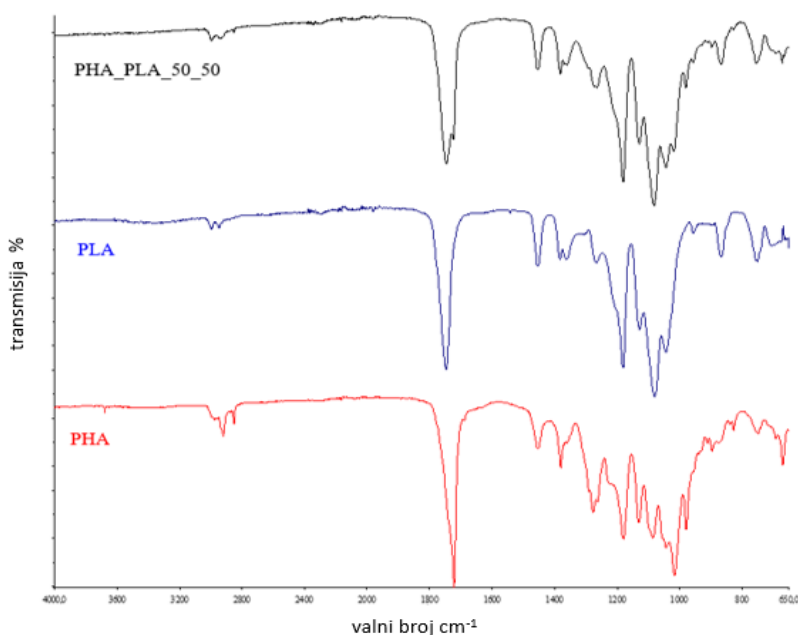
Slika 43. FTIR spektar TPS

Tablica 10. Prikaz karakterističnih vrpca TPS

Vibracije	Valni broj/ cm^{-1}
OH skupina	3297
OH savijanje	1645
CH savijanje	1454
C-O-C istežanje	1078, 998
glicerol	1103

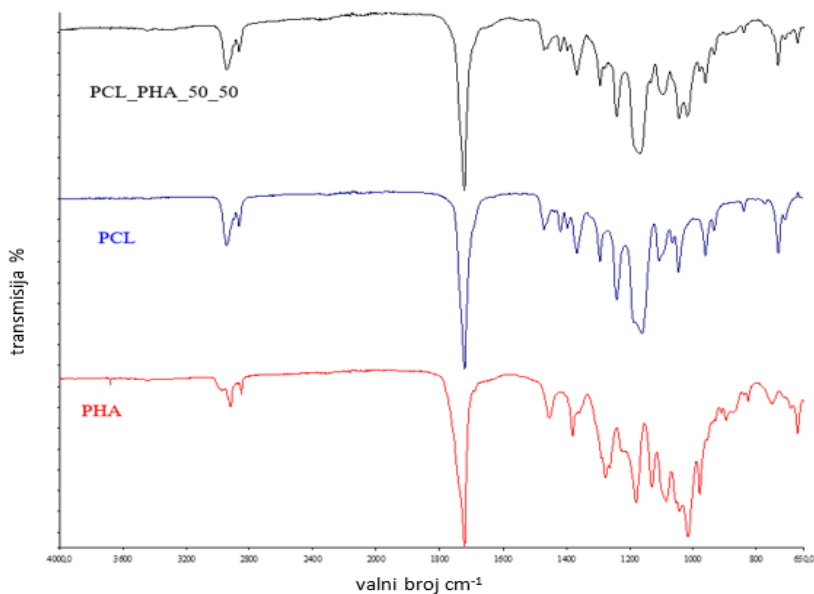
Na slici 44. prikazani su FTIR spektri za PLA i PHA te za njihovu polimernu mješavinu PHA/PLA. Na FTIR spektru polimerne mješavine vidljive su dvije vrpce, jedna jačeg intenziteta na 1746 cm^{-1} te jedna slabijeg intenziteta na 1724 cm^{-1} . Signal za C=O kod PLA je na 1748 cm^{-1} , a kod PHA je na 1720 cm^{-1} što bi značilo da mješanjem PHA i PLA dobivamo dva signala za karbonilni esterski ugljik. Signal slabijeg intenziteta pri 1724 cm^{-1} dokaz je PHA polimera te se vidi mali pomak prema većim valnim brojevima, dok je signal jačeg intenziteta pri 1746 cm^{-1} dokaz PLA te se

primjećuje pomak prema manjim valnim brojevima. Signali za asimetrično CH₃ istežanje je vidljivo pri 1452, 1379, 1355 cm⁻¹ što bi značilo da se umješavanjem povećao interval vibracija CH₃ skupina. Zatim, signal na 1179 cm⁻¹ vidljiv je u spektru PHA kao i u spektru polimerne mješavine. Taj maksimum je vrpca za C-O-C istežanje, no kod PLA signali koji su bili karakteristični za C-O-C istežanje su u interval od 1385-1262 cm⁻¹. Vrpca na 1268 cm⁻¹ je dokaz za karakteristično istežanje C-O skupine. U području karakterističnom za C-H vibracije kod polimerne mješavine vidljive su tri male vrpce pri 2992, 2932 i 2853 cm⁻¹. Slični signal i rezultati dobiveni su u radu Aru i suradnika [91].



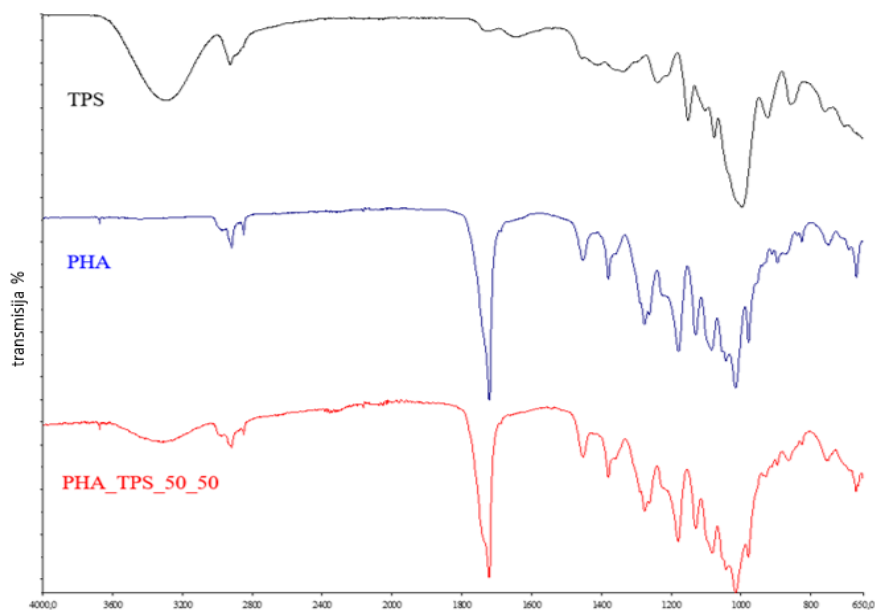
Slika 44. FTIR spektar polimerne mješavine PHA/PLA, PLA te PHA

Iz FTIR spektra na slici 45. koji prikazuje spektre za polimernu mješavinu PHA/PCL te spektre za PCL i PHA vidljivo je da dolazi do preklapanja signala za C=O kod mješavine PHA/PCL. Vrpca koja je dokaz karbonilnog esterskog ugljika u polimernoj mješavini nalazi se na 1722 cm⁻¹. Do preklapanja dolazi zato što su kod PHA i PCL signali za C=O na vrlo bliskim valnim brojevima. Nadalje, kod polimerne mješavine u području karakterističnom za CH vibracije vidljiva su dva signala na 2940 i 2865 cm⁻¹ što u usporedbi sa FTIR spektrom PCL bi značilo da je signal na 2865 cm⁻¹ vrpca karakteristična za simetrično istežanje CH₂ skupine. Vrpca na valnom broju od 2940 cm⁻¹ je signal za simetrično istežanje CH₂ skupine [92].



Slika 45. FTIR spektar polimerne mješavine PHA/PCL (50%/50%), PCL te PHA

Miješanjem PHA i TPS u istom omjeru dolazi do stvaranja polimerne mješavine koja u FTIR spektru na slici 46 pokazuje neke karakteristične vrpce iz kojih se može vidjeti utjecaj oba polimerna sastojka. Spektar polimerne mješavine ima karakterističnu široku vrpcu na 3321 cm^{-1} te je to signal za OH skupinu te je dokaz utjecaja TPS na mješavinu. U FTIR spektru mješavine vidljiva je jaka vrpca na 1722 cm^{-1} što je dokaz postojanja istežanja C=O skupine. Taj maksimum pokazuje utjecaj PHA na mješavinu pošto je signal za C=O kod PHA pri 1720 cm^{-1} što znači da je vidljiv minimalan pomak prema većim valnim brojevima. Promatrajući strukturu TPS u području za karbonilni esterski ugljik se ni ne očekuje signal iz razloga što on ne posjeduje C=O vezu.



Slika 46. FTIR spektar polimerne mješavine PHA/TPS, TPS i PHA

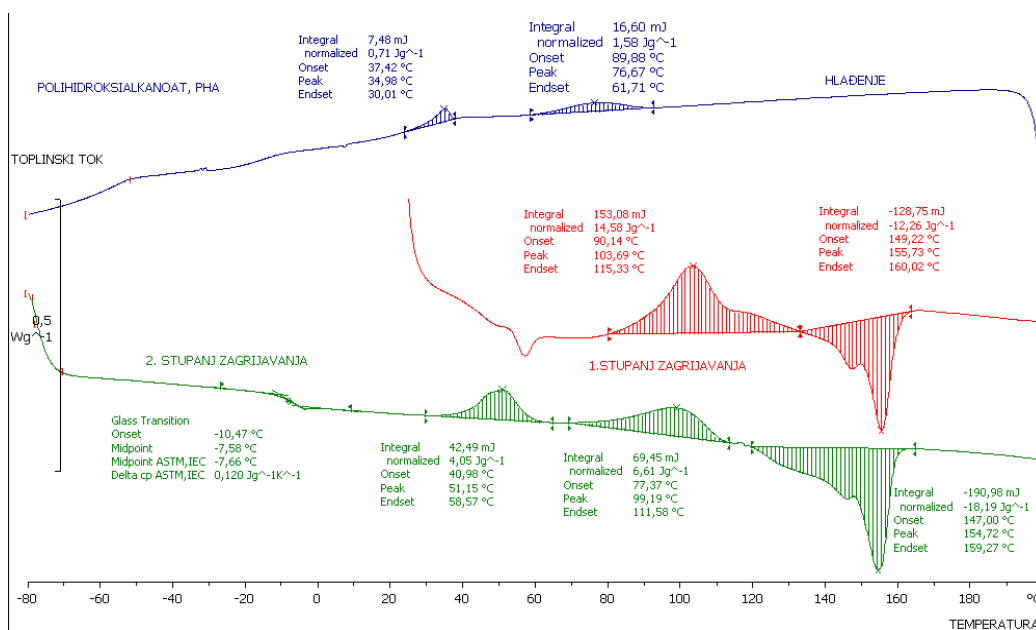
Rezultati FTIR analize polimernih mješavina PHA/TPS, PHA/PLA i PHA/PCL dokazuju da prilikom miješanja polimernih materijala ne dolazi do kemijske reakcije što je vidljivo iz spektara jer ne dolazi do pojavljivanja novih vrpca. Miješanjem polimernih materijala dolazi samo do fizikalne promjene odnosno neka područja polimernih materijala u određenom dijelu spektra daju signale na sličnim valnim duljinama. Pa tako dolazi do povećanja intervala valnih brojeva za neka karakteristična područja ili kao na primjeru polimerne mješavine PHA/PCL jaka vrpca za karbonilni ugljik je na vrlo bliskom valnom broju kod oba polimerna materijala, pa onda njihovim miješanjem u FTIR spektru dobivamo jedan maksimum koji je dokaz C=O veze. Nadalje, u FTIR spektru polimerne mješavine PHA/PLA u području koje je karakteristično za C=O vezu vidljive su dvije vrpce, jedna izraženija i jačeg intenziteta dok je druga dosta slabijeg intenziteta. Miješanjem PHA i TPS dobivamo polimernu mješavinu koja u FTIR spektru pokazuje signal za C=O i signal za OH skupinu.

4.3. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije

Toplinska svojstva čistih polimernih materijala PHA, PLA, TPS i PCL te polimernih mješavina PHA/TPS, PHA/PLA i PHA/PCL ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). DSC analizom dobiva se uvid u toplinske prijelaze polimernih materijala. Umješavanjem polimernih materijala dolazi do promjene toplinskih svojstava pojedine komponente unutar polimerne mješavine. Ispitivanja su provedena na instrument Mettler Toledo DSC 823e. DSC analiza provedena je u dva ciklusa zagrijavanja te jedan ciklus hlađenja za sve ispitivane materijale (opisano u eksperimentalnom dijelu rada). Iz DSC termograma dobivenih u drugom ciklusu zagrijavanja i ciklusa hlađenja određene su karakteristične temperature: temperatura staklastog prijelaza, $T_g/^\circ\text{C}$, temperatura hladne kristalizacije, $T_{cc}/^\circ\text{C}$, temperature taljenja, $T_m/^\circ\text{C}$ i temperatura kristalizacije, $T_c/^\circ\text{C}$ čistih polimernih materijala PHA, TPS, PLA i PCL te polimernih mješavina PHA/TPS, PHA/PLA i PHA/PCL, i prikazane u tablicama od 11-13.

Na slici 47. prikazan je DSC termogram čistog PHA. U prvom ciklusu zagrijavanja javlja se endotermni pik pri $51,2^\circ\text{C}$ koji ukazuje na vezanu vodu [93]. Daljnjim zagrijavanjem u prvom ciklusu vidljivi su karakteristični prijelazi s maksimumom pri temperaturi $99,2^\circ\text{C}$ i $154,7^\circ\text{C}$. Izraženi egzotermni pik pri $99,2^\circ\text{C}$ predstavlja hladnu kristalizaciju PHA koji se javlja zbog rekristalizacije [93]. Nakon rekristalizacije pojavljuje se veliki endotermni prijelaz taljenja na $154,7^\circ\text{C}$ koji odgovara taljenju uređenijih kristalnih formi. U drugom ciklusu zagrijavanja na temperaturi $-10,5^\circ\text{C}$ uočava se temperatura staklastog prijelaza PHA. Temperatura staklastog prijelaza 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. Pojava temperature staklastog prijelaza ukazuje na udio amorfne faze u PHA [94]. Daljnjim zagrijavanjem, na DSC termogramu drugog ciklusa uočavamo dva egzotermna prijelaza koji se javljaju odmah nakon temperature staklastog prijelaza. Prvi egzotermni prijelaz u temperaturnom interval od 20 do 60°C i drugi u interval od 65 do 110°C predstavljaju hladnu kristalizaciju PHA i ukazuje na sporu kristalizaciju, odnosno da PHA pri brzini hlađenja od $10^\circ\text{C min}^{-1}$ nije u potpunosti kristalizirao tijekom procesa hlađenja te da nakon temperature staklastog prijelaza molekularni lanci PHA imaju dovoljnu fleksibilnost da kristaliziraju u različitim formama. Daljnjim porastom temperature povećava se gibanje makromolekula te dolazi do prestrukturiranja makromolekulnih lanaca i taljenja

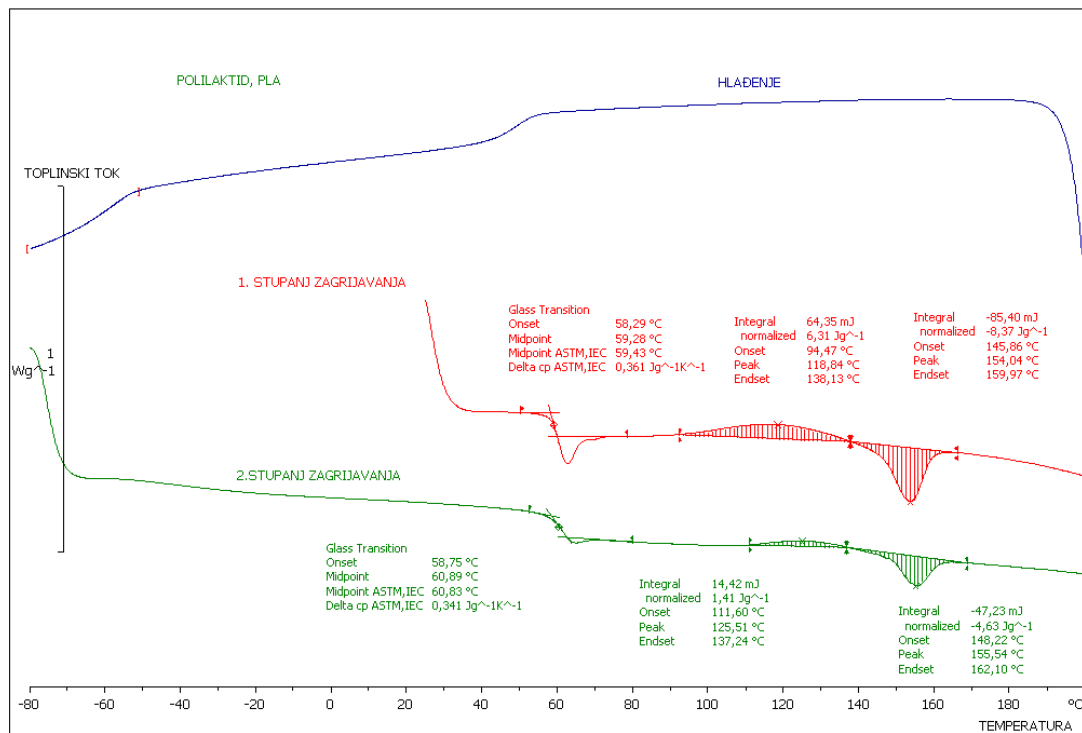
kristalnih domena PHA te pojave dvostrukog pika taljenja (slika 47.). Pojava dvostrukog pika taljenja prema nekim autorima može se objasniti nastajanjem različitih kristalnih struktura pri čemu se uređenija kristalna struktura tali na višoj temperaturi, a manje uređena na nižoj ili pak da do pojave dvostrukog pika taljenja dolazi zbog rekristalizacije, odnosno taljenje i kristalizacija koje se odvijaju istodobno. Tijekom zagrijavanja nesavršeni kristali prelaze u stabilnije kristalne forme koje se zatim tale na višim temperaturama. Općenito, veća temperatura taljenja odgovara uređenijim kristalnim strukturama. Stoga, glavni pik taljenja pri 154,72 °C odgovara taljenju uređenijih kristalnih formi PHA, dok niža temperatura pri 148°C predstavlja taljenje manje uređenih kristala [89]. U drugom ciklusu zagrijavanja PHA vidljivo je kako je temperatura hladne kristalizacije pomaknuta na niže temperature u usporedbi s prvim ciklusom zagrijavanja te se proteže u širem intervalu. Daljnjim zagrijavanjem također se uočava dvostruki endotermni pik taljenja u širokom temperaturnom intervalu kao u prvom ciklusu zagrijavanja. U ciklusu hlađenja vidljiva su dva egzotermna prijelaza na temperaturama od 76,7 °C i 34,9 °C, koji odgovaraju entalpiji kristalizacije tijekom hlađenja. Obzirom da je iz DSC termograma PHA prikazanog na slici 47 vidljiva dva egzotermna prijelaza koji odgovaraju entalpiji kristalizacije tijekom hlađenja i jedan egzotermna prijelaza kristalizacije tijekom zagrijavanja, iz navedenog se može zaključiti da samo dio polimera kristalizira hlađenjem na temperaturama iznad staklišta, na kojima postoji dovoljno velika fleksibilnost makromolekula potrebna za nastajanje kristalnih formi. Kad se u ciklusu hlađenja temperatura spusti ispod T_g , makromolekule su u staklastom stanju i kristalizacija više nije moguća. Ostatak polimera koji nije stigao kristalizirati u procesu hlađenja zbog prevelike brzine hlađenja u odnosu na brzinu kristalizacije, kristalizira u procesu zagrijavanja na temperaturama iznad staklišta i ukazuju na temperature hladne kristalizacije PHA. Prema nekim autorima maksimum pri 77 °C u ciklusu hlađenja može biti povezan sa osjetljivošću PHA na sekundarne kristalizacije [95].



Slika 47. DSC termogram čistog PHA polimera

Na slici 48. prikazan je DSC termogram čistog PLA. Prvi ciklus zagrijavanja prikazan je crvenom krivuljom, ciklus hlađenja plavom krivuljom dok je drugi ciklus zagrijavanja prikazan zelenom krivuljom. Na DSC termogramu primjećuju se karakteristični prijelazi i temperature koji opisuju toplinska svojstva PLA. U prvom ciklusu zagrijavanja u odnosu na 2. ciklus zagrijavanja vidljiv je nešto izraženiji prijelaz temperature staklastog prijelaza s prijelazom entalpije relaksacije. Istraživanja PLA polimera DSC tehnikom pokazala su da se u ovom temperaturnom području (iznad 50 °C) istovremeno javlja temperatura staklastog prijelaza i relaksacija makromolekula te da temperaturu staklastog prijelaza PLA slijedi široki endoterm koji se povezuje s relaksacijom molekula. Relaksacija molekula ukazuje na relaksaciju makromolekula koje su blokirane u staklastom stanju u nestabilnoj konformaciji. Odmah nakon temperature staklastog prijelaza makromolekule imaju dovoljnu pokretljivost da se vrate u stabilnu konformaciju [96]. Obzirom na dosadašnja istraživanja, temperatura staklastog prijelaza određena je iz drugog ciklusa u kojem je manje izražen relaksacijski prijelaz. S druge strane, prvi ciklus je proveden kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreme uzorka. Daljnjim zagrijavanjem vidljiv je egzotermni prijelaz hladne kristalizacije pri 105 °C i endotermni prijelaz taljenja pri 154 °C. U drugom ciklusu zagrijavanja koji je prikazan zelenom krivuljom javlja se temperatura staklastog prijelaza pri 60,8 °C te egzotermni prijelaz hladne kristalizacije koji je u interval od 105 do 130 °C. Također, endotermni prijelaz taljenja u drugom ciklusu zagrijavanja proteže

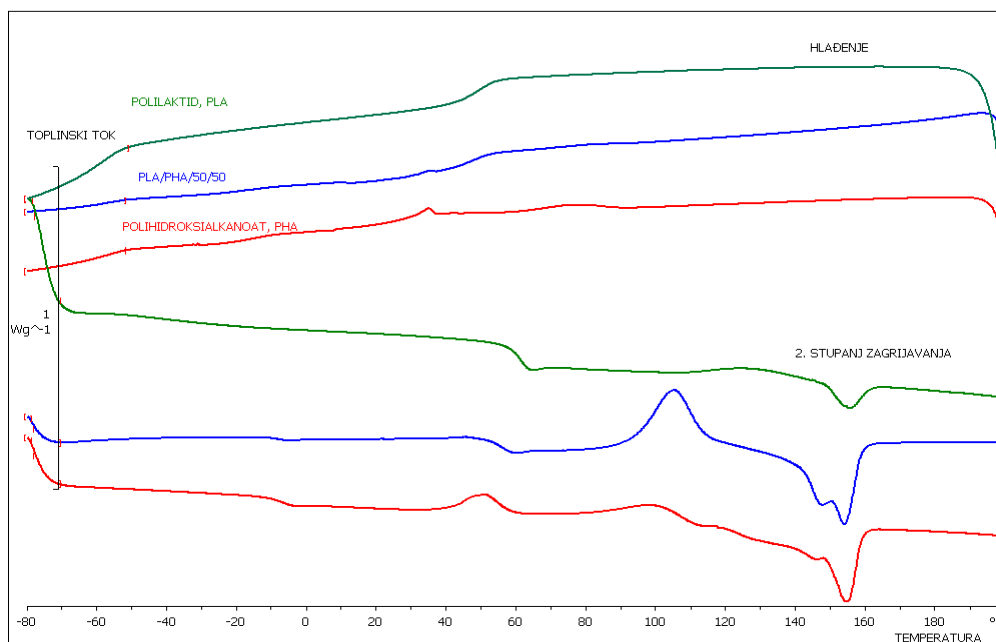
se u temperaturnom intervalu od 140 do 165 °C. Egzotermni prijelaz hladne kristalizacije koji slijedi odmah nakon temperature staklastog prijelaza dokaz je spore kristalizacije PLA odnosno ukazuje da PLA nije u kristalizirao tijekom procesa hlađenja što je vidljivo iz krivulje ciklusa hlađenja [93]. Temperaturni interval hladne kristalizacije smanjuje se u drugom ciklusu zagrijavanja [96].



Slika 48. DSC termogram čistog PLA polimera

DSC mjerenje može biti korisno za određivanje kompatibilnosti odnosno mješljivosti polimernih materijala. Umješavanjem čistih polimernih materijala PHA i PLA dobivena je polimerna mješavina PHA/PLA koja na DSC termogramu prikazana na slici 49. s karakterističnim temperaturama. U prvom ciklusu zagrijavanja polimerne mješavine PHA/PLA vidljiva je temperatura staklastog prijelaza pri 53 °C i odnosi se na PLA, dok u drugom ciklusu zagrijavanja vidljive su dvije temperature staklastog prijelaza jedna pri -8,5 °C, a druga pri 55 °C, što ukazuje na djelomičnu mješljivost PHA/PLA komponenti unutar mješavine, obzirom da dolazi do pomaka temperatura staklastog prijelaza pojedine komponente u odnosu na čisti PHA i PLA. Temperatura pri -8,5 °C odgovara temperaturi staklastog prijelaza PHA dok temperatura pri 55 °C odgovara temperaturi staklastog prijelaza PLA. U drugom ciklusu zagrijavanja

polimerne mješavine PHA/PLA vidljiv je egzotermni prijelaz na temperaturi oko 105 °C i endotermni prijelaz na temperaturi od 154 °C. Endotermni prijelaz odgovara temperaturi taljenja, dok egzotermni prijelaz odgovara hladnoj kristalizaciji. Temperatura taljenja PHA je pri 154 °C, a temperaturni interval taljenja PLA je u intervalu od 110 do 140 °C iz čega se može zaključiti da dolazi do preklapanja temperatura taljenja PLA i PHA u polimernoj mješavini PHA/PLA [97]. Endotermni prijelaz taljenja polimerne mješavine PHA/PLA pokazuje jedan mali endotermni pik koji je povezan s faznim prijelazom iz neuređenog α' -kristalnog oblika PLA u uređeni α kristalni oblik PLA. Dolazi do dvostrukog prijelaza taljenja PLA koje odgovara stvaranju različitih kristalnih struktura [98]. Ciklus hlađenja polimerne mješavine PHA/PLA prikazan je plavom krivuljom te se javljaju dva egzotermna pika odnosno temperature kristalizacije pri 54 °C i drugi manji pik pri 35 °C, koji su vezani za PHA komponentu unutar PHA/PLA mješavine, obzirom da PLA ne kristalizira u ciklusu hlađenja (slika 48.) [99]. Tablica 11 prikazuje DSC rezultate dobivenih iz drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistih polimernih materijala PHA i PLA kao i polimerne mješavine PHA/PLA.

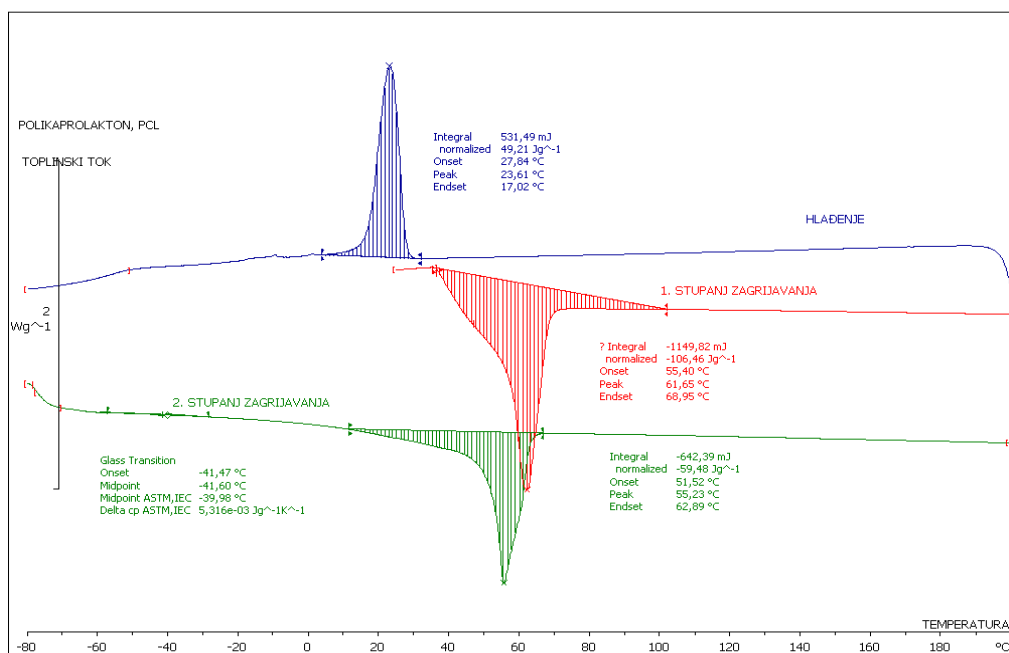


Slika 49. DSC termogrami čistog PHA i PLA te polimerne mješavine PHA/PLA

Tablica 11. DSC rezultati drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistih polimernih materijala PHA i PLA te njihove mješavine PHA/PLA

Materijali	$T_g /$ °C (PHA)	$T_g /$ °C (PLA)	$T_{cc1} /$ °C (PHA)	$T_{cc1} /$ °C (PHA)	$T_{cc2} /$ °C (PLA)	$T_m /$ °C (PHA)	$T_m /$ °C (PLA)	$T_{c1} /$ °C (PHA)	$T_{c1} /$ °C (PHA)	$T_{c2} /$ °C (PLA)
PHA	-10,5	/	51,2	99,2	/	154,7	/	76,7	34,9	/
PHA/PLA	-8,6	55,3	105,1	/	/	154,1	/	35,1	/	53,9
PLA	/	60,8	/	/	125,5	/	155,5	/	/	/

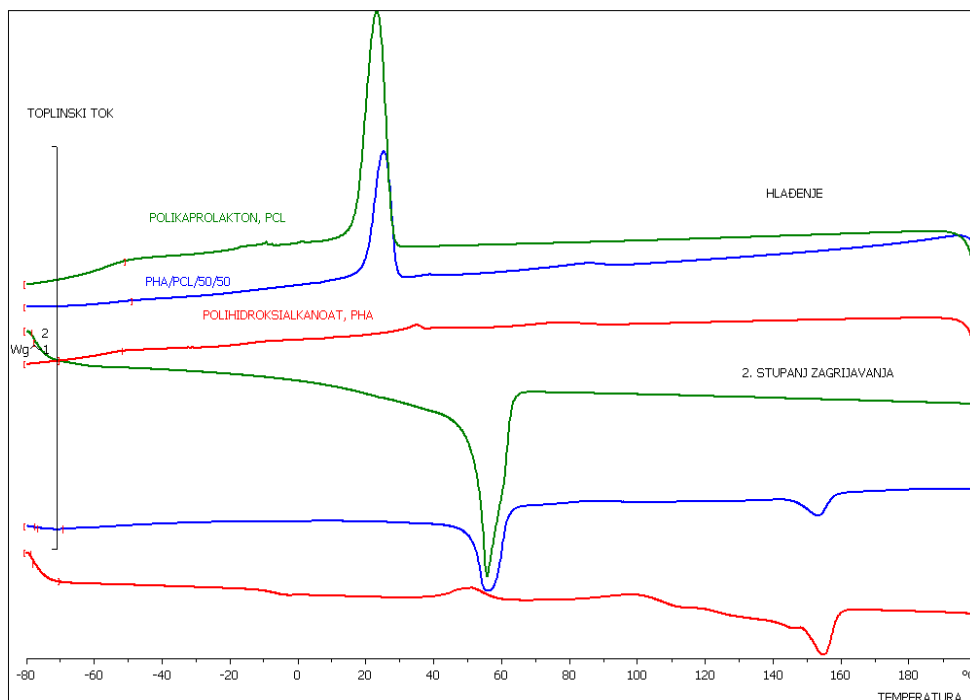
DSC analiza čistog polimernog materijala PCL provedena je u dva stupnja zagrijavanja te jedan stupanj hlađenja te je dobiveni DSC termogram prikazan na slici 50. Krivulja crvene boje pokazuje prvi stupanj zagrijavanja, krivulja plave boje pokazuje stupanj hlađenja te drugi stupanj zagrijavanja prikazan je zelenom bojom. U prvom stupnju zagrijavanja vidljiv je endotermni prijelaz u temperaturnom intervalu od 30 do 110 °C s izraženim pikom pri 61,5 °C ukazujući na temperaturu taljenja PCL. U drugom ciklusu zagrijavanja vidljiva je temperature staklastog prijelaza PCL pri -39,9 °C, što ukazuje da je PCL viskoelastičan pri sobnoj temperaturi. Iako PCL strukturom podsjeća na PLA, PCL nema bočnih metilnih skupina koje bi smetale rotacijama, pa mu je i staklište puno niže u odnosu na PLA. Daljnjim zagrijavanjem u drugom ciklusu vidljiv je endotermni prijelaz u temperaturnom intervalu od 10 do 70 °C, gdje minimum odgovara temperaturi taljenja pri 55,2 °C. Vidljivo je da je temperatura taljenja u drugom ciklusu niža za 6,3°C u odnosu na prvi ciklus. Iz DSC termograma PCL-a, obzirom na izraženu temperaturu taljenja i temperaturu staklastog prijelaza ukazuje kako PCL sadrži određeni udio sredene kristalne strukture što potvrđuje semikristalnu strukturu PCL [100]. U ciklusu hlađenja vidljiv je izraženi egzotermni prijelaz s temperaturom kristalizacije pri 23,6°C. Usporedbom procesa kristalizacije PLA i PCL-a (slike 48 i 50) vidljivo je kako ovi polimeri kristaliziraju različito. Za razliku od PLA koji kristalizira u ciklusima zagrijavanja, kristalizacija PCL-a odvija se potpuno u procesu hlađenja pri definiranim uvjetima. PLA ima u glavnom lancu metilne skupine koje ograničavaju rotaciju segmenata makromolekula (što se očituje iz znatno više vrijednosti staklišta u odnosu na PCL) i ometaju kristalizaciju.



Slika 50. DSC termogram čistog PCL polimera

Na slici 51 prikazani su usporedno DSC termogrami čistih polimernih materijala PHA i PCL te polimerne mješavine PHA/ PCL. Crvene krivulje odnose se na čisti PHA, odnosno prikazuje drugi stupanj zagrijavanja i stupanj hlađenja PHA, dok zelena krivulja pokazuje drugi stupanj zagrijavanja i stupanj hlađenja polimernog materijala PCL. Plava krivulja pokazuje drugi stupanj zagrijavanja i stupanj hlađenja polimerne mješavine PHA/PCL. Na DSC termogramu polimerne mješavine PHA/PCL vidljiva su dvije temperatura staklastog prijelaza polimerne mješavine PHA/PCL pri temperaturi od -9 °C i -38,4 °C koje odgovaraju T_g pojedine komponente u mješavini što ukazuje na nemješljivost PHA i PCL. Nadalje, u drugom stupnju zagrijavanja vidljiva su dva endotermna prijelaza. Prvi endotermni prijelaz je u intervalu od 25 do 65 °C dok je drugi endotermni prijelaz u intervalu od 135 do 165 °C. Uspoređujući DSC termograme čistih polimera PHA i PCL, i polimerne mješavine PHA/PCL vidljivo je da temperature taljenja pojedinih komponenti u mješavini odgovaraju temperaturama taljenja pojedinog polimera. Nepromijenjene vrijednosti temperatura taljenja PHA i PCL-a upućuju da nema značajnih interakcija između PHA i PCL-a što ukazuje na nemješljivost polimera unutar polimerne mješavine PHA/PCL. U ciklusu hlađenja polimerne mješavine PHA/PCL vidljiva su tri egzotermna prijelaza. Jedan egzotermni prijelaz manjeg intenziteta koji se nalazi u intervalu od 90 do 65 °C i vezan je za kristalizaciju PHA. Slijedi egzotermni prijelaz u uskom temperaturnom intervalu od 35 do 30 °C, također vezan za kristalizaciju PHA te izraženi endotermni prijelaz s jasno

izraženom temperaturom kristalizacije pri 25,2°C koji je vezan za temperaturu kristalizacije PCL-a. Usporedbom sa DSC termogramom čistog PHA vidljivo je podudaranje spomenuti, endoternih prijelaza, koja se proteže u istim intervalima kao i kod čistog PHA i PCL-a. U radu Peter i suradnika koji su proveli DSC analizu polimerne mješavine PHBV/PCL zaključuju da PCL utječe na povećanje kristalnosti PHBV-a. [101]. U tablici 12 prikazani su DSC rezultati dobiveni iz drugog ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja čistih polimernih materijala PHA i PCL te polimerne mješavine PHA/PCL.

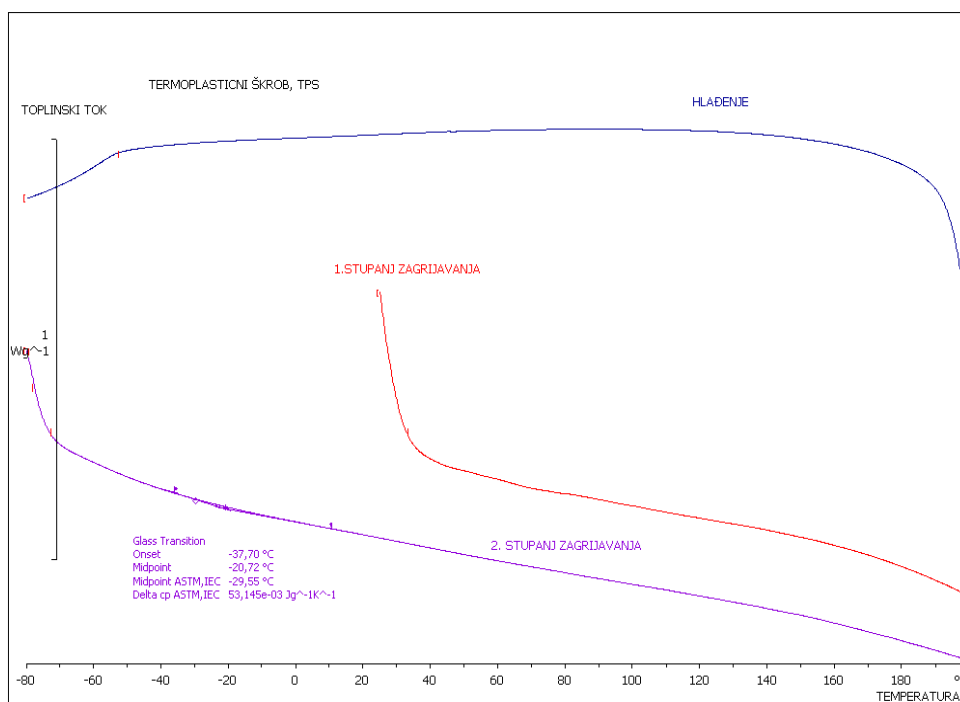


Slika 51. DSC termogrami čistog PHA i PCL te polimerne mješavine PHA/PCL

Tablica 12. DSC rezultati drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistih polimernih materijala PHA i PCL te polimerne mješavine PHA/PCL

Materijali	$T_g/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_g/^\circ\text{C}$ (PCL)	$T_{cc1}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{cc2}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{m1}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{m1}/^\circ\text{C}$ (PCL)	$T_{c1}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{c2}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{c1}/^\circ\text{C}$ (PCL)
PHA	-10,5	/	51,2	99,2	154,7	/	34,9	76,7	/
PHA/PCL	-9	-38,5	/	/	153,1	56,2	38,6	85,2	25,2
PCL	/	-39,9	/	/	/	55,2	/	/	23,6

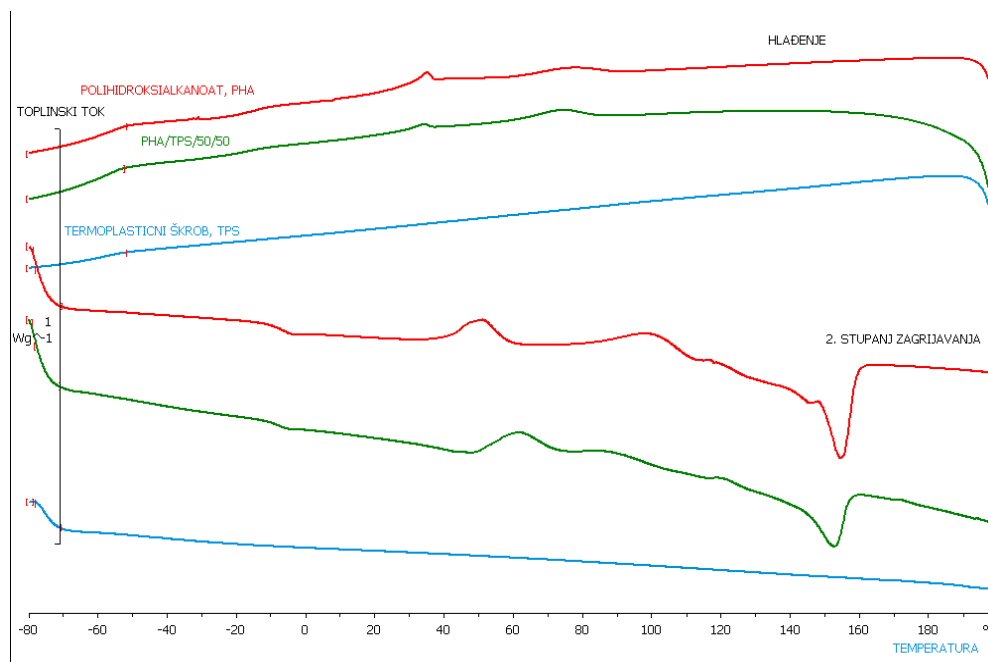
Na slici 52. prikazan je DSC termogram TPS-a. Prvi stupanj zagrijavanja prikazan je crvenom krivuljom, drugi stupanj zagrijavanja prikazan je ljubičastom krivuljom te je stupanj hlađenja prikazan plavom krivuljom. Na DSC termogramu TPS-a vidljivo je kako u prvom ciklusu hlađenja nisu detektirane karakteristični prijelazi. U drugom ciklusu zagrijavanja TPS vidljiva je temperatura staklastog prijelaza pri $-29,6$ °C. Plastifikacijom prirodnog krumpirovog škroba narušava se kristalna struktura, odnosno kristalna struktura amilopektina unutar škroba, što rezultira potpunom amorfnom strukturom TPS. Obzirom na amorfnu strukturu TPS očekivano je jedino uočavanje temperature staklastog prijelaza koja je jasno vidljiva na DSC termogramu. U radu Stasi i suradnika DSC analizom određena je temperatura staklastog prijelaza TPS dodatkom limunske kiseline koja je detektirana pri $-97,70$ °C, te navode kako dodatkom limunske kiseline dolazi do pomicanja temperature staklastog prijelaza TPS-a prema nižim temperaturama [102].



Slika 52. DSC termogram čistog TPS polimera

DSC analiza provedena je na uzorku polimerne mješavine PHA/TPS te je dobiven karakteristični DSC termogram. Na slici 53 prikazan je usporedni DSC termograma čistih PHA, TPS polimera i polimerne mješavine PHA/TPS. Krivulja crvene boje označava DSC termogram PHA, krivulja plave boje označava DSC termogram TPS te krivulja zelene boje označava DSC termogram polimerne mješavine

PHA/TPS. Prikazani je ciklus drugog zagrijavanja te ciklus hlađenja PHA, TPS i polimerne mješavine PHA/TPS. U drugom stupnju zagrijavanja PHA/TPS proveden u temperaturnom intervalu od -90 do 200 °C vidljiva je temperatura staklastog prijelaza pri -9,1 °C, koja se propisuje temperaturi staklastog prijelaza PHA, te T_g pri -27,6°C što odgovara TPS-u u polimernoj mješavini. Obzirom na vrlo bliske temperature staklastog prijelaza pojedinih komponenti u PHA/TPS polimernoj mješavini kao i kod čistih polimera, zaključujemo da se radi o nemješljivosti PHA i TPS polimera unutar polimerne mješavine PHA/TPS. Nadalje, vidljiva su dva egzotermna pika i jedan endotermni pik na DSC termogramu polimerne mješavine PHA/TPS. Egzotermni pik hladne kristalizacije koji se nalazi u temperaturnom intervalu od 40 do 65 °C vezan je za hladnu karakterizaciju PHA. Zatim, vidljiv je još jedan egzotermni pik hladne kristalizacije koji je u intervalu od 70 do 105 °C također povezan s PHA polimerom. Slijedi endotermni pik na temperaturi od oko 152 °C. Temperatura taljenja čistog PHA je pri 154 °C, te je u PHA/TPS polimernoj mješavini vidljiv pomak prema nešto nižoj temperaturi. U ciklusu hlađenja PHA/TPS polimerne mješavine vidljiva su dva egzotermna pika, vezani za kristalizaciju PHA. Rezultati DSC termograma određeni iz drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistih polimernih materijala PHA i TPS te polimerne mješavine PHA/TPS prikazani su u tablici 13.



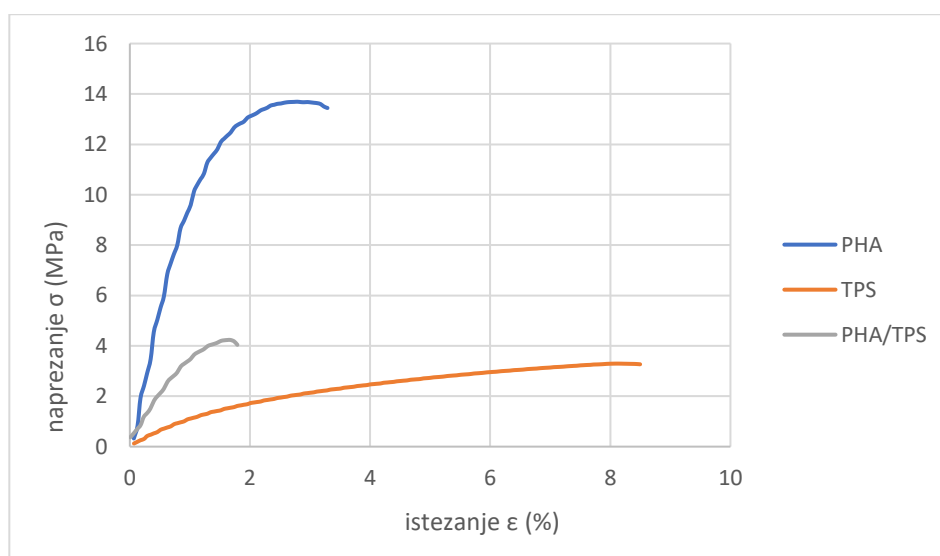
Slika 53. DSC termogrami čistog PHA i TPS te polimerne mješavine PHA/TPS

Tablica 13. DSC rezultati drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistih polimernih materijala PHA i TPS te polimerne mješavine PHA/TPS

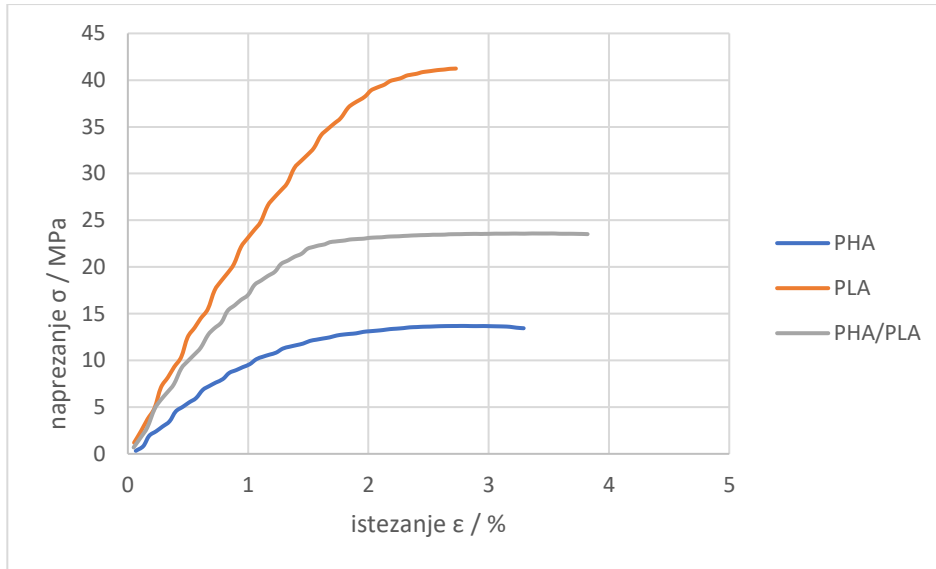
Materijali	$T_g / ^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_g / ^\circ\text{C}$ (TPS)	$T_{cc1} / ^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{cc2} / ^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_m / ^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{c1} / ^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{c2} / ^\circ\text{C}$ (PHA)
PHA	-10,5	/	51,2	99,2	154,7	76,7	34,9
PHA/TPS	-9,1	-27,6	61,5	88,7	152,7	74,0	34,2
PCL	/	-29,6	/	/	/	/	/

4.4. Rezultati mehaničkih svojstava polimernih mješavina i čistih polimernih materijala

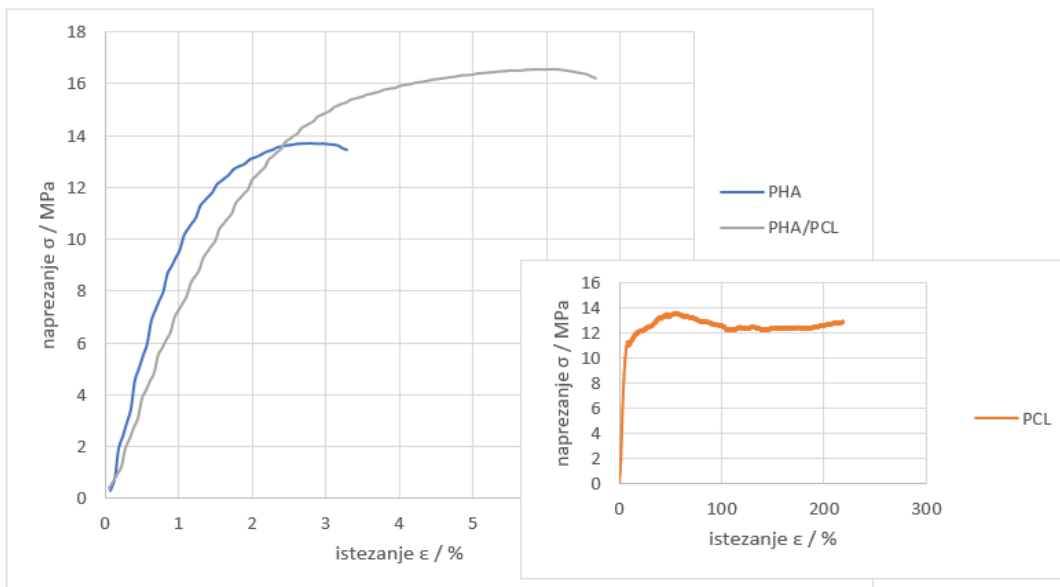
Mehanička svojstva polimernih mješavina PHA/TPS, PHA/PLA, PHA/PCL i čistih polimernih materijala PHA, TPS, PLA te PCL određena su metodom jednoosnog istezanja. Ispitivanja su provedena na Reometru HR 30 Discovery Hybrid, TA Instruments. Dobivene su karakteristične krivulje naprezanje - istezanje za svaku polimernu mješavinu i čiste polimerne materijale koje su prikazane na slikama 54, 55 i 56. U tablici 14 iskazane su dobivene vrijednosti prekidne čvrstoće, σ_R / MPa , prekidnog istezanja, $\varepsilon_R / \%$ te izračunati Youngov modul, E / MPa .



Slika 54. Grafički prikaz ovisnosti naprezanja o istezanju za čisti PHA i TPS te polimernu mješavinu PHA/TPS



Slika 55. Grafički prikaz ovisnosti napreznaja o istezanju za čisti PHA i PLA te polimernu mješavinu PHA/PLA



Slika 56. Grafički prikaz ovisnosti napreznaja o istezanju za čisti PHA i PCL te polimernu mješavinu PHA/PCL

Tablica 14. Mehanička svojstva polimernih mješavina sa PHA i čistih polimernih materijala

Uzorak	σ_R / MPa	ε_R / %	E / MPa
PHA	13,44	3,29	10,13
TPS	3,27	8,50	0,85
PLA	40,98	2,77	21,64
PCL	12,85	219,41	4,29
PHA/TPS	4,04	1,79	6,22
PHA/PLA	23,52	3,82	32,71
PHA/PCL	16,22	6,67	5,17

Iz rezultata dobivenih u tablici 14 vidljivo je da je prekidna čvrstoća PHA iznosi 13,44 MPa, a vrijednost prekidnog istezanja je vrlo niska 3,29 %. Iz toga se može zaključiti da PHA odražava ponašanje slabo rastezljivog materijala zbog niske vrijednosti prekidnog istezanja te nije toliko čvrst materijal zbog poprilično niske vrijednosti prekidne čvrstoće. Vrijednost Youngovog modula za PHA iznosi 10,13 MPa pa se može karakterizirati kao polimer koji je srednje krut. Nadalje, PLA pokazuje vrlo visoku vrijednost prekidne čvrstoće 40,98 MPa u usporedbi s ostalim ispitivanim materijalima, pa odražava ponašanje čvrstog materijala, dok mu je prekidno istezanje vrlo niske vrijednosti svega 2,77% što znači da je PLA slabo rastezljivi polimerni materijal. Također iz vrijednosti Youngovog modula vidljivo je da je vrlo krut materijal. PCL ima vrlo sličnu vrijednost prekidne čvrstoće kao i PHA, a prekidno istezanje PCL iznosi 219,41% što je izrazito visoka vrijednost te pokazuje ponašanje vrlo rastezljivog materijala. Vrijednost Youngovog modula PCL je niska te iznosi 4,29 MPa iz čega proizlazi da PCL nema visoku krutost. TPS ima najnižu vrijednost Youngovog modula u usporedbi s ostalim ispitivanim polimernim materijalima. Prekidna čvrstoća TPS je vrlo niska što ukazuje na izrazitu krutost TPS-a dok prekidno istezanje iznosi 8,50% što je u usporedbi sa PLA i PHA ukazujući na bolju istezljivost TPS-a. Umješavanjem PHA s TPS dobiva se polimerna mješavina PHA/TPS čija vrijednost prekidne čvrstoće iznosi 4,04 MPa. Gledajući vrijednost prekidne čvrstoće čistog PHA vidljivo je smanjenje prekidne čvrstoće dodatkom TPS. Također umješavanjem PHA i TPS dolazi do smanjenja prekidnog istezanja u usporedbi sa čistim PHA kao i smanjena Youngovog modula. Polimerna mješavina PHA/TPS odražava ponašanje slabo rastezljivog te ne toliko čvrstog i krutog materijala, vidljivo je da su vrijednosti prekidne čvrstoće između

vrijednosti za čiste polimerne materijale dok je istezanje najniže u usporedbi sa svim ispitivanim mješavinama. Umješavanjem PHA sa PLA dobivamo novi biorazgradljivi materijal koji u usporedbi sa čistim PHA ima više vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja te Youngovog modula. Dakle, dodatkom PLA polimernom materijalu PHA dolazi do povećanja vrijednosti prekidne čvrstoće te dobivamo čvrsti materijal. Visoka vrijednost prekidne čvrstoće PLA utječe na PHA te doprinosi povećanju njegove čvrstoće. Također, uspoređujući vrijednosti prekidnog istezanja PLA i PHA vidljivo je kako je PHA ipak rastezljiviji polimerni materijal od PLA jer ima veću vrijednost prekidnog istezanja. Umješavanjem polimernih materijala PHA i PLA dolazi i do malog povećanja prekidnog istezanja koje iznosi 3,82%. Vidljiv je utjecaj na poboljšanje Youngovog modula umješavanjem PHA sa PLA. PLA ima poprilično visoku vrijednost Youngovog modula, pa se dodatkom PLA čistom PHA dobiva mješavina čiji je iznos Youngovog modula 32,71 MPa. Dakle, dolazi do povećanja krutosti polimerne mješavine PHA/PLA. U usporedbi s čistim polimerima. Miješanjem PHA s PCL rezultira nastankom polimerne mješavine PHA/PCL čija je vrijednost prekidne čvrstoće 16,22 MPa. U usporedbi sa čistim polimernim materijalima PHA i PCL, njihovim umješavanjem postiže se poboljšanje čvrstoće samog materijala. PCL ima izrazito visoku vrijednost prekidnog istezanja te je očekivano da će doprinijeti poboljšanju rastezljivosti mješavine PHA/PCL. Iz dobivene vrijednosti može se zaključiti da dodatkom čistog PCL polihidroksialkanoatu doprinosi povećanju rastezljivosti, ali vidljivo je smanjenje krutosti polimerne mješavine PHA/PCL. Umješavanjem PHA sa čistim polimernim materijalima TPS, PLA i PCL dobivaju se polimerne mješavine koje karakteriziraju različita mehanička svojstva. Dodatkom PLA polihidroksialkanoatu dobiva se novi biorazgradljivi materijal, PHA/PLA, sa poboljšanim mehaničkim svojstvima. PLA doprinosi povećanju čvrstoće i krutosti PHA. Nadalje, TPS utječe na povećanje rastezljivosti PHA, pa je tako polimerna mješavina PHA/TPS u odnosu na čisti PHA materijal koji ima veću istezljivost. No, TPS smanjuje krutost PHA jer je vidljivo smanjenje Youngovog modula polimerne mješavine PHA/TPS. Dodatkom polilaktida PHA rezultira poboljšanju čvrstoće i rastezljivosti, ali i smanjenju krutosti mješavine. U ovom radu su pripremljene su različite polimerne mješavine PHA/TPS, PHA/PLA i PHA/PCL sa prikazanim mehaničkim svojstvima. Vidljivo je da umješavanjem sa PLA dolazi do poboljšanja svojstva PHA što bi značilo da biorazgradljiva polimerna mješavina PHA/PLA ima potencijala za upotrebu kao novi biorazgradljivi materijal. Također, umješavanjem PHA

sa PCL također dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava, no potrebno je poraditi na povećanju krutosti polimerne mješavine PHA/PCL. Polimerna mješavina PHA/TPS ne odlikuje dobrim mehaničkim svojstvima, pošto je TPS vrlo krt materijal i pridonosi smanjenju čvrstoće u mješavini PHA/TPS. Ipak, TPS je rastezljiviji materijal od PHA, no ne doprinosi povećanju rastezljivosti u mješavini PHA/TPS već se događa suprotan efekt, dolazi do smanjenja vrijednost prekidnog istezanja. Također, dodatak TPS smanjuje krutost PHA/TPS mješavine. Ukoliko bi se polimerni materijali miješali u drugačijim omjerima za očekivati je da bi vjerojatno mehanička svojstva polimernih mješavina odražavala drugačije rezultate. Od pripremljenih polimernih mješavina u ovome radu, PHA/PLA mješavina odražava najbolja mehanička svojstva. Važno je i naglasiti da je vrlo teško definirati bolja ili lošija mehanička svojstva, sve ovisi za što će se pojedini materijali koristiti. Ovim ispitivanjem istaknula se promjena mehaničkih svojstava umješavanjem različitih biorazgradljivih polimernih materijala.

5. ZAKLJUČAK

Istraživanje polimernih mješavina PHA/PLA, PHA/PCL i PHA/TPS provedeno je s ciljem razumijevanja njihovih svojstava i potencijala za buduću primjenu. Na temelju dobivenih rezultata, možemo zaključiti sljedeće:

- ✓ Mjerenja kontaktnog kuta su pokazala da su površine PCL i PLA hidrofilnog karaktera, dok su PHA i TPS hidrofobnog karaktera
- ✓ Na temelju izračunatih parametara adhezije dobiveno je da se najbolje interakcije mogu ostvariti na međupovršini PHA/TPS
- ✓ FTIR analiza pokazala je da miješanje čistih polimernih materijala, PHA, PLA, PCL i TPS-a ne rezultira kemijskim interakcijama, već samo fizikalnim promjenama unutar ispitivanih mješavina
- ✓ DSC analizom utvrđeno je da su PHA, PLA i PCL semikristalni polimeri koji sadrže kristalnu i amorfnu fazu, dok je TPS potpuno amorfni polimer
- ✓ Provedena DSC analiza PHA/TPS, PHA/PLA i PHA/PCL mješavina ukazala je na djelomičnu mješljivost PHA i PLA unutar PHA/PLA mješavine te nemješljivost polimera unutar polimernih mješavina PHA/TPS i PHA/PCL
- ✓ PHA kristalizira u ciklusima hlađenja i zagrijavanja hladnom kristalizacijom, a taljenje kristalnih domena PHA uočava se kroz dvostruki pik taljenja
- ✓ PLA kristalizira u ciklusu zagrijavanja, dok se kristalizacija PCL-a odvija potpuno u procesu hlađenja, te se nastala kristalna faza PCL-a tali u jednom stupnju u procesu zagrijavanja
- ✓ Mješavine PHA/PLA i PHA/PCL pokazuju poboljšanje mehaničkih svojstava u odnosu na čiste polimerne materijale

6. LITERATURA

- [1] <https://lora.bioteka.hr/sto-je-odrzivi-razvoj/> (pristup 10.5.2023).
- [2] Khatami, K. ; Perez Khatami, K.; Perez-Zabaleta, M.; Owusu-Agyeman, I.; Cetecioglu, Z. (2021). Waste to bioplastics: How close are we to sustainable polyhydroxyalkanoates production? *Waste Management*, 119, 374-388.
- [3] Leja, K.; Lewandowicz, G. (2010) Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. *Polish Journal Environmental Studies*, 19(2), 255–266.
- [4] Vicente, D.; Proença, D.N.; Morais, P.V. (2023) The Role of Bacterial Polyhydroalkanoate (PHA) in a Sustainable Future: A Review on the Biological Diversity, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(4), 2959.
- [5] Patwary, M.A.; Sakib, S.; Gafur, Md. (2020) Properties and Applications of Biodegradable Polymers, *Journal of Research Updates in Polymer Science*, 9, 32-41.
- [6] Ghanbarzadeh, B.; Almasi, H. (2013) Biodegradable Polymers, *Biodegradation - Life of Science*, InTech.
- [7] George, A.; Shah, P.A.; Shrivastav, P.S. (2019) Natural biodegradable polymers based nano-formulations for drug delivery: A review, *International Journal of Pharmaceutics*, 561, 244-264.
- [8] <https://zir.nsk.hr/islandora/object/fkit:126/preview> (pristup 10.5.2023).
- [9] Samir, A.; Ashour, F.H.; Hakim, A.A.A. et al. (2022) Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications, *Npj Materials Degradation*, 6(1), 68.
- [10] <https://www.embibe.com/exams/biodegradable-polymer/#Biodegradable-Polymers-Definition> (pristup 10.5.2023.).
- [11] <https://www.masterclass.com/articles/biodegradable-plastic-guide> (pristup 10.5.2023.).

[12] <https://primebiopol.com/uses-and-applications-of-biodegradable-polymers/?lang=en> (pristup 12.5.2023.).

[13] Song, R.; Murphy, M.; Li, C.; Ting, K.; Soo, C.; Zheng, Z. (2018) Current development of biodegradable polymeric materials for biomedical applications, *Drug Design, Development and Therapy*, 12, 3117-3145.

[14] Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; Dalla Rosa, M. (2008) Biodegradable polymers for food packaging: a review, *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), 634-643.

[15] Li, Z.; Yang, J.; Loh, X. (2016) Polyhydroxyalkanoates: opening doors for a sustainable future, *NPG Asia Materials* 8, 265.

[16] Arthy, P.; Manoj, L.; Yee, C.J.; Mohd Sulaiman, A.; Van Thuoc, D.; Kumar, S. (2020) Can Polyhydroxyalkanoates Be Produced Efficiently From Waste Plant and Animal Oils?, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8.

[17] Akinmulewo, A.B.; Nwinyi, O.C. (2019) Polyhydroxyalkanoate: a biodegradable polymer (a mini review), *Journal of Physics*, 1378(4), 2007.

[18] Loo, C. Y.; Sudesh, K. (2007) Polyhydroxyalkanoates: Bio-based microbial plastics and their properties, *Malaysian Polymer Journal*, 2(2), 31-57.

[19] Bedade, D.K.; Edson, C.B.; Gross, R.A. (2021) Emergent Approaches to Efficient and Sustainable Polyhydroxyalkanoate Production, *Molecules*, 26, 3463.

[20] Mitra, R.; Xu, T.; Xiang, H. et al. (2020) Current developments on polyhydroxyalkanoates synthesis by using halophiles as a promising cell factory, *Microbial Cell Factories*, 19, 86.

[21] Madkour, M.H.; Heinrich, D.; Alghamdi, M.A.; Shabbaj, I.I.; Steinbüchel, A. (2013) PHA Recovery from Biomass, *Biomacromolecules*, 14(9), 2963-2972.

[22] Visakh, P.M. (2014) Polyhydroxyalkanoate (PHA) Based Blends, Composites and Nanocomposites, in *Polyhydroxyalkanoate (PHA) Based*

Blends, Composites and Nanocomposites, ed. Roy, I.; Visakh, P. M., The Royal Society of Chemistry, 1-17.

[23] Sharma, V.; Sehgal, R.; Gupta, R. (2021) Polyhydroxyalkanoate (PHA): Properties and Modifications, *Polymer*, 212, 123-161.

[24] Arkin, A.H.; Hazer, B.; Borcakli, M. (2000) Chlorination of Poly(3-hydroxy alkanoates) Containing Unsaturated Side Chains. *Macromolecules*, 33(9), 3219-3223.

[25] Philip, S.; Keshavarz, T.; Roy, I. (2007) Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 82(3), 233-247.

[26] Mohapatra, S.; Vishwakarma, K.; Joshi, N.; Maity, S.; Kumar, R.; Merugu, R.; Pattnaik, S.; Samantaray, D.D. (2021), *Environmental and Agricultural Microbiology*, 83-100.

[27] Bucci, D.Z.; Tavares, L.B.B.; Sell, I. (2005) PHB packaging for the storage of food products, *Polymer Testing*, 24(5), 564-571.

[28] Palmeiro-Sánchez, T.; O'Flaherty, V.; Lens, P.N.L. (2022) Polyhydroxyalkanoate bio-production and its rise as biomaterial of the future, *Journal of Biotechnology*, 348, 10-25.

[29] Guo, W.; Yang, K.; Qin, X.; Luo, R.; Wang, H.; Huang, R. (2022) Polyhydroxyalkanoates in tissue repair and regeneration, *Engineered Regeneration*, 3(1), 24-40.

[30] Mittal, V.; Akhtar, T.; Matsko, N. (2015) Mechanical, Thermal, Rheological and Morphological Properties of Binary and Ternary Blends of PLA, TPS and PCL, *Macromolecular Materials and Engineering*, 300(4).

[31] Pérez-Pacheco, E.; Canto-Pinto, J.C.; Moo-Huchin, V.M.; Estrada-Mota, I.A.; Estrada-León, R.J.; Chel-Guerrero, L. (2016) Thermoplastic Starch (TPS)-Cellulosic Fibers Composites: Mechanical Properties and Water Vapor Barrier, *Composites from Renewable and Sustainable Materials*, InTech, 83-105.

- [32] Diyana, Z.N.; Jumaidin, R.; Selamat, M.Z.; Ghazali, I.; Julmohammad, N.; Huda, N.; Ilyas, R.A. (2021) Physical Properties of Thermoplastic Starch Derived from Natural Resources and Its Blends: A Review, *Polymers*, 13(9), 1396.
- [33] Shanks, R.; Kong, I. (2012) Thermoplastic Starch, *Thermoplastic Elastomers*, InTech, 95-116.
- [34] Očelić Bulatović, V.; Govorčin Bajsić, E.; Kučić Grgić, D.; Jozinović, A. (2018) Toplinska svojstva biorazgradljivih mješavina PLA/TPS, *Kemija u industriji*, 67(13), 33-42.
- [35] https://glossary.periodni.com/preuzimanje_slike.php?name=skrob.png&source=%C5%A1krob (pristup: 28.5.2023.)
- [36] Mitrus, M. (2005) Glass transition temperature of thermoplastic starches, *International Agrophysics*, 19(3), 237-241.
- [37] Velázquez-Contreras, F.; Zamora-Ledezma, C.; López-González, I.; Meseguer-Olmo, L.; Núñez-Delicado, E.; Gabaldón, J.A. (2022) Cyclodextrins in Polymer-Based Active Food Packaging: A Fresh Look at Nontoxic, Biodegradable, and Sustainable Technology Trends, *Polymers*, 14(1), 104.
- [38] Tedeschi, A.M.; Di Caprio, F.; Piozzi, A.; Pagnanelli, F.; Francolini, I. (2022) Sustainable Bioactive Packaging Based on Thermoplastic Starch and Microalgae, *International Journal of Molecular Sciences*, 23, 178.
- [39] Bangar, S.P.; Whiteside, W.S.; Ashogbon, A.O.; Kumar, M. (2021) Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review, *Food Packaging and Shelf Life*, 30, 100-743.
- [40] Halley, P.; Dorgan, J. (2011) Next-generation biopolymers: Advanced functionality and improved sustainability, *MRS Bulletin*, 36, 687-691.
- [41] <https://itritoday.itri.org/080/content/focus2.html> (pristup 10.6.2023.)
- [42] Sreekumar, K.; Bindhu, B.; Veluraja, K. (2021) Perspectives of polylactic acid from structure to applications, *Polymers from Renewable Resources*, 12(1-2), 60-74.

- [43] <https://www.goodstartpackaging.com/guide-to-pla-poly-lactic-acid/> (pristup: 10.6.2023.)
- [44] Sodergard, A.; Stolt, M. (2002) Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Progress in Polymer Science*, 27, 1123-1163.
- [45] <https://bioplasticsnews.com/2019/07/02/all-you-need-to-know-about-pla/> (pristup: 10.6.2023.)
- [46] Martin, O.; Avérous, L. (2001) Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer*, 42(14), 6209–6219.
- [47] <https://www.brightcn.net/en/product/item-158.html> (pristup: 26.6.2023.)
- [48] <https://www.plasticbottlesupplier.com/news/pla.html> (pristup: 26.6.2023.)
- [49] <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-pla#Applications> (pristup: 26.6.2023.)
- [50] Vroman, I.; Tighzert, L. (2009) Biodegradable Polymers, *Materials*, 2(2), 307-344.
- [51] <https://www.xometry.com/resources/materials/what-is-pla/> (pristup: 1.9.2023.)
- [52] Govorčin Bajsić, E.; Zdraveva, E.; Mijović, B.; Holjevac Grgurić, T.; Tominac Trcin, M.; Zubin Ferri, T. (2019) Elektroispredeni polikaprolakton za kontrolirani prijenos lijekova, *Kemija u industriji*, 68(9-10), 375-380.
- [53] Woodruff, M.A.; Hutmacher, D.W. (2010) The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century, *Progress in Polymer Science*, 35(10), 1217-1256.
- [54] <https://hr.chinabiomaterial.com/info/what-is-pcl-59661923.html> (pristup: 1.9.2023.)
- [55] Hac, M. (2015) Toplinska svojstva polimera, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjeringa i tehnologije.
- [56] <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PCL.html> (pristup: 1.9.2023.)

- [57] McKeen, L. (2021) The effect of heat aging on the properties of sustainable polymers, *The Effect of Long Term Thermal Exposure on Plastics and Elastomers*, William Andrew Publishing, 313-332.
- [58] Yang, X.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Chen, J.; Wan, Q. (2021) The Application of Polycaprolactone in Three-Dimensional Printing Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Polymers*, 13, 2754.
- [59] <https://encyclopedia.pub/entry/19269> (pristup: 1.9.2023.)
- [60] Boia, R.; Dias, P.A.N.; Martins, J.M.; Galindo-Romero, C.; Aires, I.D.; Vidal-Sanz, M.; Agudo-Barriuso, M.; de Sousa, H.C.; Ambrósio, A.F.; Braga, M.E.M.; Santiago, A.R.; (2019) Porous poly(ϵ -caprolactone) implants: A novel strategy for efficient intraocular drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 316, 331-348.
- [61] Christen, MO., Vercesi, F. (2020) Polycaprolactone: How a Well-Known and Futuristic Polymer Has Become an Innovative Collagen-Stimulator in Esthetics, *Clinical, Cosmetic and Investigational Dermatology*, 13, 31-48.
- [62] <https://www.france-health.com/en/ellanse-sinclair/9376-pack-mix-ellanse-ellanse-sellanse-m-aqtis-medical.html> (pristup: 1.9.2023.)
- [63] https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Polimerne_mjesavine%5B1%5D.pdf (pristup: 1.9.2023.)
- [64] Subramanian, M.N. (2017) *Polymers, Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 7-57.
- [65] Parameswaranpillai, J.; Thomas, S.; Grohens, Y. (2014) *Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities*, In: *Characterization of Polymer Blends*, Wiley, 1-6.
- [66] Nyamweya, N.N. (2021) Applications of polymer blends in drug delivery, *Future Journal of Pharmaceutical Sciences*, 7, 18.
- [67] Guo-Qiang, C.; Rong-Cong, L. (2009) *Polyhydroxyalkanoate Blends and Composites*, *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*, John Wiley & Sons, Ltd, 191-207.

- [68] Chee, M.J.K.; Ismail, J.; Kummerlöwe, C.; Kammer, H.W. (2002) Study on miscibility of PEO and PCL in blends with PHB by solution viscometry, *Polymer*, 43(4), 1235-1239.
- [69] Raza, Z.A.; Riaz, S.; Banat, I.M. (2018) Polyhydroxyalkanoates: Properties and chemical modification approaches for their functionalization, *Biotechnol Progress*, 34, 29-41.
- [70] Mađerić, S. (2016) FT-IR analiza polimernih materijala, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet.
- [71] <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%2034%20Spektroskopske%20metode.pdf> (pristup: 1.9.2023.)
- [72] <https://www.laboratuar.com/hr/testler/kimyasal-testler/ftir-spektroskopiji-analizleri/> (pristup:1.9.2023.)
- [73] Ismail, A.; van de Voort, F.; Sedman, J. (1997) *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Principles and Applications, Instrumental Methods in Food Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd, 93-139.
- [74] Jednačak, T.; Novak, P. (2013) Procesne analitičke tehnike temeljene na vibracijskoj spektroskopiji in-line i primjena u industriji, *Kemija u industriji*, 62(3-4), 71-80.
- [75] <https://www.thermofisher.com/hr/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-techniques-attenuated-total-reflection-atr.html> (pristup: 1.9.2023.)
- [76] Grgić, A. (2019) Procesne analitičke tehnike, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet.
- [77] Šuman, M. (2015), Toplinske analize polimernih materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [78] Turković, A. (2018) Priprava nanokompozita iz praha i taline, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.

- [79] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/3.predavanje-web.pdf
(pristup: 1.9.2023.)
- [80] Lovrinov, T. (2015) Priprava i karakterizacija PLA kompozita s kalcij karbonatnim punilima, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [81] Katušić, V. (2019) Hidrofobizacija površine polimera, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [82] <http://www.ramehart.com/contactangle.htm> (pristup: 1.9.2023.)
- [83] <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/contact-angle>
(pristup: 1.9.2023.)
- [84] Wu, S. (1973) Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion, *The Journal of Adhesion*, 5(1), 39-55.
- [85] van Oss, C.J.; Chaudhury, M.K.; Good, R.J. (1987) Monopolar surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 28, 35-64.
- [86] Madison, L.L.; Huisman, G.W. (1999) Metabolic engineering of poly-beta-hydroxyalkanoate from DNA to plastic, *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 63, 21–53.
- [87] Chieng, B. W.; Ibrahim, N.; Yunus, W.; Hussein, M. (2013) Effects of Graphene Nanoplatelets on Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) Polymer Nanocomposites, *Polymers*, 6, 93-104.
- [88] Benkaddour, A.; Jradi, K.; Robert, S.; Daneault, C. (2013) Grafting of Polycaprolactone on Oxidized Nanocelluloses by Click Chemistry, *Journal of Nanomaterials*, 3, 141-157.
- [89] Lorini, L.; Martinelli, A.; Pavan, P.; Majone, M.; Valentino, F. (2021) Downstream processing and characterization of polyhydroxyalkanoates (PHAs) produced by mixed microbial culture (MMC) and organic urban waste as substrate, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11, 693-703.
- [90] Mendes, J.; Takehara Paschoalin, R.; Carmona, V.; Neto, A.; Pinheiro, A.; Marconcini, J.M.; Mattoso, L.H.C.; Medeiros, E.; Oliveira, J. (2015)

Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion, *Carbohydrate Polymers*, 137, 452-458.

[91] Aru, A.; Yogalaksha, P.; Furhanashereen, M.; Ponnusami, V. (2022) Statistical optimization and enhanced synthesis of polyhydroxyalkanoates from *Ceiba pendantra* oil as novel non-edible feedstock, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12, 2071-2080.

[92] Ito, Y.; Nishida, M.; Nishida, M.; Shinzawa, H. (2016) Change in Fracture Behavior of PHA/PCL Blends due to Additives, *The Proceedings of the Materials and Mechanics Conference*, 2016, 14-20.

[93] Lučić Blagojević, S.; Zeljko, M.; Pustak, A. (2017) Utjecaj modifikacije višestjenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana: I. Morfologija i toplinska svojstva, *Kemija u industriji*, 66(3-4), 119-218.

[94] Sedlacek, P.; Pernicová, I.; Novackova, I.; Kouřilová, X.; Kalina, M.; Kovalcik, A., Obruca, S. (2020) Introducing the Newly Isolated Bacterium *Aneurinibacillus* sp. H1 as an Auspicious Thermophilic Producer of Various Polyhydroxyalkanoates (PHA) Copolymers, *Material Study on the Produced Copolymers*, *Polymers*, 12(6), 1298.

[95] Szuman, K.; Krucińska, I.; Boguń, M.; Draczyński, Z. (2016) PLA/PHA-Biodegradable Blends for Pneumothermic Fabrication of Nonwovens, *Autex Research Journal*, 16, 119-127.

[96] Fukushima, K.; Tabuani, D.; Abbate, C.; Arena, M.; Rizzarelli, P. (2011) Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica, *European Polymer Journal*, 47(2), 139-152.

[97] Udayakumar, G.P.; Muthusamy, S.; Selvaganesh, B.; Sivarajasekar, N.; Rambabu, K.; Sivamani, S.; Sivakumar, N.; Maran, J.P.; Hosseini-Bandegharai, A. (2021) Ecofriendly Biopolymers and Composites: Preparation and Their Applications in Water Treatment, *Biotechnology Advances*, 52, 107-115.

- [98] <https://www.semanticscholar.org/paper/%E2%80%9CImproving-the-impact-strength-of-PLA-and-its-with-Ecker-Burzic/88fe7b637feef2c5b8079ec20e70> (pristup: 1.9.2023.)
- [99] Mršić, I. (2015) Priprava i karakterizacija PLA kompozita, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [100] Rusu, M.; Ursu, M.; Rusu, D. (2006) Poly(vinyl chloride) and Poly(ϵ -caprolactone) Blends for Medical Use, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 19, 173-190.
- [101] Zytner, P.; Wu, F.; Misra, M.; Mohanty, A.K. (2020) Toughening of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends by In Situ Reactive Compatibilization, *ACS Omega*, 5(25), 14900-14910.
- [102] Stasi, E.; Giuri, A.; Ferrari, F.; Armenise, V.; Colella, S.; Listorti, A.; Rizzo, A.; Ferraris, E.; Esposito Corcione, C. (2020) Biodegradable Carbon-based Ashes/Maize Starch Composite Films for Agricultural Applications, *Polymers*, 12(2), 524-540.