

Binarne zelene mješavine kukuruznog termoplastičnog škroba s poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat)-om

Barišić, Mihael

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:624187>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mihael Barišić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Mihael Barišić

BINARNE ZELENE MJEŠAVINE KUKURUZN
TERMOPLASTIČNOG ŠKROBA S POLI(3-HIDROKSIBUTIRAT-
KO-3-HIDROKSIVALERAT)-OM

DIPLOMSKI RAD

Mentorica: Izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Doc. dr. sc. Andrej Vidak

Zagreb, lipanj 2024.

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

Kandidat **Mihael Barišić**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 25. lipnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

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

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

Diplomski ispit održat će se dana: 28. lipnja 2024.

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Vesni Ocelić Bulatović na stručnom vodstvu prilikom izrade diplomskog rada. Želim se zahvaliti na pristupačnosti, strpljenju, izdvojenom vremenu te svakom komentaru, savjetu i usmjeravanju koje mi je pomoglo da napišem diplomski rad.

Veliko hvala i tehničkoj suradnici Marini Krejča Curkovečki na pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela diplomskog rada.

Iznimno hvala mojoj obitelji na neizmjerne podršci tijekom cijelog fakultetskog obrazovanja.

Veliko hvala mojim prijateljima s kojima sam dijelio najljepše trenutke studentskog života.

Hvala svim profesorima i profesoricama s kojima sam se susreo tijekom studiranja na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.

SAŽETAK

Stalni porast sintetske plastike u okolišu stvara hitnu potrebu za novim, biorazgradljivim materijalima. Polihidroksialkanoati (PHA) su se nedavno istaknuli kao obećavajući kandidati, posebno poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV). PHBV je biorazgradljivi polimer s dobrim mehaničkim svojstvima i velikim potencijalom za zamjenu tradicionalne plastike iz fosilnih goriva. Međutim, njegova visoka tržišna cijena ograničava širu primjenu. Ovaj rad se fokusira na pripremu biomaterijala na bazi PHBV-a i termoplastičnog škroba (TPS). TPS je pripremljen metodom lijevanja uz korištenje glicerola kao plastifikatora. Mješavine TPS-a i PHBV-a pripremljene su u Brabender gnjetilici, a potom su analizirana njihova, morfološka, toplinska, mehanička i barijerna svojstva. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) korištena je za određivanje faznih prijelaza, dok je termogravimetrijska analiza (TGA) provedena radi uvida u toplinsku stabilnost materijala. Osnovna mehanička svojstva, prekidno naprezanje i prekidno istezanje, ispitana su na mehaničkoj kidalici. Uvid u morfologiju proveden je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), dok je propusnost vodene pare određena Herfeldovom metodom..

DSC analiza ukazuje na djelomičnu mješljivost TPS/PHBV polimernih mješavina, što je vidljivo iz pomaka temperature staklišta pojedine komponente. TGA analizom potvrđeno je da se sve TPS/PHBV polimerne mješavine razgrađuju u dva stupnja: prvi stupanj odnosi se na razgradnju toplinski manje stabilnog PHBV-a, dok drugi stupanj obuhvaća razgradnju toplinski stabilnijeg TPS-a. Mehanička ispitivanja pokazala su da se vrijednosti prekidne čvrstoće TPS/PHBV polimernih mješavina nalaze između vrijednosti čistih komponenti TPS-a i PHBV-a. Vrijednosti propusnosti vodene pare TPS/PHBV polimernih mješavina također su smještene između vrijednosti propusnosti vodene pare izmjerenih za čiste komponente. SEM analizom dodatno je potvrđena djelomična mješljivost TPS/PHBV polimernih mješavina.

ABSTRACT

Binary green blends of thermoplastic corn starch with poly(3-hydroxybutirate-co-3-hydroxyvalerate)

The continuous increase of synthetic plastics in the environment creates an urgent need for new, biodegradable materials. Polyhydroxyalkanoates (PHA) have recently emerged as promising candidates, especially poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV). PHBV is a biodegradable polymer with good mechanical properties and great potential to replace traditional fossil fuel-based plastics. However, its high market price limits its wider application. This work focuses on the preparation of biomaterials based on PHBV and thermoplastic starch (TPS). TPS was prepared using the casting method with glycerol as a plasticizer. TPS and PHBV blends were prepared in a Brabender kneader, and their morphological, thermal, mechanical, and barrier properties were analyzed. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to determine phase transitions, while thermogravimetric analysis (TGA) was conducted to gain insight into the thermal stability of the materials. Basic mechanical properties, tensile strength, and elongation at break were tested using a mechanical testing machine. Morphology was examined using a scanning electron microscope (SEM), and water vapor permeability was determined using the Herfeld method.

DSC analysis indicates partial miscibility of TPS/PHBV polymer blends, as evidenced by the shift in the glass transition temperature of each component. TGA analysis confirmed that all TPS/PHBV polymer blends decompose in two stages: the first stage corresponds to the decomposition of the thermally less stable PHBV, while the second stage involves the decomposition of the thermally more stable TPS. Mechanical tests showed that the tensile strength values of TPS/PHBV polymer blends fall between those of the pure components TPS and PHBV. The water vapor permeability values of TPS/PHBV polymer blends also fall between the water vapor permeability values measured for the pure components. SEM analysis further confirmed the partial miscibility of TPS/PHBV polymer blends.

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1 Kružno gospodarstvo..... | 2 |
| 2.2 Polihidroksialkanoati..... | 4 |
| 2.3 Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) | 5 |
| 2.4 Termoplastični škrob..... | 7 |
| 2.5 Tehnike karakterizacije | 8 |
| 2.5.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) | 8 |
| 2.5.2 Termogravimetrijska analiza (TGA) | 10 |
| 2.5.3. Rastezna ispitivanja..... | 11 |
| 2.5.4. Propusnost vodene pare (PVP)..... | 12 |
| 2.5.5. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)..... | 14 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 16 |
| 3.1. Materijali | 16 |
| 3.2. Priprema uzoraka..... | 16 |
| 3.2.1. Priprema termoplastičnog škroba | 16 |
| 3.2.2. Priprema TPS/PHBV mješavina..... | 18 |
| 3.3. Karakterizacija materijala..... | 21 |
| 3.3.1. DSC analiza..... | 21 |
| 3.3.2. TGA analiza | 21 |
| 3.3.3. Rastezno ispitivanje..... | 22 |
| 3.3.4. Propusnost vodene pare (PVP)..... | 23 |
| 3.3.5. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)..... | 24 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 26 |
| 4.1. Rezultati DSC analize | 26 |
| 4.2. Rezultati TGA analize | 28 |
| 4.3. Rezultati rastezних ispitivanja..... | 30 |
| 4.4. Rezultati propusnosti vodene pare (PVP)..... | 32 |
| 4.5. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije (SEM) | 34 |
| 5. ZAKLJUČAK | 38 |
| 6. LITERATURA..... | 39 |
| ŽIVOTOPIS | 43 |

1. UVOD

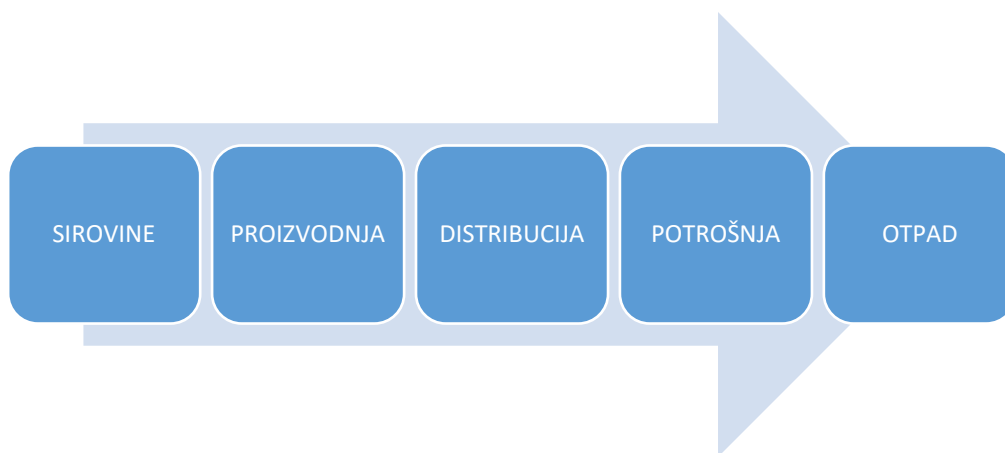
Rastući problem prekomjernog nagomilavanja plastičnog otpada postaje sve izraženiji posvuda u svijetu. Plastični proizvodi, obzirom na svoja dobra svojstva i raznovrsnost primjene, postali su neizostavna komponenta svakodnevnog života. Međutim, upravo plastika predstavlja ogromni problem za očuvanje okoliša i održavanje planeta Zemlje onakvim kakvim bismo ga željeli ostaviti nadolazećim generacijama. Brojna istraživanja usmjerena su na razvijanje koncepta smanjenja svakodnevne uporabe sintetske plastike i slijedno količine plastičnog otpada. Također, brojni znanstvenici bave se pitanjem razvoja novih materijala koji potencijalno mogu zamijeniti sintetsku plastiku u svakodnevnoj uporabi. Pozdravljena strategija Europske komisije zabranila je korištenje plastičnih predmeta za jednokratnu upotrebu, poput pribora za jelo i slamki za piće, koja nastoji smanjiti gomilanje otpada i vodi k održivom razvoju. Također, važno je pobuditi svijest među ljudima i potaknuti ih na recikliranje, jer ljudski faktor snažno utječe na ekosustav i zahtijeva hitnu reakciju.

Upravo je, u ovom radu fokus stavljen na razvoj održivih, zelenih biorazgradljivih mješavina na bazi kukuruznog termoplastičnog škroba (TPS) i poli(3-hidroksibutirata-ko-3-hidroksivalerata) (PHBV). TPS dobiven je metodom lijevanja uz glicerol kao plastifikator. Ispitana su toplinska i mehanička svojstva polimernih mješavina s različitim udjelima poli(3-hidroksibutirata-ko-3-hidroksivalerata) (PHBV-a) i termoplastičnog škroba (TPS-a). Pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) provedena je morfološka analiza čistih komponenti TPS-a i PHBV-a te svih TPS/PHBV polimernih mješavina. Toplinska svojstva pripremljenih mješavina ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom. Uvid u mehanička svojstva materijala, prekidnu čvrstoću, prekidno istezanje, modul elastičnosti i rad loma dobiven je ispitivanjem na mehaničkoj kidalici te analizom krivulja naprezanje/istezanje. Propusnost vodene pare ispitana je Herfeldovom metodom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Kružno gospodarstvo

Kružno gospodarstvo predstavlja model proizvodnje i potrošnje koji uključuje dijeljenje, posudbu, ponovno korištenje, popravljanje, obnavljanje i reciklažu postojećih proizvoda i materijala što je dulje moguće. [1] Ovim načinom produljuje se životni vijek proizvoda i istovremeno smanjuje količina otpada. Ako kružno gospodarstvo usporedimo sa linearnim modelom gospodarstva (slika 1), u linearnom modelu se proizvodi bacaju odmah nakon korištenja, što zahtjeva velike količine jeftinih materijala i energije. [2]



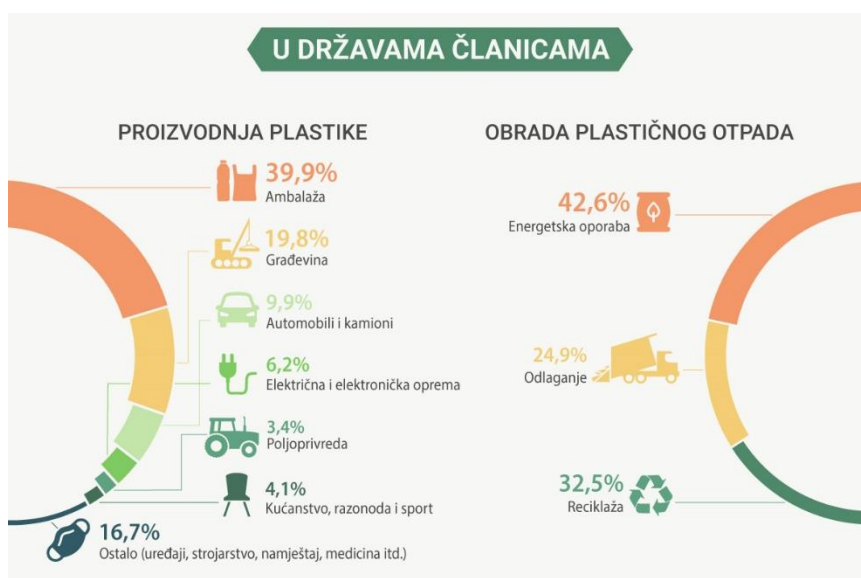
Slika 1. Shema linearnog gospodarstva

Možemo zaključiti kako kružno gospodarstvo može pomoći pri rješavanju dva vrlo bitna problema, a to su ograničenost resursa i klimatske promjene. Kružno gospodarstvo (slika 2) je revolucionarni pristup cjelokupnim gospodarskim procesima, ne samo na području razvoja održivog gospodarstva i ekonomije te iskorištavanju resursa, nego i dugoročno socijalno odgovornijeg i društveno uravnoteženijeg pristupa gospodarstvu.



Slika 2. Model kružnog gospodarstva [1]

Znamo da plastika ima široku upotrebu u svim sektorima života. Slika 3 pokazuje da proizvodnja plastične ambalaže zauzima gotovo 40% proizvedene plastike u državama članicama Europske unije (slika 3). Od ukupne količine proizvedene plastike, približno 43% plastike se energetske oporabi, a približno 33% reciklira. Iz ovih podataka je vidljivo kako se prevelike količine plastike generiraju, a premali udio plastičnog otpada se energetske oporabljuje i reciklira. Stoga je neizbježno zagovaranje modela kružnog gospodarstva.

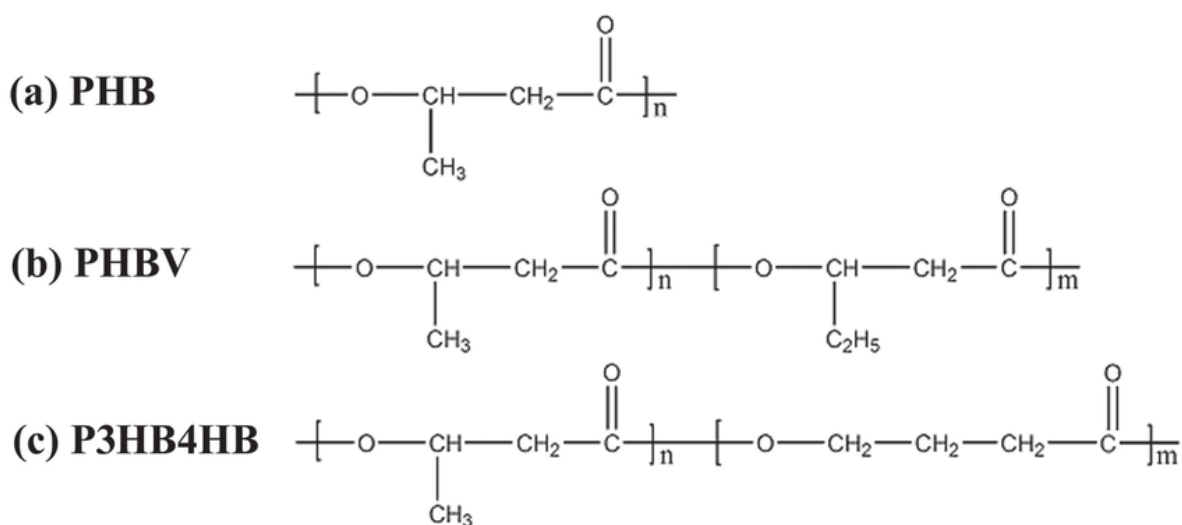


Slika 3. Proizvodnja plastike u Europi [3]

Plastika koju svakodnevno koristimo vrlo često se dobiva iz fosilnih goriva i teško je razgradljiva u prirodi. To je isto jedan od razloga zašto je potrebno pronaći „zelene“ alternative, kako bismo adekvatno mogli zamijeniti sintetsku plastiku. Primarni cilj kružnog gospodarstva je povećanje energetske učinkovitosti, a prelaskom na kružno gospodarstvo postojeća radna mjesta se zadržavaju te se otvaraju nova, „zelena“ radna mjesta. [4]

2.2 Polihidroksialkanoati

Mnoge bakterije intercelularno akumuliraju polihidroksialkanoate, koji im služe kao komponenta za skladištenje ugljika i energije. Polihidroksialkanoati se najčešće dijele u dvije skupine, ovisno o broju ugljikovih atoma po monomeru. Kratkolančani polihidroksialkanoati imaju monomere sa 3-5 ugljikovih atoma, dok srednjelančani polihidroksialkanoati imaju 6-14 ugljikovih atoma po monomeru. [5] U literaturi je moguće pronaći i treću skupinu. U ovoj skupini polihidroksialkanoata smješteni su dugolančani polihidroksialkanoati čiji monomeri imaju više od 14 ugljikovih atoma. [6] Polihidroksialkanoati su poliesteri velikih molekulskih masa te se mogu izolirati ekstrakcijom s otapalima i taloženjem u neotapalima. [7] Polihidroksialkanoate karakterizira biorazgradljivost i biokompatibilnost. To su razlozi zbog kojih su polihidroksialkanoati područje značajnog interesa u novije vrijeme. [8] Ovisno o mikroorganizmima i uvjetima u kojima se nalaze, mogu se formirati homopoliesteri i kopoliesteri sa različitim hidroksialkanoatnim kiselinama. Najčešći i najistaknutiji polihidroksialkanoati su poli-3-hidroksibutirat (PHB), poli-3-hidroksibutirat-co-4-hidroksibutirat (P(3-HB-co-4HB)), poli-3-hidroksibutirat-ko-valerat (PHBV) te polihidroksibutirat-co-heksanoat (PHBH).[5] Strukture glavnih predstavnika spojeva iz skupine polihidroksialkanoata prikazane su na slici 4.

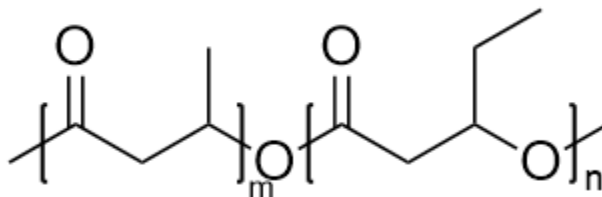


Slika 4. Struktura a) PHB-a , b) PHBV-a i c) P(3-HB-co-4HB) [9]

U ovom radu naglasak je stavljen na PHBV. U posljednjih nekoliko godina okarakteriziran je kao materijal koji bi u budućnosti mogao imati bitnu ulogu. PHBV je biorazgradljiv i samim time privlači pozornost. Potrebno je provesti još mnogo istraživanja kako bi se dokazao potpuni potencijal ovog materijala, ali potencijal je velik.

2.3 Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat)

PHBV ili punim imenom poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) je biopolimer koji se može dobiti iz mikroorganizama. PHBV služi bakterijama kao ugljik i rezervna energija.[8] To je polimer sa izvrsnom biokompatibilnošću i biorazgradljivošću. Upravo zbog tih karakteristika smatra se izvrsnim kandidatom kao zamjena za polimere dobivene iz fosilnih izvora. Uz navedene prednosti, za PHBV su karakteristična i značajna hidrofobnost te ograničena električna svojstva. [10] Ovi nedostaci ograničavaju širu upotrebu PHBV-a. [10] Ime PHBV-a potječe od jedinica 3-hidroksivalerata koje se dodaju na polimerni lanac PHB-a. PHBV je alifatski polimer, čija je struktura prikazana na slici 5.



Slika 5. Alifatska struktura PHBV-a

3-hidroksibutirat (3HB) i 3-hidroksivalerat (3HV) su monomeri povezani esterskim vezama, pri čemu okosnicu polimernog lanca čine atomi ugljika i kisika. Karakteristike PHBV-a znatno ovise o udjelu monomernih jedinica u polimernom lancu. 3-hidroksibutirat (3HB) daje primjerice krutost polimernom lancu, dok 3-hidroksivalerat (3HV) osigurava fleksibilnost polimernog lanca. [11] Za PHBV je karakterističan visok stupanj kristalnosti, isto tako, otporan je na ultraljubičasto zračenje. Istraživanja su pokazala kako je PHBV otporan i na alkohol u određenim količinama, te na masti i ulja. Temperatura taljenja krutog PHBV-a je niža od temperature taljenja PHB-a. PHBV se može otopiti u otapalima koje u svojoj strukturi sadrže klor. Neka istraživanja pokazuju kako bi se PHBV mogao koristiti i kao ambalaža za prehrambene proizvode. Ovakva hipoteza zasniva se na temelju odličnih barijernih svojstava PHBV-a prema kisiku te izrazitoj kemijskoj inertnosti; dva svojstva koja su vrlo bitna kod ambalaže za prehrambene proizvode. [10] U tablici 1 navedena su usporedna svojstva PHB-a i PHBV-a.

Tablica 1. Usporedba svojstava PHB-a i PHBV-a

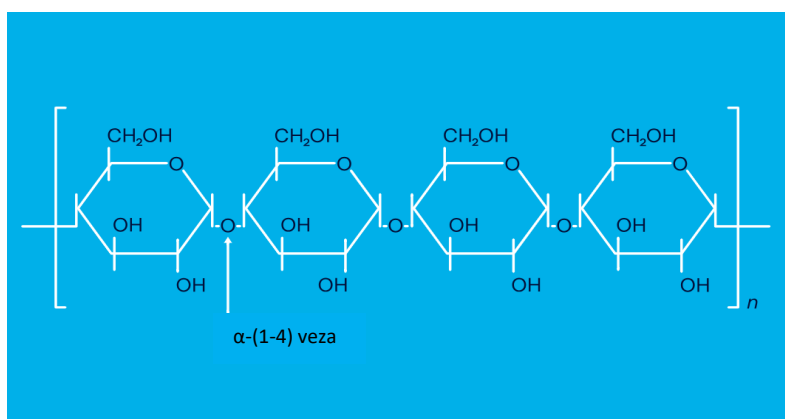
| Svojstvo | PHB | PHBV |
|---------------------------------------|-----------|------|
| Gustoća (g/cm ³) | 1,25 | 1,25 |
| Modul elastičnosti (GPa) | 0,93 | 2,38 |
| Istezanje (%) | 5,2 – 8,4 | 1,4 |
| Temperatura staklastog prijelaza (°C) | -10 | -1 |

Na fizikalna i mehanička svojstva PHBV-a znatno utječe udio komponente valerata (3-hidroksivalerata)(3HV) u kopolimeru. Primjerice, porastom udjela 3-hidroksivalerata (3HV) povećava se i brzina razgradnje PHBV-a. Razlog tome je što kristalnost PHBV-a opada s povećanjem udjela 3-hidroksivalerata (3HV). Isti slučaj je i sa temperaturom taljenja PHBV-a. Porastom udjela 3-hidroksivalerata u PHBV-u, smanjuje se njegova temperatura taljenja. Upravo zbog utjecaja udjela 3-hidroksivalerata (3HV) na svojstva PHBV-a, potrebno je pažljivo odabrati koliki udio 3-hidroksivalerata želimo u našem polimeru, kako bismo otprilike znali kakva svojstva možemo očekivati. Bitno je napomenuti kako je cijena PHBV-a još uvijek jedna od glavnih prepreka njegovoj široj upotrebi. [10]

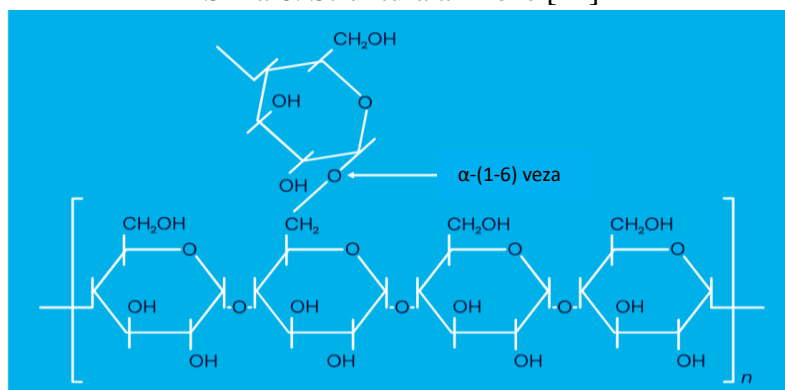
Primarni izvor za proizvodnju PHBV-a je bakterijska fermentacija. Ovaj proces sastoji se od dva manja procesa; fermentacije i ekstrakcije. Proces fermentacije je tzv. usko grlo procesa, u njemu se mikroorganizmi stavljaju u reaktore sa butirnom kiselinom ili fruktozom, a zatim se raspoloživi šećer metabolizira i PHB skladišti kao izvor energije u unutarnjim stanicama. Drugi proces je ekstrakcija, dakle, polimer koji je uskladišten u mikroorganizmu se mora izdvojiti i očistiti otapalima kako bi se dosegno gotovi proizvod. Razlika u proizvodnji PHB-a i PHBV-a je u korištenju propionske kiseline zajedno s glukozom kao izvorom ugljika. *Haloferax mediterranei* i *Halomonas campisalis* su vrste koje su generirale PHBV bez upotrebe ikakvih dodatnih supstrata. Gram-pozitivne bakterije poput *Nocardia*, *Rhodococcus*, *Bacillus* i *Corynebacterium* isto generiraju PHBV. [11]

2.4 Termoplastični škrob

Škrob je biorazgradljivi polimer (polisaharid) koji se sastoji od lanaca molekula glukoze. Ti lanci mogu biti linearni i tvoriti strukturu amiloze (slika 6) ili razgranati i tvoriti strukturu amilopektina (slika 7).



Slika 6. Struktura amiloze [12]

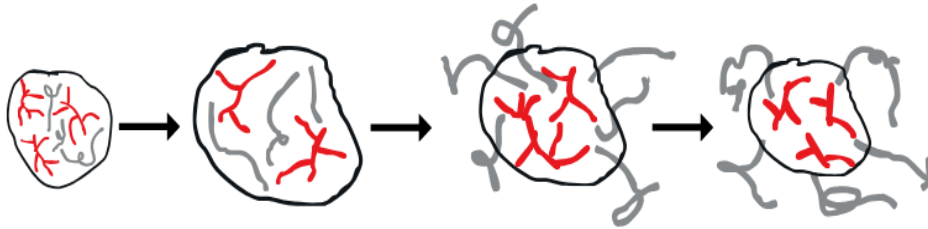


Slika 7. Struktura amilopektina [12]

Škrob je polisaharid koji se nalazi u žitaricama, gomoljima i mahunarkama. Obnovljiva je i široko dostupna sirovina za razne industrijske primjene. Temperatura taljenja prirodnog škroba je između 220 i 240°C, a temperatura razgradnje približno 220°C. Prirodni škrob kao takav nije pretjerano koristan, točnije, ne može se oblikovati ili zamiješati uobičajenim postupcima prerade polimernih materijala. Prirodni škrob je potrebno modificirati kako bi postao upotrebljiv.[13] Najčešći postupak modifikacije škroba je plastifikacija. Plastifikacija se provodi pomoću plastifikatora, npr. sorbitola, glicerola i vode te se time dobije termoplastični škrob (TPS).[14]

Plastifikacija škroba, odnosno prevođenje kristalne u amorfnu strukturu, provodi se u velikim količinama vode, ili plastifikatora, na temperaturi nižoj od 100°C. Mehanizam plastifikacije škroba prikazan je na slici 8. Granule škroba građene su od amiloze i amilopektina. Dodatkom vode narušava se kristalna struktura škroba, plastifikator prodire u granule škroba i prekida

vodikove veze između molekula škroba, smanjujući kristalnost škroba i olakšava pomicanje molekula. Plastifikator uzrokuje bubrenje granula škroba uz dovođenje topline i uz suvišak vode. Kako plastifikator prodire u granule, one upijaju plastifikator i povećavaju volumen, što rezultira bubrenjem. [15] Tijekom plastifikacije dolazi do značajnog gubitka kristalne strukture škroba. Kristalna područja postaju amorfna zbog disruptivnog djelovanja plastifikatora, što škrob čini fleksibilnijim i lakše oblikovanim. [16] Na taj način je škrob plastificiran, odnosno, struktura mu je promijenjena iz kristalne u amorfnu. [17]



Slika 8. Mehanizam plastifikacije škroba

Škrob se može preraditi ako mu se doda plastifikator (npr. voda). Ako želimo preraditi škrob bez plastifikatora na ekstruderu, dobit ćemo lomljivu pjenu. Zbog hidrofilnog karaktera škroba, materijali koji u sebi sadrže škrob podložni su promjenama tijekom i nakon procesa ekstrudiranja, uslijed promjene udjela vode. Kada se škrob miješa sa hidrofobnim polimerima, dobiju se formulacije koje su pogodne za injekcijsko prešanje i izradu filmova. [15]

2.5 Tehnike karakterizacije

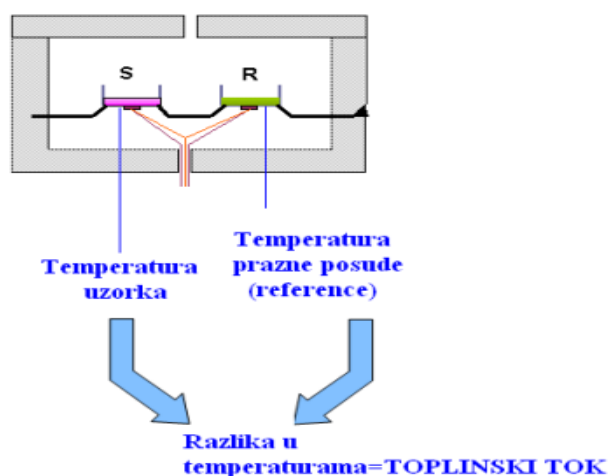
2.5.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

DSC je eksperimentalna tehnika kojom se ispituju toplinska svojstva materijala s obzirom na temperaturu. Analizirani uzorak se zagrijava ili hladi na kontrolirani način, u struji dušika (najčešće) ili struji kisika, ako je riječ o termooksidativnoj razgradnji materijala. Kod DSC-a se mjeri toplinski tok povezan sa strukturom i strukturnim promjenama materijala. Toplinski tok je funkcija vremena i temperature. Postoje tri vrste DSC instrumenata. Prva vrsta DSC instrumenta je ona s mogućnošću kompenzacije snage (slika 9). Kod ovog tipa instrumenta mjeri se razlika u snazi koja je potrebna za održavanje uzorka i reference na istoj temperaturi pri kontroliranom temperaturnom programu. Obje ćelije zagrijavaju se odvojeno prema zadanom temperaturnom programu te se njihove temperature mjere odvojenim sensorima. [18]



Slika 9. DSC s mogućnošću kompenzacije snage [18]

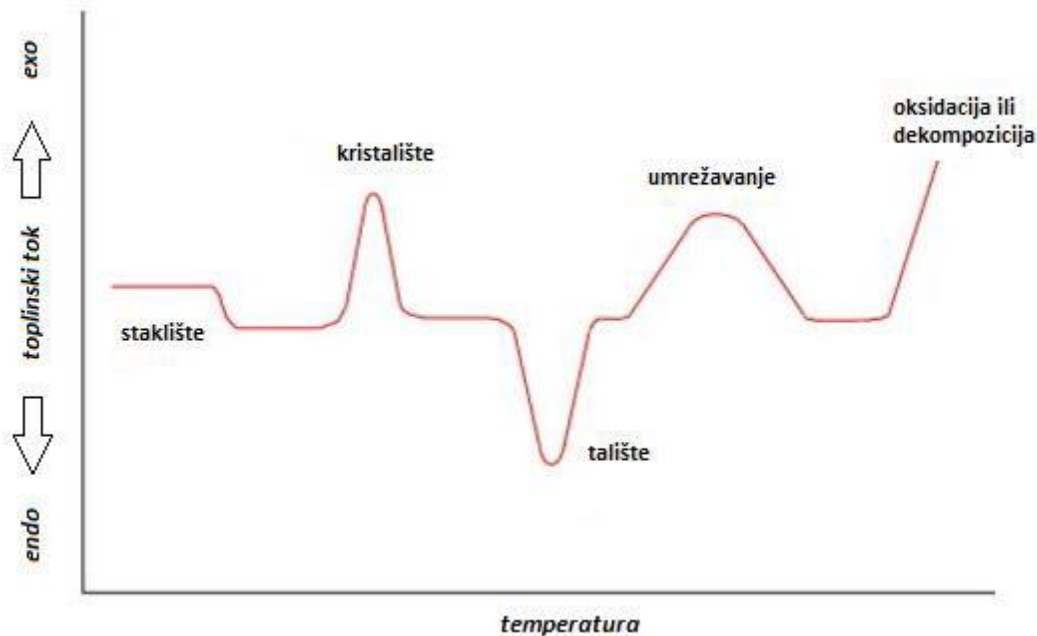
Druga vrsta je DSC instrument s toplinskim tokom (slika 10). Ovaj instrument ima jedan grijač kojim se povisuje temperatura obje ćelije. Male razlike temperature nastale zbog egzotermnih ili endotermnih utjecaja u ispitivanom uzorku bilježe se u funkciji temperature. [18]



Slika 10. DSC s toplinskim tokom [18]

Posljednja vrsta DSC-a je modulacijski. U odnosu na standardnu DSC tehniku, primjenjuje se sinusoidalna brzina zagrijavanja umjesto uobičajenog linearnog temperaturnog programa, s ciljem dobivanja informacija o toplinskim svojstvima materijala. Signal s DSC aparata odjeljuje se u dvije komponente, jedna komponenta je tzv. „povratna“, u fazi s primijenjenom sinusnom pobudom, dok je druga „nepovratna“, izvan faze. Ukupni toplinski tok je zbroj dvaju tokova. Temperaturni program kod MDSC-a karakteriziraju brzina zagrijavanja, period modulacije i

temperaturna amplituda modulacije. [18] DSC termogram (slika 11), kao rezultat DSC analize omogućuje identifikaciju i karakterizaciju različitih toplinskih prijelaza u materijalu, poput temperature taljenja, temperature kristalizacije i temperature staklastog prijelaza. Isto tako, mogu se odrediti i stupanj kristalnosti te kinetika termooksidativne razgradnje. [19]

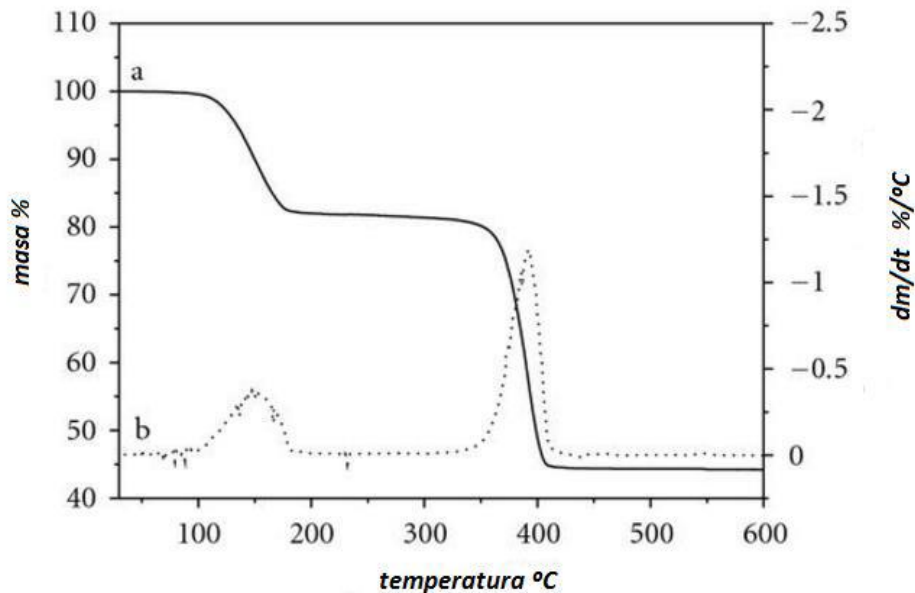


Slika 11. DSC termogram [19]

2.5.2 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je tehnika koja mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Mjerenje može biti izotermno, kada se mjeri promjena mase u ovisnosti o vremenu pri određenoj temperaturi ili se može provoditi u ovisnosti o temperaturi uz određenu brzinu zagrijavanja. Instrument na kojemu se provodi mjerenje se zove termogravimetrijski analizator. Instrument se sastoji od vrlo precizne vage na koju se stavlja platinska posudica s uzorkom, posudica se zatim stavlja u poseban grijač s termoparom koji precizno mjeri temperaturu uzorka, a sustav je povezan s računalom koje bilježi sve podatke. [19] Kao rezultat mjerenja se dobiva krivulja gubitka mase u ovisnosti o temperaturi koju je potrebno derivirati, jer se iz derivirane krivulje lakše uočava promjena mase u ovisnosti o temperaturi. Metoda termogravimetrijske analize koristi se za proučavanje toplinske stabilnosti polimera, za proučavanje gubitka komponenti polimernog sustava i za predviđanje vremena upotrebe polimernog materijala. Rezultati neizotermne termogravimetrijske analize su termogravimetrijska (TG) krivulja i derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG

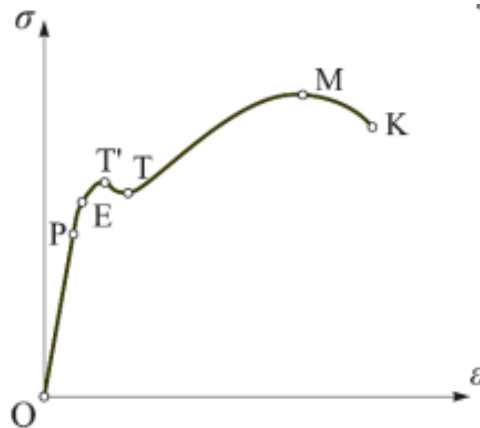
krivulja (slika 12, krivulja a) predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi, a DTG krivulja (slika 12, krivulja b) predstavlja brzinu promjene mase uzorka s temperaturom. Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji u obliku jednog ili više pikova. [19]



Slika 12. TGA termogram [19]

2.5.3. Rastezna ispitivanja

Ponašanje materijala pod djelovanjem vanjskog napreznja ispituje se rasteznim ispitivanjima. Ovakva ispitivanja provode se na uređaju koji se zove kidalica. Kako bi se odredila mehanička svojstva pojedinog materijala potrebno je provesti statički vlačni test. Za ovaj test potrebno je pripremiti ispitni uzorak (epruvetu) definiranih dimenzija (uglavnom 100 x 100 x 1 mm). Kada se ispitni uzorak postavi između čeljusti kidalice, potrebno je definirati i konstantnu brzinu rastezanja. Ovim testom mjeri se promjena duljine ispitnog uzorka u ovisnosti o primijenjenoj sili. Rezultat statičnog vlačnog testa je dijagram napreznje (σ) – istežanje (ϵ) (slika 13). [20]

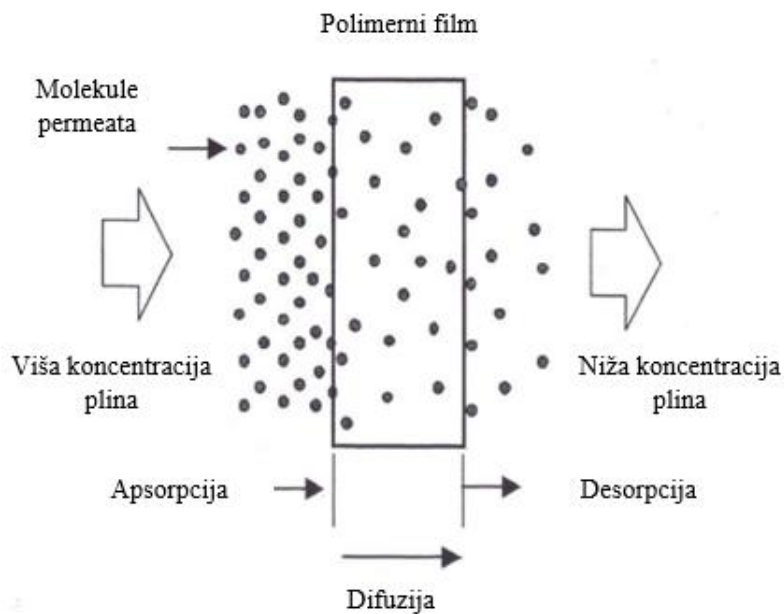


Slika 13. Primjer dijagrama naprežanje (σ) – istezanje (ε) [20]

Iz ovog dijagrama dobivamo uvid u mehanička svojstva ispitnog uzorka. Na temelju krivulje može se odrediti čvrstoća, čvrstoća u točki popuštanja, prekidna čvrstoća, prekidno istezanje, Youngov modul ili modul elastičnosti te žilavost ispitnog uzorka. Na dijagramu možemo vidjeti kako postoji linearna veza između naprežanja i deformacije (do točke P), dok je pri većim iznosima naprežanja od toga veza naprežanja i deformacije nelinearna (od P do K). Naprežanje u točki P naziva se granica proporcionalnosti. Do točke P na grafu (slika 13) vrijedi Hookeov zakon. Točka E označava granicu elastičnosti, do ove vrijednosti se ispitna epruveta nakon rasterećenja vraća u prvobitni oblik. Kada iznos naprežanja prijeđe tu vrijednost, na materijalu se može vidjeti zaostala plastična deformacija. [20]

2.5.4. Propusnost vodene pare (PVP)

Propusnost vodene pare definira se kao masa vodene pare u gramima koja prođe kroz materijal po metru kvadratnom tijekom 24 sata, po milimetru debljine pod određenim uvjetima temperature i vlažnosti. [21] Propusnost vodene pare je jedan od glavnih faktora u dizajnu ambalaže za prehrambene proizvode. Ambalaža mora osigurati kvalitetu, sigurnost i trajnost hrane. Prekomjerna količina vlage dovodi do kvarenja hrane te rasta mikroorganizama poput bakterija, plijesni i kvasaca. Ambalaža mora imati nisku propusnost vodene pare kako bi njena unutrašnjost ostala suha. Vlaga može potaknuti i oksidaciju masnih komponenti hrane te uzrokovati neugodne mirise. Ukoliko ambalaža ima nisku propusnost vodene pare, smanjuje se rizik od mikrobiološke kontaminacije te se produžuje rok trajanja pakiranog proizvoda. Osnovni koraci tijekom permeacije vodene pare kroz polimerni film su apsorpcija tvari, otapanje tvari, difuzija i desorpcija tvari (slika 14). [22]



Slika 14. Permeacija kroz polimerni film [22]

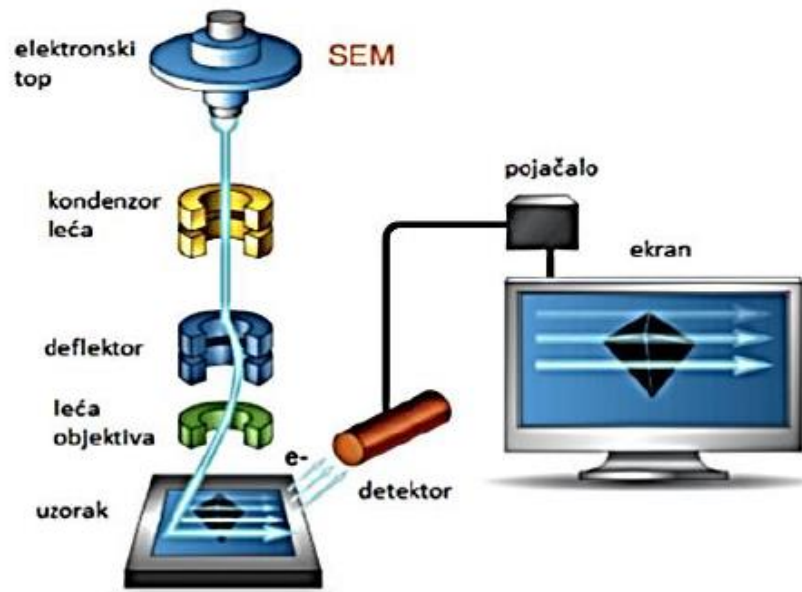
Kod apsorpcije tvari dolazi do vezanja tvari za površinu polimera. Do vezanja na površinu polimera dolazi kada je koncentracija tvari koja se veže na polimerni film u njegovoj okolini visoka. Nakon što se tvar apsorbirala, slijedi njezino otapanje u masi polimera. Otapanje se prvo odvija na površinskom sloju, a kasnije i u masi polimera, zahvaljujući procesu difuzije. Difuzija se odvija pod utjecajem gradijenta koncentracije, s mjesta gdje tvari ima više na mjesto gdje je ima manje. U zadnjem koraku dolazi do desorpcije tvari s polimera. Desorpcija se odvija kada je koncentracija tvari u okolišu niska. [22]

Biorazgradljivi filmovi su predmet brojnih istraživanja, obzirom da pokazuju potencijal da zamijene ambalažu koja se dobiva iz fosilnih izvora. Polisaharidi, primjerice kukuruzni škrob, istraživani su kao prevlaka za pakiranje hrane u radu Bertuzzija i sur. [23] te Debeauforta i sur. [24] Za ispitivane filmove karakteristična su dobra barijerna svojstva za kisik (O_2) i ugljikov dioksid (CO_2), ali imaju dosta visoku propusnost vodene pare. [25] Chang i sur. utvrdili su da glavna funkcionalna svojstva polimernih filmova izrađenih od škroba, koji je hidrofilan, ovise o udjelu vode u njihovoj strukturi i okolnoj vlažnosti zraka. [26] Upravo je škrob materijal koji zbog svoje pristupačnosti privlači sve veću pozornost te nudi potencijalno rješenje miješanjem s drugim materijalima, kako bi zamijenili tradicionalne ambalažne materijale. Kombinacijom TPS-a sa PHBV-om nastoje se poboljšati barijerna svojstva, odnosno propusnost na vodenu paru.

2.5.5. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je tehnika za identifikaciju površine i istraživanje morfologije čvrstih uzoraka. [27] SEM radi na bazi ultra-visokog vakuuma (UHV) te daje sliku uzorka prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini vodljivog uzorka. Dobivene slike mogu biti uvećane i do 100 000 puta. [28] SEM omogućava znatno veću dubinsku oštrinu slike i veće povećanje od optičkih mikroskopa. SEM radi pod vakuumom između 10^{-2} - 10^{-8} Pa. Pomoću sistema elektromagnetskih leća elektroni se usmjeravaju prema površini uzorka, a razlučivanje i dubina prodiranja ovisi o ispitivanom materijalu, naponu i veličini snopa. Upadni elektroni se vraćaju kao primarno raspršeni prema natrag. Postoji i druga opcija, gdje se elektroni vraćaju kao sekundarno raspršeni te se sekundarno raspršeni elektroni koriste za istraživanje površina. Sekundarni elektroni imaju niske energije te samo oni elektroni koji su stvoreni nekoliko nanometara ispod površine uzorka mogu izaći i biti detektirani. Primarni elektroni mogu pobuditi karakteristično rendgensko zračenje te se koriste za analizu kemijskog sastava uzorka. [29]

Osnove rada pretražnog elektronskog mikroskopa sastoje se od pretraživanja površine ispitnog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je tzv. elektronski top. Elektronski top je građen od skupa elektroda, katoda i anoda, koje stvaraju uzak snop elektrona podjednake brzine. Razlika potencijala obično iznosi od 20 000 do 100 000 V. Udarci pozitivnih iona izbijaju elektrone, a pozitivno nabijena elektroda (anoda) privlači elektrone i propušta ih kroz središnji otvor. Elektroni se dalje usmjeravaju i fokusiraju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka. Kao što je prethodno spomenuto, SEM radi pod ultra-visokim vakuumom kako čestice zraka ne bi mogle zaustaviti ili usporiti kretanje elektrona. [28] Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa sa svim dijelovima prikazan je na slici 15. Kako se slika na SEM-u dobiva usmjeravanjem visokoenergetske zrake elektrona na uzorak i skeniranjem uzorka, potrebne su međusobno povezane optičke komponente. Za dobivanje slike potrebni su kondenzator i leće objektivna za fokusiranje zrake te deflektor za promjenu putanje zrake. [30] Najčešće su tri detektora postavljena pod kutovima u komori za uzorke. Prvi detektor je detektor rendgenskih zraka, drugi detektira primarne elektrone, a treći sekundarne elektrone. [30]



Slika 15. Shematski prikaz SEM-a [28]

SEM je jako dobra tehnika kod istraživanja adhezijskih spojeva, načina popuštanja adhezijskih spojeva i načina popuštanja kod kompozita. Bitna stavka kod ispitivanja na SEM-u je da svi uzorci koji se snimaju moraju biti vodljivi. Tako se uzorci koji nisu vodljivi prije snimanja moraju naporiti. Naporivanje se odvija u posebnoj komori, a najčešće se uzorci naporuju sa zlatom ili platinom.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za pripremu mješavina u ovom radu korištene su granule poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) PHBV-a, proizvođača Tianan Biologic Materials Company, Dagang, Kina i kukuruzni škrob. Kukuruzni škrob dobiven je od Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek. Sadržaj amiloze iznosio je oko 25%, s veličinom čestica 5-25 μm . Za plastifikaciju prirodnog kukuruznog škroba korišten je redestilirani glicerol, proizveden od strane Gram Mol, Zagreb, Hrvatska (čistoće 99%).

3.2. Priprema uzoraka

3.2.1. Priprema termoplastičnog škroba

Prvi korak u provođenju eksperimentalnog dijela je provesti plastifikaciju kukuruznog škroba. U čaši od 500 mL pomiješala se destilirana voda i glicerol. Čaša je stavljena na dvije minute u ultrazvučnu kupelj na miješanje. Nakon dvije minute, čaša se stavlja na magnetsku miješalicu, bez uključenog grijanja, te se dodaje točna odvaga prirodnog kukuruznog škroba. Sadržaj čaše miješa se trideset minuta. Na slici 16 prikazana je predpriprema termoplastičnog škroba, odnosno magnetska miješalica sa čašom.



Slika 16. Predpriprema termoplastičnog škroba

Dok se prethodno pripremljena otopina miješa na magnetskoj miješalici, pristupa se slaganju aparature za potpunu plastifikaciju škroba. Na metalni stalak je učvršćen reaktor koji ima mogućnost grijanja plašta. Iznad reaktora se učvrstila miješalica na kojoj se broj okretaja miješala namjestio na 180 rpm. Kroz jedan otvor umetnuo se termometar za precizno praćenje temperature, pazeći da ne smeta okretanju lopatastog miješala mješalice prilikom rotacije. Drugi otvor na čepu koristio se za ulijevanje pripremljene smjese u reaktor. Na slici 17 prikazana je aparatura za plastifikaciju škroba.



Slika 17. Aparatura za plastifikaciju škroba

Nakon trideset minuta miješanja smjese glicerola, destilirane vode i škroba, smjesa se preko lijevka prelije u reaktor. Potrebno je dostići temperaturu u reaktoru na približno 65°C. Pri toj temperaturi očekuje se plastifikacija škroba, ovisna o vrsti škroba. Ako se prilikom miješanja ustanovi da je temperatura preniska, polako se podiže temperatura reaktora. U slučaju da plastifikacija krene prebrzo, odnosno ako uočimo da pri temperaturi nižoj od 65 °C dolazi do porasta torzije (povećanja viskoznosti smjese), potrebno je dodati male obroke destilirane vode. Kada masa počne plastificirati, smjesa se drži na temperaturi plastifikacije 15-ak minuta. Nakon toga, smjesu je potrebno izvaditi iz reaktora i rasporediti ju u tanki film na podlogu na kojoj će se sušiti. Na slici 18 prikazani su dobiveni filmovi termoplastičnog škroba spremni za sušenje na sobnoj temperaturi od tri dana.



Slika 18. Sušenje filmova plastificiranog škroba

Sušenje se provodi tri dana na sobnoj temperaturi, pri relativnoj vlažnosti od 55%. Zatim slijedi četiri dana sušenja u eksikatoru pri relativnoj vlažnosti od 57%. Količine pojedinih komponenata koje su korištene za plastifikaciju škroba, navedene su u tablici 2.

Tablica 2. Komponente i količine sirovina potrebne za plastifikaciju škroba

| Komponenta | Količina (g) |
|------------------|--------------|
| Destilirana voda | 122,22 |
| Glicerol | 8,73 |
| Škrob | 20,37 |

3.2.2. Priprema TPS/PHBV mješavina

Mješavine TPS/PHBV pripremljene su pomoću Brabender gnjetilice (slika 19) u omjerima koji su prikazani u tablici 3, isto kao i čisti polimeri TPS i PHBV. Ukupna masa svake pripremljene mješavine iznosila je 40 g zbog ograničenja komore Brabender gnjetilice.

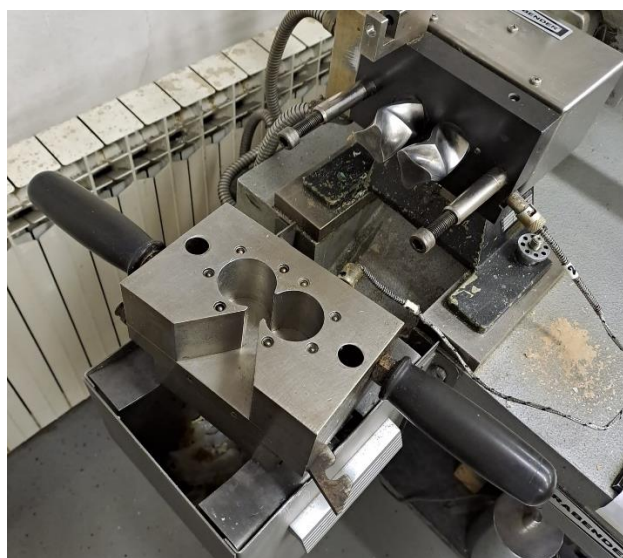


Slika 19. Brabender gnjetilica

Tablica 3. Pripremljene mješavine TPS-a i PHBV-a

| Uzorci | TPS/% | PHBV/% |
|----------|-------|--------|
| PHBV | / | 100 |
| TPS/PHBV | 30 | 70 |
| TPS/PHBV | 40 | 60 |
| TPS/PHBV | 50 | 50 |
| TPS/PHBV | 60 | 40 |
| TPS/PHBV | 70 | 30 |
| TPS | 100 | / |

Umiješavanje TPS/PHBV mješavina odvijalo se na temperaturi od 175°C. U početku je brzina rotacije pužnih vijaka na Brabender gnjetilici namještena na 15 rpm kroz 5 minuta, a zatim na 60 rpm još dodatnih 6 minuta. Nakon završetka umiješavanja, smjesa je izvađena iz Brabender komore (slika 20) i ručno usitnjena na komadiće približno iste veličine za daljnji postupak prešanja.



Slika 20. Dvopužni vijci i komora Brabender gnjetilice

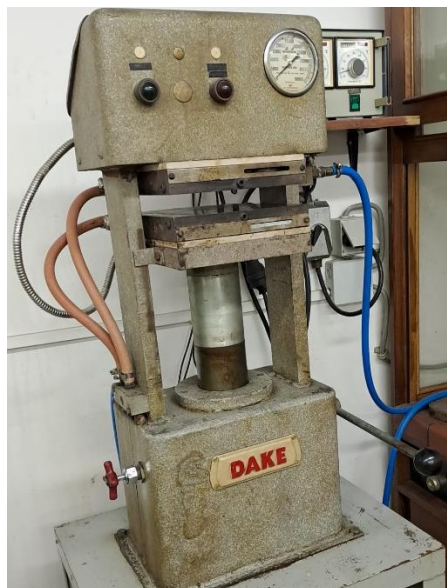
Nakon usitnjavanja, komadići mješavina su posloženi u okvir kalupa (dimenzije 10x10 cm), postavljeni između dvije metalne ploče sa teflonskom folijom te su stavljeni na prešanje u zagrijanu prešu Fontune (slika 21). Prilikom prešanja pločica, prvo se pločica sa uzorkom 2 minute predgrijava na temperaturi od 178°C, a zatim 6 minuta prešala na istoj temperaturi. Nakon toga, uslijedilo je hlađenje do sobne temperature na hidrauličkoj preši Dake Model 44-226 (slika 22) u trajanju od 5 minuta. Nakon što su pločice isprešane, izrezana su ispitna tijela („eprovete“) koja su korištena za daljnja ispitivanja. Dimenzije ispitnih tijela za mehanička

ispitivanja izrezane su na dimenzije 100 x 100 x 1 mm. Također, pločice su isto tako poslužile kako bi se iz njih mogli izdvojiti uzorci za snimanje DSC-a i TGA analize.

Za potrebe ispitivanja propusnosti vodene pare (PVP) pripremljeni su polimerni filmovi. Filmovi su prešani na vrućoj preši na temperaturi od 178°C. Prvo su provedene 2 minute predgrijavanja, a zatim su uslijedile 4 minute prešanja. Nakon isteka 4 minute, isprešani film je prebačen na hlađenje na hidrauličku prešu. Hlađenje je trajalo 5 minuta. Nakon što su filmovi pripremljeni, skladišteni su u eksikator. Za potrebe ispitivanja propusnosti vodene pare izrezani su polimerni filmovi kružnog oblika, promjera 55 mm.



Slika 21. Preša za vruće prešanje Fontune



Slika 22. Hidraulička preša Dake Model 44-226

3.3. Karakterizacija materijala

3.3.1. DSC analiza

Toplinska svojstva pripremljenih mješavina ispitana su metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Mjerenje je provedeno na DSC instrumentu Mettler Toledo 823^e (slika 23). Uzorci su zagrijavani u struji dušika, protoka 60,0 mL min⁻¹. Provedena su dva ciklusa zagrijavanja. Uzorci su prvo držani na temperaturi od 40 °C tijekom 3 minute. Zatim su zagrijavani do 185 °C, brzinom zagrijavanja 10 °C min⁻¹. Nakon toga su držani na 185 °C 3 minute. Slijedi hlađenje do -50 °C, brzinom hlađenja od 10 °C min⁻¹ te izotermno držani na -50 °C 3 minute. U zadnjem koraku, uzorci su ponovno zagrijavani od -50 °C do 185 °C, istom brzinom zagrijavanja.



Slika 23. DSC instrument Mettler Toledo 823^e

3.3.2. TGA analiza

Za određivanje toplinske stabilnosti pripremljenih mješavina korišten je TGA analizator Q500 tvrtke TA Instruments (slika 24). Od svake pripremljene mješavine pripremljeno je približno 10 mg uzorka za analizu. Ispitivanje je provedeno u struji dušika uz brzinu zagrijavanja od 10 °C min⁻¹. Temperaturno područje TGA analize bilo je od sobne temperature do 600°C.



Slika 24. Termogravimetar Q500, TA Instruments

3.3.3. Rastezno ispitivanje

Kod određivanja mehaničkih svojstava mješavina, provedena su rastezna ispitivanja, odnosno statički vlačni test na mehaničkoj kidalici. Kao ispitna tijela su korištene prethodno izrezane epruvete, dimenzija približno 100 x 100 x 1 mm. Dimenzija svake pojedine epruvete je izmjerena pomičnim mjerilom te su uzete srednje vrijednosti širine i debljine, kako bi se svi parametri mogli evidentirati u programu. Ispitivanja su provedena na univerzalnoj mehaničkoj kidalici Zwick 1445 (slika 25) na sobnoj temperaturi, brzina ispitivanja je 10 mm min^{-1} , a razmak između čeljusti 50 mm. Provedeno je ponavljanje od 5 uzoraka za svaku pripremljenu smjesu, te su rezultati prikazani sa odstupanjem.



Slika 25. Mehanička kidalica Zwick 1445

Kao rezultat mehaničkog ispitivanja dobivene su vrijednosti: prekidna čvrstoća ($\sigma_R / \text{N mm}^{-2}$), prekidno istezanje ($\varepsilon_R / \%$), Youngov modul ili modul elastičnosti ($E / \text{N mm}^{-2}$) i rad loma (W/Nm).

3.3.4. Propusnost vodene pare (PVP)

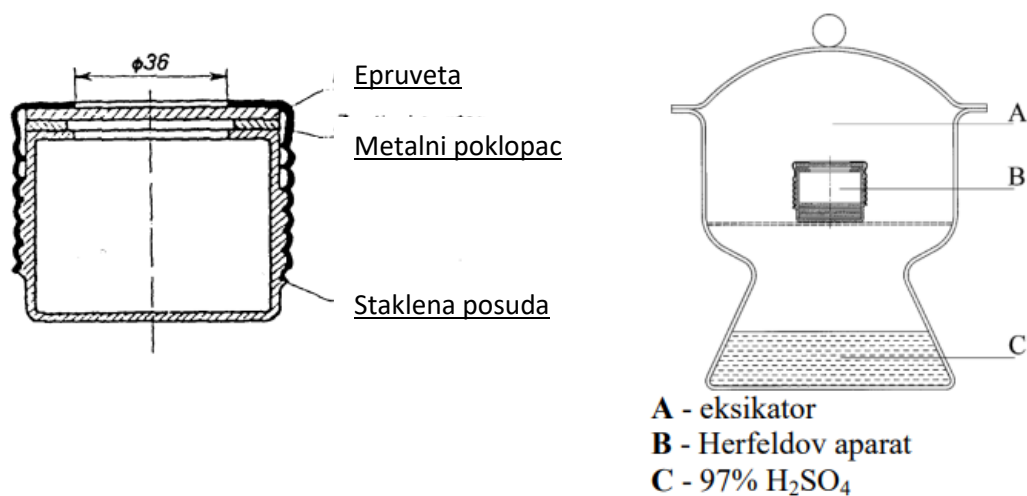
Za određivanje propusnosti vodene pare ispitnih uzoraka korištena je aparatura po Herfeldu (slika 26). Herfeldova aparatura sastoji se od staklene posudice s metalnim poklopcem, na čijoj se površini nalazi otvor kružnog oblika promjera 36 mm. [31] U staklenu posudicu ulije se 50 mL destilirane vode. U poklopac se postavi epruveta kružnog oblika, promjera 55 mm te se zatvori poklopcem [31]. Tako pripremljena aparatura važe se te se njezina odvaga označava s m_0 . Aparatura se postavlja u eksikator sa 97%-tnom sulfatnom kiselinom. Masa aparature s vodom i epruvetom određuje se nakon 24 h i 48 h od stavljanja u eksikator. Masa aparature s vodom i epruvetom nakon 24 h označava se sa m_1 , a masa aparature s vodom i epruvetom nakon 48 h sa m_2 . Propusnost vodene pare određuje se prema izrazu 1:

$$PVP = \frac{\left[m_0 - \frac{(m_1 + m_2)}{2} \right]}{A} \quad (2)$$

Površina polimernog filma označena je sa A te se računa prema izrazu 2:

$$A = r^2 * \pi \quad (2)$$

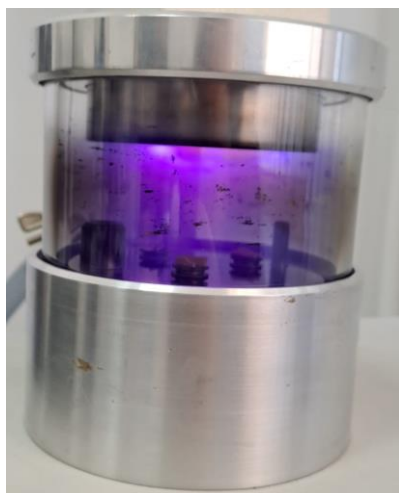
Propusnost vodene pare ispitivanih polimernih filmova izražena je u $\text{g m}^{-2} \text{ dan}^{-1}$.



Slika 26. Herfeldova aparatura za ispitivanje propusnosti vodene pare [31]

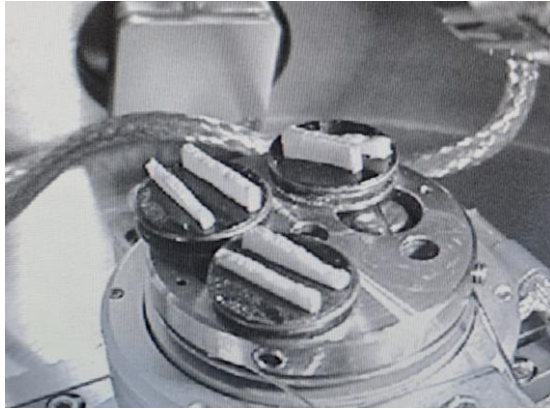
3.3.5. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Uvid u morfološku strukturu čistih komponenti (TPS i PHBV) kao i TPS/PHBV polimernih mješavina proveden je pretražnim elektronskim mikroskopom. Korišteni mikroskop je Tescan, VEGA 3 SEM, proizvođača Tescan, a.s., Brno, Češka Republika. Nakon provedenih mehaničkih ispitivanja na kidalici, ispitna tijela (epruvete) su slomljena. Uski dio prijelomne površine ispitnih tijela iskorišten je za ispitivanje morfoloških svojstava pripremljenih TPS/PHBV mješavina. Izrezan je uzorak te je zalijepljen obostrano ljepljivom vrpcom na nosač uzoraka. Obzirom da se radi o polimernim materijalima koji nisu vodljiv, svi ispitni uzorci su prvotno napareni u komori za napanje legurom zlata i paladija. Komora za napanje prikazana je na slici 27.



Slika 27. Komora za napanje

Nakon što je površina ispitnih uzoraka postala vodljiva, uzorci se montiraju na nosač u komori SEM-a (slika 28). Za sve ispitne uzorke TPS/PHBV mješavina te čistih komponenti (TPS i PHBV), snimljene su mikrografije pri povećanju 500 puta.

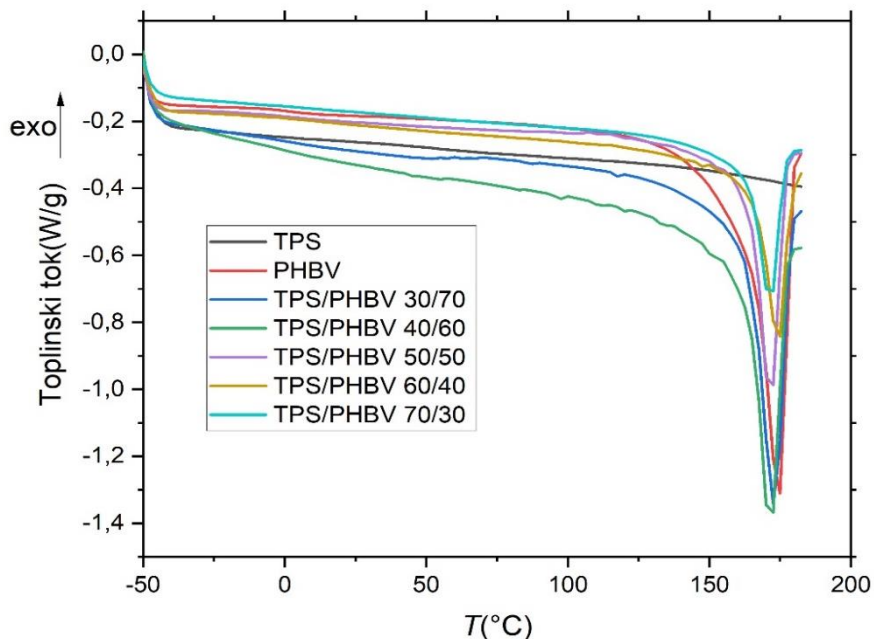


Slika 28. Napareni uzorci na nosaču unutar SEM komore

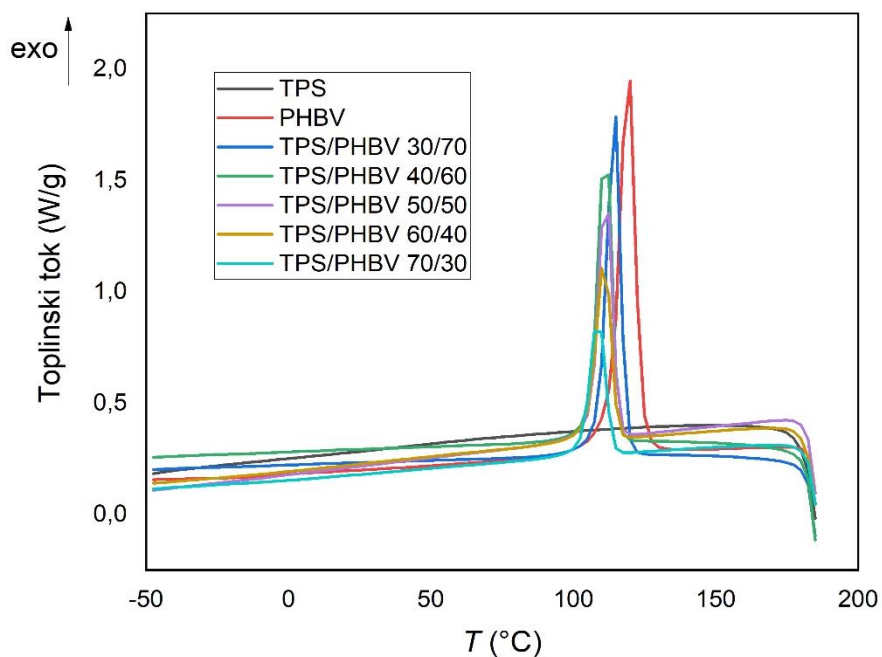
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati DSC analize

DSC termogrami TPS/PHBV polimernih mješavina i čistih komponenti dobiveni diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom prikazani su na slikama 29 i 30.



Slika 29. DSC krivulje zagrijavanja za čisti TPS i PHBV te TPS/PHBV polimerne mješavine



Slika 30. DSC krivulje hlađenja za čisti TPS i PHBV te TPS/PHBV polimerne mješavine

Iz dobivenih DSC termograma određeni su fazni prijelazi, temperatura staklastog prijelaza (T_g), temperatura kristalizacije (T_c) i temperatura taljenja (T_m). Uzorci su podvrgnuti dvostrukom ciklusu zagrijavanja i hlađenja kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreme uzorka. Fazni prijelazi te entalpija taljenja (ΔH_m) i entalpija kristalizacije (ΔH_c) određeni su iz drugog ciklusa zagrijavanja. Rezultati su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Rezultati DSC analize

| Uzorak | $T_{g(\text{TPS})}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{g(\text{PHBV})}/^{\circ}\text{C}$ | $T_c/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_c/\text{J/g}$ | $T_m/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_m/\text{J/g}$ | $\chi_c/\%$ |
|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------|
| PHBV | / | 82,8 | 117,7 | 75,7 | 175,7 | 69,1 | 47,3 |
| TPS/PHBV 30/70 | 3,9 | 58,1 | 114,9 | 60,2 | 173,8 | 59,8 | 58,5 |
| TPS/PHBV 40/60 | 2,8 | 77,1 | 112,0 | 42,6 | 173,1 | 46,7 | 53,3 |
| TPS/PHBV 50/50 | 2,2 | 34,8 | 111,8 | 42,5 | 171,9 | 42,8 | 58,6 |
| TPS/PHBV 60/40 | 0,4 | 52,7 | 111,3 | 33,8 | 173,7 | 30,0 | 51,3 |
| TPS/PHBV 70/30 | 2,0 | 44,6 | 109,1 | 26,1 | 171,7 | 28,9 | 66,0 |
| TPS | 6,0 | / | / | / | / | / | / |

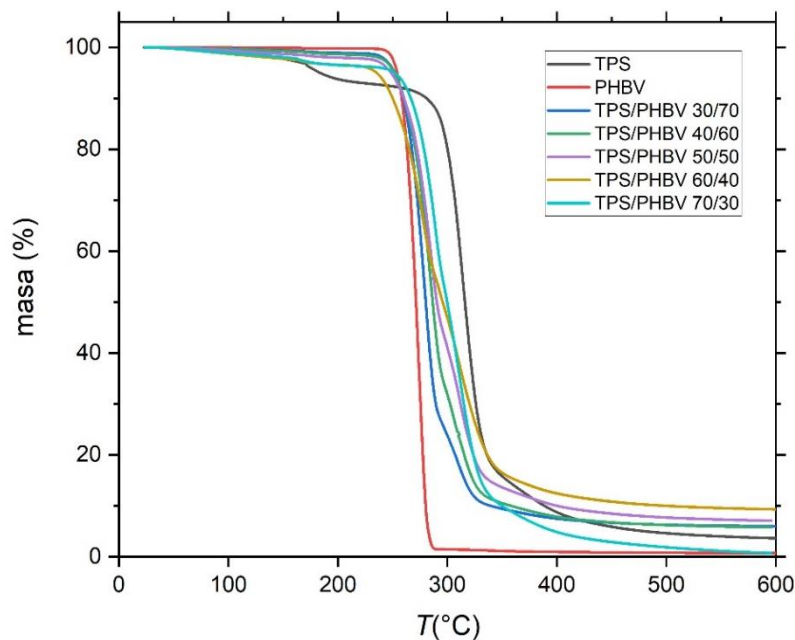
Temperatura staklastog prijelaza PHBV-a iznosi 82,8 °C, a TPS-a 6,0 °C. Porastom udjela dodanog TPS-a PHBV-u, ne može se primijetiti pravilan trend smanjenja ili povećanja temperature staklastog prijelaza. Primjećujemo da neovisno o udjelima pojedinih komponenti u mješavini, temperatura staklastog prijelaza za obje komponente se smanjuje. Kod PHBV-a je izraženije smanjenje temperature staklastog prijelaza sa dodatkom TPS-a u mješavinu. Iz rezultata prikazanih u tablici 4, zaključujemo kako za svaku TPS/PHBV mješavinu postoje dvije temperature staklastog prijelaza. Temperaturni raspon između temperatura staklastog prijelaza TPS-a i PHBV-a u svim pripremljenim mješavinama je manji u odnosu na temperaturni raspon staklastog prijelaza čistih komponenti. Dakle, možemo zaključiti da postoji djelomična mješljivost između TPS-a i PHBV polimera.

Endotermna promjena na grafičkim prikazima (slika 29) predstavlja proces taljenja. Iz prikaza možemo zaključiti kako endotermni pikovi TPS/PHBV mješavina ne pokazuju značajan pomak u temperaturi taljenja, u odnosu na čisti PHBV. Nepromijenjene vrijednosti temperatura taljenja mogu upućivati na to da ne postoje značajne interakcije između TPS-a i PHBV-a.[32] Sve Temperature taljenja pripremljenih mješavina se nalaze u temperaturnom području između 171,7 i 173,8 °C, što ne predstavlja značajan odmak od temperature taljenja čistog PHBV-a. Ipak, razlog smanjenju temperature taljenja može biti smanjenje kemijskog potencijala kristala

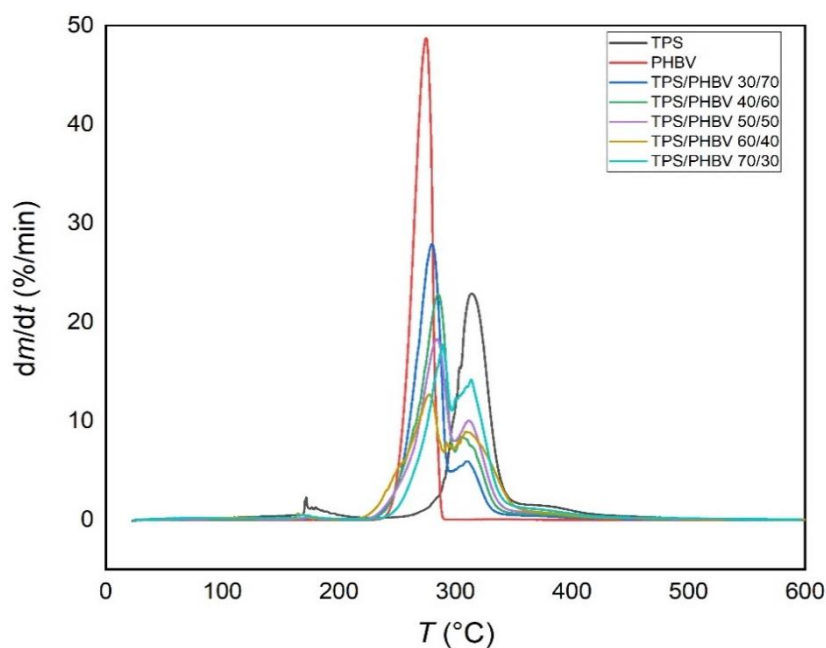
koji mogu kristalizirati prilikom miješanja sa polimerom amorfne strukture.[33] Kristalni PHBV se miješao sa amorfnim TPS-om, a rezultat je smanjenje T_m . Entalpija taljenja smanjuje se porastom udjela TPS-a u mješavini. Kod temperature kristalizacije (T_c) i entalpije kristalizacije (ΔH_c) primjetan je značajniji pad u vrijednostima. Zaključujemo da se porastom udjela TPS-a ubrzava proces kristalizacije PHBV-a. Stupanj kristalnosti za čisti PHBV iznosi 47,3 %. Porastom udjela TPS-a u mješavini raste stupanj kristalnosti PHBV-a. Tako primjerice u mješavini TPS/PHBV 70/30 stupanj kristalnosti iznosi 66,0 %. Teixeira i suradnici [34] u svom radu spominju kako TPS može djelovati poput nukleacijskog čimbenika.[34] Posljedica toga je porast stupnja kristalnosti. Zbog razlike u molekularnoj masi između glicerola i TPS-a, glicerol može migrirati do međupovršine i formirati sloj glicerola između TPS-a i PHBV-a te smanjiti međufaznu napetost.[28] Smanjenje površinske napetosti među komponentama mješavine dovodi do bolje rasprostranjenosti TPS-a unutar PHBV matrice te dolazi do porasta stupnja kristalnosti. [35]

4.2. Rezultati TGA analize

Termogravimetrijskom analizom ispitana je toplinska stabilnost TPS-a, PHBV-a i njihovih mješavina. Dobivene su dvije vrste krivulja, termogravimetrijska (TGA) i derivirana (DTG) krivulja. TGA krivulja predstavlja promjenu mase ispitivanog uzorka s temperaturom, dok DTG krivulja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 31 i 32 te u tablici 5.



Slika 31. TGA krivulje za čisti TPS i PHBV te TPS/PHBV polimerne mješavine



Slika 32. DTG krivulje za čisti TPS i PHBV te TPS/PHBV polimerne mješavine

Tablica 5. Rezultati TGA analize

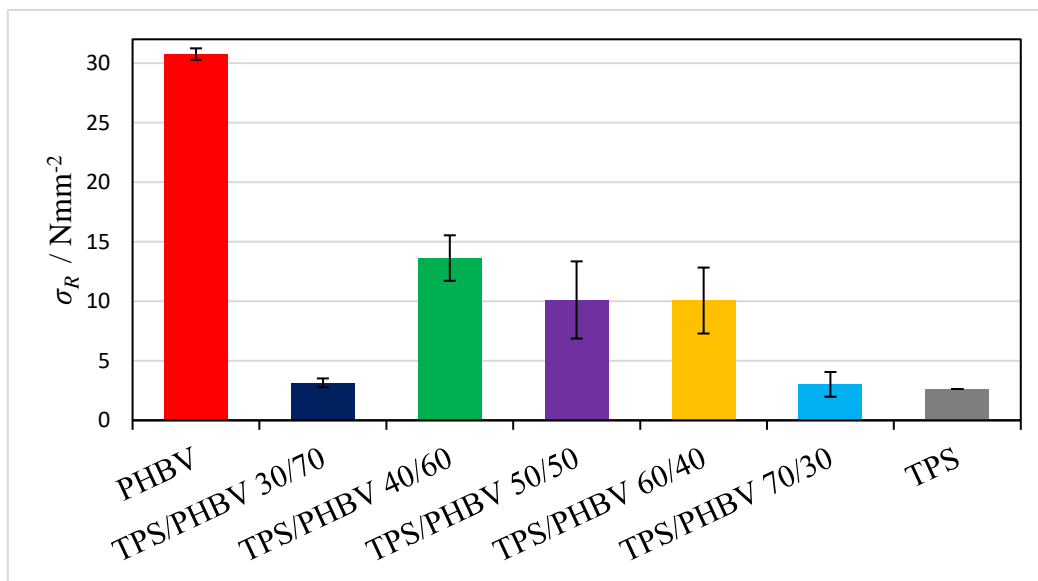
| UZORAK | $T_{95}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{50}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{max1}}/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta m_1/\%$ | $T_{\text{max2}}/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta m_2/\%$ | $R_{600}/\%$ |
|----------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|--------------|
| PHBV | 254,2 | 271,4 | 273,9 | 98,8 | / | - | 0,73 |
| TPS/PHBV 30/70 | 252,2 | 280,3 | 279,4 | 73,5 | 311,6 | 14,0 | 5,88 |
| TPS/PHBV 40/60 | 251,7 | 286,6 | 285,1 | 67,4 | 306,3 | 22,0 | 5,82 |
| TPS/PHBV 50/50 | 248,7 | 290,4 | 284,3 | 55,9 | 311,5 | 28,2 | 7,11 |
| TPS/PHBV 60/40 | 235,6 | 295,8 | 277,3 | 43,6 | 310,8 | 43,8 | 9,05 |
| TPS/PHBV 70/30 | 252,1 | 299,8 | 287,9 | 46,4 | 312,9 | 46,2 | 0,92 |
| TPS | 288,4 | 316,1 | / | / | 385,8 | 95,5 | 3,30 |

Slika 31 prikazuje TGA krivulje čistih komponenti i TPS/PHBV polimernih mješavina. Temperatura početka toplinske razgradnje TPS-a je 288,4 °C, dok toplinska razgradnja PHBV počinje pri 254,2 °C. Iz vrijednosti temperature početka razgradnje, koja je očitana kao T_{95} , zaključujemo kako TPS ima bolju toplinsku stabilnost od PHBV-a, obzirom da razgradnja TPS-a započinje pri višoj temperaturi. Kod razgradnje TPS-a, pri nižim temperaturama dolazi do gubitka vode, obzirom na hidrofilni karakter TPS-a. Nakon toga slijedi isparavanje plastifikatora i ostalih hlapljivih tvari.[36] Maksimalna brzina razgradnje (T_{max1}) ukazuje na

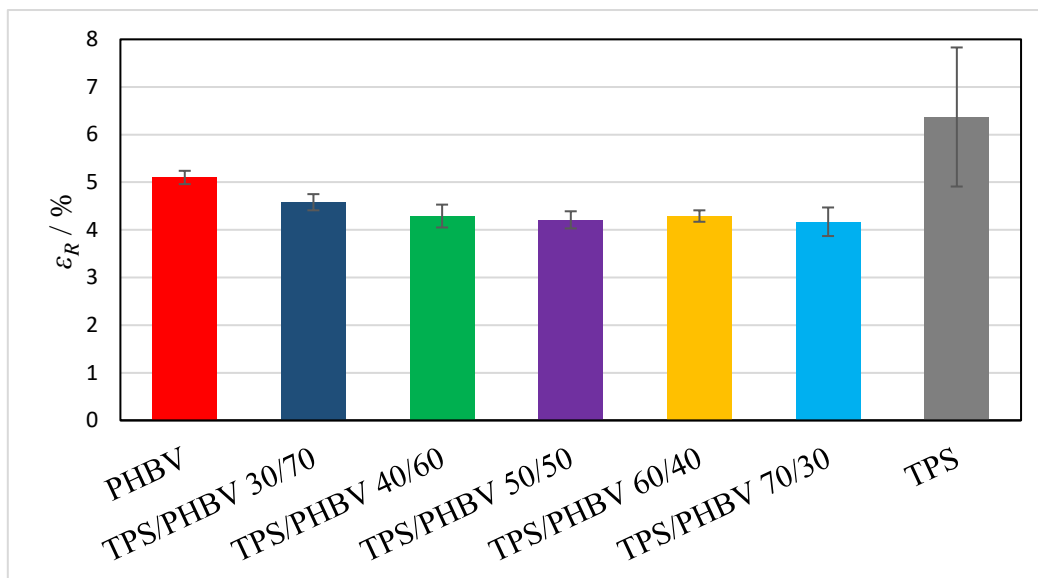
maksimalnu brzinu razgradnje komponente PHBV-a u TPS/PHBV polimernim mješavinama, dok se maksimalna brzina razgradnje (T_{max2}) odnosi brzinu razgradnje TPS-a. Promjena mase u prvom koraku razgradnje (Δm_1) ukazuje na razgradnju PHBV-a u smjesi, dok promjena mase u drugom koraku razgradnje (Δm_2) predstavlja postotak razgradnje TPS-a. Iz vrijednosti ostatka pri 600°C zaključujemo da se PHBV u potpunosti razgradio. Najveći postotak ostatka pri 600°C ima TPS/PHBV 60/40 polimerna mješavina te on iznosi 9,05 %. U tablici 5 je vidljivo kako sve mješavine imaju dva stupnja razgradnje. Prvi stupanj razgradnje odnosi se na razgradnju PHBV-a, a drugi stupanj je vezan uz razgradnju TPS-a. Porastom udjela TPS-a u mješavini, raste i udio ostatka pri 600°C.

4.3. Rezultati rasteznih ispitivanja

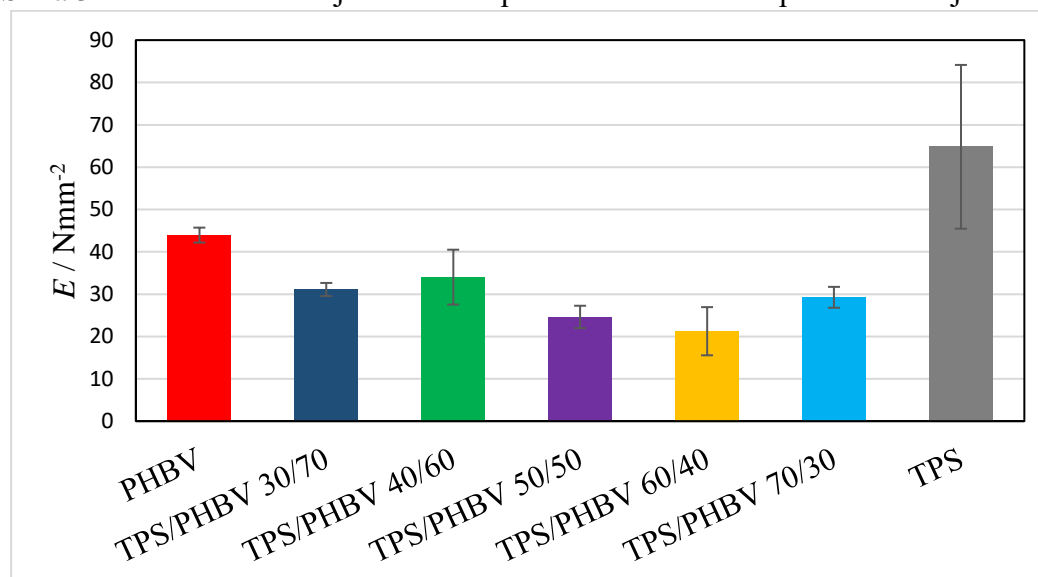
Rezultati rasteznih ispitivanja za čisti PHBV, TPS kao i TPS/PHBV polimernih mješavina prikazani su na slikama 33.-35. i u tablici 6. Kao rezultati ispitivanja uzete su srednje vrijednosti svih provedenih ispitivanja.



Slika 33. Prekidno naprezanje čistih komponenti i TPS/PHBV polimernih mješavina



Slika 34. Prekidno istežanje čistih komponenti i TPS/PHBV polimernih mješavina



Slika 35. Modul elastičnosti čistih komponenti i TPS/PHBV polimernih mješavina

Tablica 6. Rezultati rasteznih ispitivanja

| Uzorak | σ_R / Nmm ⁻² | ε_R / % | E / Nmm ⁻² | W / Nm |
|-------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|-------------|
| PHBV | 30,76 ± 0,48 | 5,10 ± 0,14 | 43,95 ± 1,77 | 0,19 ± 0,04 |
| TPS/PHBV 30/70 | 3,15 ± 0,37 | 4,58 ± 0,17 | 31,10 ± 1,55 | 0,06 ± 0,01 |
| TPS/PHBV 40/60 | 13,63 ± 1,91 | 4,29 ± 0,24 | 34,02 ± 6,48 | 0,04 ± 0,01 |
| TPS/PHBV 50/50 | 10,11 ± 3,24 | 4,21 ± 0,18 | 24,62 ± 2,64 | 0,03 ± 0,01 |
| TPS/PHBV 60/40 | 10,06 ± 2,77 | 4,29 ± 0,12 | 21,24 ± 5,69 | 0,02 ± 0,01 |
| TPS/PHBV 70/30 | 3,02 ± 1,04 | 4,17 ± 0,30 | 29,25 ± 2,47 | 0,03 ± 0,01 |
| TPS | 2,63 ± 0,39 | 6,37 ± 1,46 | 64,80 ± 19,34 | 0,07 ± 0,03 |

Iz tablice 6 vidljivo je da su prekidno istezanje i Youngov modul veći kod čistog TPS-a u odnosu na čisti PHBV. Prekidno naprezanje i rad loma PHBV-a imaju veću vrijednost od prekidnog naprezanja i rada loma TPS-a. Youngov modul predstavlja nagib linearnog dijela krivulje naprezanje-istezanje i daje uvid u krutost materijala. Prema tome, možemo zaključiti da je TPS krući materijal od PHBV-a. Rad loma, koji je proporcionalan površini ispod krivulje naprezanje-istezanje daje uvid u žilavost materijala. Iz vrijednosti koje se nalaze u tablici 6. zaključujemo da je PHBV žilaviji materijal od TPS-a.

Iz slike 33., vidljivo je da se povećanjem udjela TPS-a u mješavinama smanjuje prekidno naprezanje. Prekidno naprezanje čistog PHBV-a je $30,76 \pm 0,48 \text{ Nmm}^{-2}$, a čistog TPS-a $2,63 \pm 0,39 \text{ Nmm}^{-2}$. Mješavine u kojima je veći udio TPS-a sadrže više krte komponente TPS-a, to objašnjava zašto su niže vrijednosti prekidnog naprezanja. Prema vrijednostima iz tablice 6 zaključujemo da TPS/PHBV 40/60 polimerna mješavina može podnijeti najveće naprezanje ($13,63 \pm 1,91 \text{ Nmm}^{-2}$) prije loma. Slika 34 prikazuje prekidno istezanje, čija se vrijednost smanjuje s povećanjem udjela TPS-a u mješavini. Čisti PHBV ima vrijednost prekidnog istezanja $5,10 \pm 0,14 \%$, a TPS $6,37 \pm 1,46 \%$. Iz tablice 6 vidljivo je da modul elastičnosti čistog PHBV-a iznosi $43,95 \pm 1,77 \text{ Nmm}^{-2}$, a čistog TPS-a $64,80 \pm 19,34 \text{ Nmm}^{-2}$. Kod prikaza modula elastičnosti (slika 35) ne može se primijetiti nikakav pravilan trend povećanja ili smanjenja vrijednosti modula. Razlog tome može biti i ovisnost mehaničkih svojstava o nizu čimbenika. Primjerice, mehanička svojstva ovise o kristalnosti sustava, molekulskoj masi, mješljivosti komponenata te morfologiji.[37] Svi ovi čimbenici mogu utjecati na eksperimentalno dobivene vrijednosti.

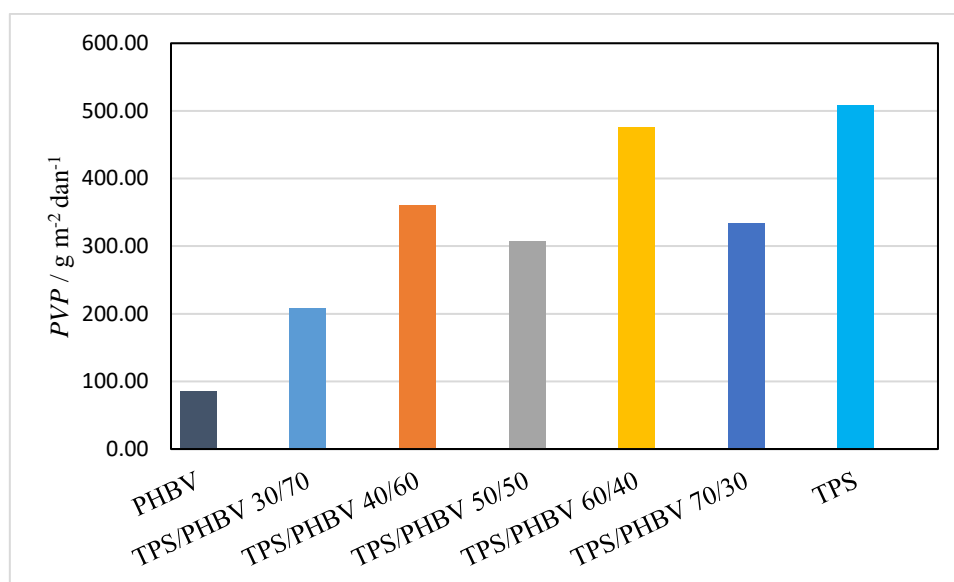
4.4. Rezultati propusnosti vodene pare (PVP)

Barijerna svojstva propusnosti na plinove poput CO_2 i O_2 te propusnost vodene pare (H_2O) su osnovni zahtjevi za polimerne materijale koji svoju primjenu pronalaze kao ambalažni materijali za pakiranje hrane. Prisutnost ovih plinova ima značajan utjecaj na kvalitetu i trajnost zapakiranog proizvoda. Provedeno je mjerenje propusnosti vodene pare (PVP) za sve ispitne uzorke, dakle čiste komponente TPS i PHBV, te sve pripremljene TPS/PHBV polimerne mješavine. Rezultati propusnosti vodene pare prikazani su u tablici 7 i na slici 36.

Tablica 7. Propusnost vodene pare

| Uzorak | PVP/ g m ⁻² dan ⁻¹ |
|-------------------|--|
| PHBV | 84,88 |
| TPS/PHBV 30/70 | 208,20 |
| TPS/PHBV 40/60 | 359,53 |
| TPS/PHBV 50/50 | 307,29 |
| TPS/PHBV 60/40 | 475,31 |
| TPS/PHBV 70/30 | 332,92 |
| TPS | 507,53 |

PHBV pokazuje nižu vrijednost propusnosti vodene pare (PVP) koja iznosi 84,88 g m⁻² dan⁻¹. Vrijednost propusnosti vodene pare je očekivana obzirom da je PHBV hidrofoban materijal. S druge strane, čisti TPS pokazuje iznimno visoku vrijednost propusnosti vodene pare od 507,53 g m⁻² dan⁻¹. Iz ovih podataka zaključujemo kako TPS ima znatno lošija barijerna svojstva od PHBV-a. Drugim riječima, propusnost vodene pare TPS-a izrazito je visoka, što znatno ograničava njegovu upotrebu. Iz grafičkog prikaza na slici 36 vidimo kako se vrijednosti propusnosti vodene pare TPS/PHBV polimernih mješavina nalaze između vrijednosti propusnosti vodene pare čistih komponenti.



Slika 36. Propusnost vodene pare za čisti TPS,PHBV i TPS/PHBV polimerne mješavine

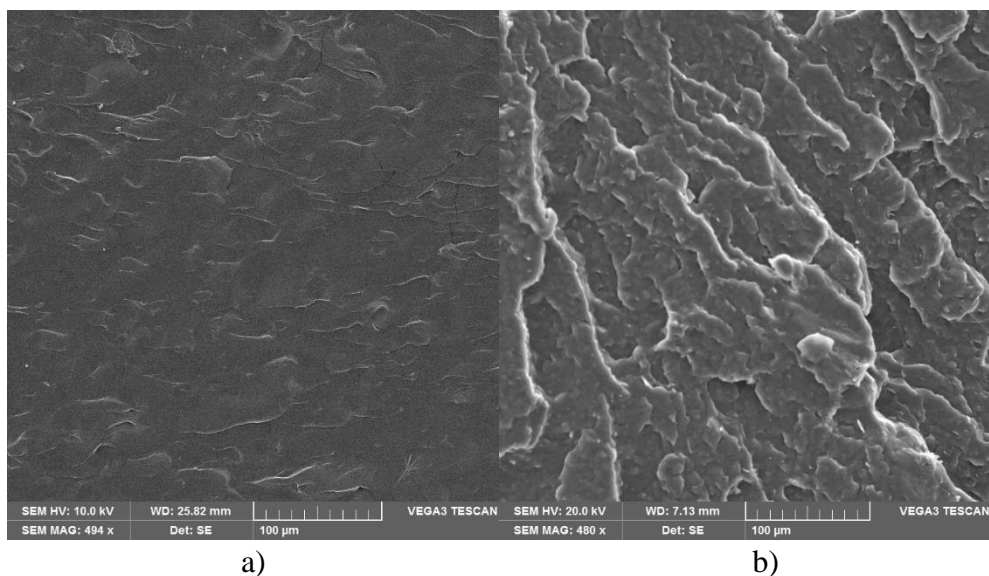
Iz tablice 7 i slike 36 zaključujemo da je vrijednosti propusnosti vodene pare za PHBV niska, što je korisno za produženje roka trajanja zapakiranog proizvoda. Međutim, dodatkom 30

mas.% TPS-a u mješavinu, dolazi do blagog porasta propusnosti vodene pare u odnosu na čisti PHBV, točnije propusnost vodene pare za TPS/PHBV 30/70 polimernu mješavinu iznosi $208,20 \text{ g m}^{-2} \text{ dan}^{-1}$. Daljnjim povećanjem udjela TPS-a u mješavinama raste vrijednost propusnosti vodene pare u odnosu na čisti PHBV. Porast vrijednosti propusnosti vodene pare dodatkom TPS-a razumljiv je obzirom da je u mješavinama veći udio hidrofilne TPS komponente. Različitim udjelom TPS-a i PHBV-a unutar polimerne mješavine može se optimirati vrijednost propusnosti vodene pare odnosno barijernih svojstava, ovisno o specifičnim zahtjevima primjene. Primjerice, TPS/PHBV polimerne mješavine sa većim udjelom PHBV-a (TPS/PHBV 30/70), mogu biti prikladne za pakiranje proizvoda gdje je potrebna bolja kontrola vlage.

4.5. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije (SEM)

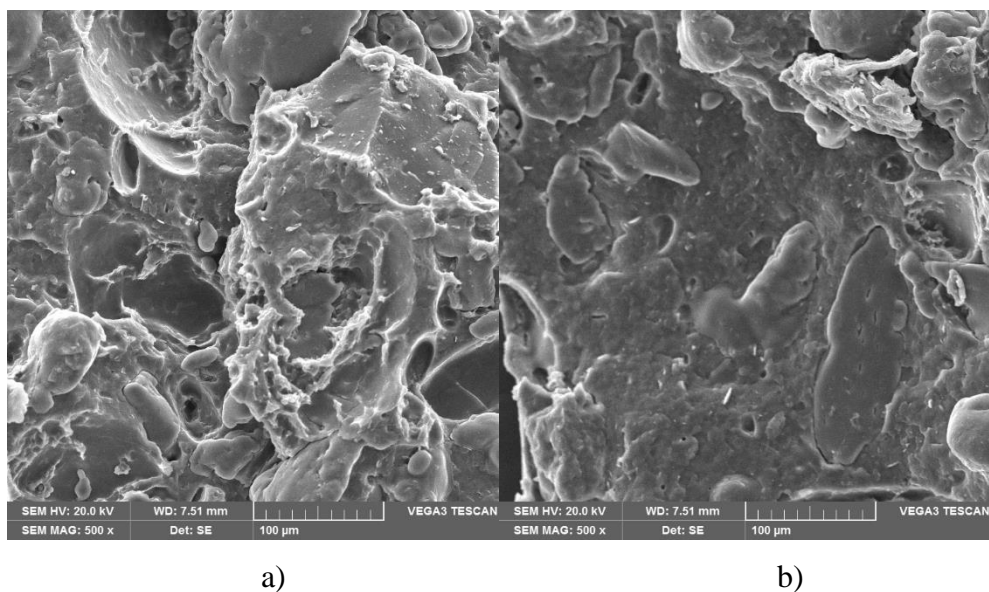
Prilikom analize ispitnih uzoraka višefaznih sustava potrebno je posvetiti pozornost njihovoj morfologiji. Iz morfologije višefaznih sustava možemo identificirati faze, dobiti uvid u homogenost sustava, vidjeti postoje li pore i pukotine u strukturi te vidjeti kakva je interakcija između faza. Pretražna elektronska mikroskopija se često koristi za određivanje morfologije i mehanizama popuštanja u polimernim mješavinama. [38] Na slikama 37. – 40. prikazane su SEM mikrografije svih ispitnih uzoraka, čistih komponenti TPS-a i PHBV-a te TPS/PHBV polimernih mješavina.

Na slici 37 a) prikazana je SEM mikrografija TPS-a pri povećanju od 500 puta. Mikrografija TPS-a pokazuje nepravilnu površinu sa neravninama. Neravnine mogu biti posljedica amorfne prirode TPS-a te ukazivati na krhkost materijala. Linije, odnosno pukotine, sugeriraju na slaba mjesta u strukturi, koja imaju utjecaja na mehanička svojstva TPS-a, primjerice niže vrijednosti prekidne čvrstoće. Mikrostrukturne nesavršenosti mogu biti posljedica plastifikacije prirodnog škroba.[39] Tijekom plastifikacije prirodnog kukuruznog škroba dolazi do pucanja vodikovih veza između molekula škroba te se formiraju vodikove veze između plastifikatora (glicerola) i molekula škroba. [40] Ovisno o vrsti plastifikatora, svojstva TPS-a mogu se prilagoditi specifičnim potrebama. [41] Slika 37 b) prikazuje SEM mikrografiju PHBV-a. Na prikazanoj mikrografiji PHBV-a vidljiva je slojevita, kristalna struktura PHBV-a. SEM-om je potvrđena kristalna struktura PHBV-a, kao što se moglo zaključiti i nakon provedene DSC analize (slike 29 i 30). Slongo i suradnici [42] kao i Meereboer i suradnici [43] u svom istraživanju su sličnu, dobivenu, morfologiju površine čistog PHBV-a okarakterizirali kao karakterističnu morfologiju za krhki lom materijala. [42] .

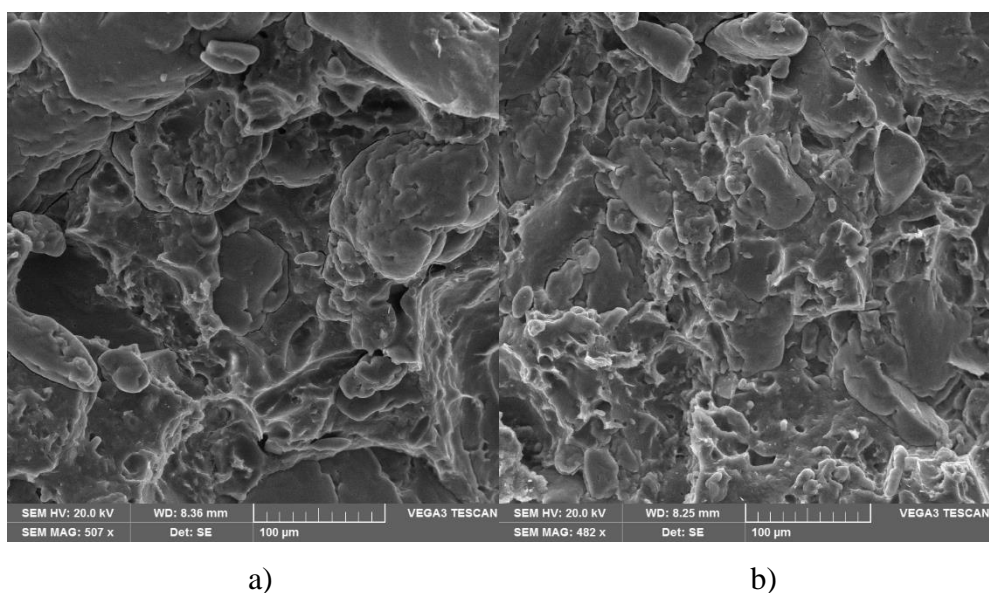


Slika 37. SEM mikrografija: a) TPS, b) PHBV

Slika 38 a) prikazuje SEM mikrografiju TPS/PHBV 30/70 polimerne mješavine. Površina prikazuje hrapavu i neravnu strukturu sa dosta pora različitih veličina. Hrapava površina ukazuje na heterogenu raspodjelu između dviju komponenti mješavine. Pore većih dimenzija ukazuju na lošu međufaznu adheziju između TPS-a i PHBV-a. Djelomična mješljivost i velik broj pora imaju utjecaj na mehanička svojstva ispitivanih uzoraka. Slika 38 b) prikazuje SEM mikrografiju TPS/PHBV 40/60 polimerne mješavine. Kao i kod SEM mikrografije TPS/PHBV 30/70 (slika 38a), vidljiva je površinska hrapavost sa izraženim nepravilnostima i neravninama u strukturi. Upravo iz toga se da zaključiti da postoji heterogena raspodjela TPS-a i PHBV-a. U usporedbi sa TPS/PHBV 30/70 polimernom mješavinom, kod TPS/PHBV 40/60 polimerne mješavine nisu prisutne pore većih dimenzija, već samo pore manjih dimenzija, koje svejedno imaju utjecaja na mehanička svojstva mješavine. Uspoređujući mješljivost TPS/PHBV 30/70 i TPS/PHBV 40/60 mješavina, bolja mješljivost se primjećuje kod TPS/PHBV 40/60 mješavine. Kod TPS/PHBV 30/70 mješavine prisutno je lošije prodiranje TPS-a u matricu PHBV-a, manjak interakcija između dvije komponente dovodi do slabije mješljivosti TPS/PHBV 30/70 mješavine u odnosu na TPS/PHBV 40/60 mješavinu. Slabije prodiranje TPS-a u matricu PHBV-a posljedica je lošije adhezije na međupovršini te može imati utjecaja na mehanička svojstva polimerne mješavine. Kao što je prikazano u tablici 6, TPS/PHBV 30/70 polimerna mješavina pokazuje niže vrijednosti prekidnog naprezanja, Youngovog modula elastičnosti te rada loma u odnosu na TPS/PHBV 40/60 polimernu mješavinu. Lošija mehanička svojstva TPS/PHBV 30/70 polimerne mješavine posljedica su oslabljenog prijenosa naprezanja između polimerne matrice (PHBV) i dispergiranih čestica (TPS).



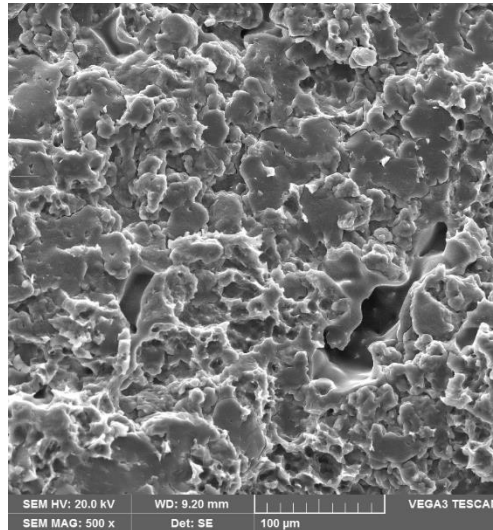
Slika 38. SEM mikrografija: a) TPS/PHBV 30/70, b) TPS/PHBV 40/60



Slika 39. SEM mikrografija: a) TPS/PHBV 50/50, b) TPS/PHBV 60/40

Slike 39 a) i b) prikazuju SEM mikrografije TPS/PHBV 50/50, odnosno TPS/PHBV 60/40 polimernih mješavina. SEM mikrografije prikazuju hrapave površine, na kojima se može uočiti djelomična mješljivost TPS-a i PHBV-a. Obzirom da je TPS izrazito hidrofilan materijal, a PHBV hidrofoban, razumljiva je njihova djelomična mješljivost. Iz prikaza rezultata rasteznih ispitivanja (tablica 6) vidljivo je kako TPS/PHBV 50/50 i TPS/PHBV 60/40 polimerne mješavine imaju približno jednake vrijednosti prekidnog naprezanja, prekidnog istezanja, Youngovog modula i rada loma. Zaključujemo da povećanje udjela TPS-a u smjesi od 10 mas.% ne utječe značajno na promjenu mehaničkih svojstava TPS/PHBV polimerne mješavine. Obzirom na veći udio TPS-a u TPS/PHBV 60/40 polimernoj mješavini (slika 39 b), vidljiva je i njegova dominacija unutar strukture. U usporedbi sa TPS/PHBV 40/60 polimernom

mješavinom, polimerne mješavine TPS/PHBV 50/50 i TPS/PHBV 60/40 imaju veći udio TPS-a. Posljedica većeg udjela TPS-a u strukturi TPS/PHBV polimernih mješavina je smanjenje vrijednosti prekidnog naprezanja i istezanja, Youngovog modula te rada loma. Obzirom da je TPS krta komponenta, razumljivo je smanjenje prekidnog naprezanja za TPS/PHBV mješavine u kojima je udio TPS-a veći od udjela PHBV-a. S druge strane, smanjenjem udjela PHBV-a u TPS/PHBV polimernim mješavinama, smanjuje se udio žilave komponente u mješavini što se očituje u smanjenju vrijednosti rada loma koji ukazuje na žilavost materijala.



Slika 40. SEM mikrografija TPS/PHBV 70/30

SEM mikrografija TPS/PHBV 70/30 polimerne mješavine prikazana je na slici 40. Kao i kod svih ostalih TPS/PHBV polimernih mješavina (slike 38 a,b i 39 a,b), iz prikazane SEM mikrografije zaključujemo da su TPS i PHBV djelomično mješljivi. Primjećujemo da porastom udjela TPS-a u smjesi, raste i veličina TPS faze. Rezultati mehaničkih ispitivanja (tablica 6) pokazuju da TPS/PHBV 70/30 polimerna mješavina ima najniže vrijednosti prekidnog naprezanja i prekidnog istezanja. Razlog tome je veći udio krte komponente TPS-a u TPS/PHBV polimernoj mješavini. Zbog lošije adhezije na međupovršini, prijenos naprezanja je oslabljen, a rezultat je smanjenje vrijednosti prekidnog naprezanja i prekidnog istezanja u odnosu na ostale TPS/PHBV polimerne mješavine.[44] Granice faza predstavljaju slaba mjesta u strukturi. Na granicama faza prvo dolazi do popuštanja materijala prilikom njegova izlaganja mehaničkoj sili. Kod izlaganja sili, prvo dolazi do formiranja mikropukotina, koje se daljnjom upotrebom sile proširuju te nastaju sve veće pukotine. Kada ispitno tijelo više ne može podnijeti naprezanje, dolazi do loma. [45]

5. ZAKLJUČAK

Metoda lijevanja koja je korištena za plastifikaciju škroba rezultirala je potpuno amorfnom strukturom termoplastičnog škroba (TPS). Plastifikator prodire u granule škroba, razbijajući vodikove veze te uzrokuje bubrenje i narušavanje kristalne strukture škroba. Posljedica toga je povećana fleksibilnost TPS-a koja mu omogućuje različite primjene. DSC analiza pokazala je da ugradnja TPS-a u mješavine povećava stupanj kristalnosti PHBV-a u TPS/PHBV polimernim mješavinama. Pomaci u vrijednostima T_g TPS/PHBV polimernih mješavina u usporedbi s čistim komponentama sugeriraju na interakcije između polimera, odnosno ukazuju na djelomičnu mješljivost TPS-a i PHBV-a u TPS/PHBV polimernim mješavinama. TGA krivulje pokazuju dva stupnja razgradnje za TPS/PHBV polimerne mješavine. Prvi stupanj odgovara razgradnji PHBV-a, koja se događa pri nižim temperaturama, dok drugi stupanj odgovara razgradnji TPS-a na višim temperaturama. Dodatak PHBV-a u TPS povećava čvrstoću TPS/PHBV polimernih mješavina. PHBV djeluje kao ojačavajuća komponenta koja poboljšava mehanička svojstva TPS-a, čineći mješavinu otpornijom na lom. Prilagođavanjem omjera TPS-a i PHBV-a moguće je postići željenu ravnotežu između čvrstoće i fleksibilnosti TPS/PHBV polimernih mješavina. Rezultati ispitivanja propusnosti vodene pare ukazuju na hidrofilni karakter TPS-a. Dodavanjem PHBV-a TPS-u dolazi do smanjenja vrijednost propusnosti vodene pare. Morfološkom analizom potvrđena je djelomična mješljivost TPS-a i PHBV-a.

Nakon provedenih toplinskih i mehaničkih ispitivanja, mjerenja propusnosti vodene pare i morfološke analize, zaključujemo da se prilagođavanjem omjera TPS-a i PHBV-a mogu postići zadovoljavajuća primjenska svojstva materijala. Biorazgradljivost TPS/PHBV polimernih mješavina mogla bi igrati važnu ulogu u zamjeni sintetske plastike dobivene iz fosilnih izvora.

6. LITERATURA

1. <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/economy/20151201STO05603/kružno-gospodarstvo-definicija-i-koristi-koje-donosi>; pristupljeno: 3.11.2023.
2. <https://www.fzoeu.hr/hr/kružno-gospodarstvo/7659>; pristupljeno: 3.11.2023.
3. <https://www.europarl.europa.eu/topics/hr/article/20181212STO21610/plasticni-otpad-i-reciklaža-u-eu-u-cinjenice-i-brojke>; pristupljeno: 31.05.2024.
4. Vinšalek Stipić, V., Cirkularna ekonomija kao pokretač za razvoj gospodarstva i smanjenje utjecaja krize, Dani kriznog upravljanja, Nađ, I. (ur.). Velika Gorica: Veleučilište Velika Gorica, 2017., 722-734
5. Fuessl, A., Yamamoto, M., Schneller, A., Opportunities in Bio-Based Building Blocks for Polycondensates and Vinyl Polymers. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 2012., Chapter 5, 49–70., doi:10.1016/b978-0-12-822446-5.00001-0
6. de Paula-Elias, F.C, de Paula, C.B.C., de Oliveira, N.M.L., de Almeida, A.F., Contiero, J., Polyhydroxyalkanoates: naturally occurring microbial polymers suitable for nanotechnology applications, 2021., Chapter 1, 3-20
7. Philip, S., Keshavarz, T., Roy, I., Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications. *JCTB*, 2007., 82(3), 233–247, doi:10.1002/jctb.1667
8. Amstutz, V., Hanik, N., Pott, J., Utsunomia, C., Zinn, M., Tailored biosynthesis of polyhydroxyalkanoates in chemostat cultures. *Methods Enzymol.* 2019., 627, 99-123, doi:10.1016/bs.mie.2019.08.018
9. https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-PHAs-a-PHB-b-PHBV-c-P3HB4HB-d-PHO-e-PHBHHx_fig1_319212729 pristupljeno: 4.11.2023.
10. Rivera-Briso, A., Serrano-Aroca, Á., Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement Strategies for Advanced Applications. *Polymers*, 2018., 10(7), 732., doi:10.3390/polym10070732
11. Parameswaranpillai, J., Sanjay, M.R., Siengchin, S. Seno, J., Bio-based Epoxy polymers, blends and composites, 2020., Chapter 9, 283-308.
12. <https://www.packaging.kuraray.eu/blog/thermoplastic-starch>; pristupljeno: 3.1.2024.
13. Mičić, E. Polimerni kompoziti kao ambalažni materijali, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2017.
14. Shanks, R.A., Kong, I., Thermoplastic elastomers, 2012., Chapter 6, 95-115, doi:10.5772/36295
15. Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Biodegradable polymers, Biodegradation-life of science, 2013., 141-186, doi:10.5772/56230

16. Očelić Bulatović, V., Govorčin Bajsić, E., Kučić Grgić, D., Jozinović, Toplinska svojstva biorazgradljivih mješavina PLA/TPS, *Kem. Ind.*, 2018., 67 (13), 33-42
17. Nayak, P. L., Biodegradable polymers: opportunities and challenges, *J. Macromol. Sci.*, 2007., Part C, 39, 481-505., doi:10.1081/MC-100101425
18. Govorčin Bajsić, E., Materijali za predavanje iz kolegija Karakterizacija materijala, Termogravimetrijska analiza, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
19. Donđivić, H., Modifikacija toplinskih svojstava TPU dodatkom biorazgradivog PCL, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
20. Plazibat, B., Matoković, A., Vetma, V., Nauka o čvrstoći. Sveučilišni odjel za stručne studije Sveučilišta u Splitu, 2019.
21. <http://struna.ihj.hr/naziv/propusnost-vodene-pare/12661/> ; pristupljeno: 09.06.2024.
22. Katančić, Z., Materijali za predavanje iz kolegija Ambalažni polimerni materijali, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2024.
23. Bertuzzi, M. A., Castro Vidaurre, E. F., Armada, M., Gottifredi, J. C., Water vapor permeability of edible starch based films, *ISFE*, 2007., 80(3), 972–978.
doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.07.01
24. Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J. A., Voilley, A., Edible films and coatings: tomorrow's packaging, *FSN*, 1998., 38(4), 299–313.
doi: 10.1080/10408699891274219
25. Wittaya, T., Edible films and coatings: Characteristics and properties, *IFRJ*, 2008., 15(3), 1-16.
26. Chang, Y. P., Cheah, P. B., Seow, C. C., Plasticizing– antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state, *JFS*, 2000., 65(3), 445–451.
27. <https://www.matek.com/services/index/SEM> ; pristupljeno: 09.06.2024.
28. Mandić, L., Turković, A., Utjecaj kompatibilizatora na primjenska svojstva biorazgradljivih PE-LD/TPS mješavina, Rad za rektorovu nagradu, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2018.
29. <https://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/3-3%20Povrsinske%20metode.pdf> ; pristupljeno: 09.06.2024.
30. <https://www.jeolusa.com/RESOURCES/Electron-Optics/Scanning-Electron-Microscopy-Basics> ; pristupljeno: 09.06.2024.

31. Grbavac, M., Priprava i karakterizacija biokompozita na osnovi polietilena niske gustoće ojačanih rižinim ljuskicama, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2017.
32. Govorčin Bajsić, E., Polimerne mješavine, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
33. Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, P., Rizzarelli, P., Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica, *Eu. Polym. J.*, 2011., 47, 139–152, doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.10.027
34. Teixeira, E., Curvelo, A.A.S., Corrêa, A.C., Marconcini, J.M., Glenn, M.G., Mattoso, L. H. C., Properties of thermo-plastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid), *Ind. Crop. Prod.*, 2012., 37, 61–68, doi:10.1016/j.indcrop.2011.11.036
35. Hrnjak-Murgić, Z., Ptiček, A., Karakterizacija materijala, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.
36. Očelić Bulatović, V., Govorčin Bajsić, E., Kučić Grgić, D., Jozinović, A., Toplinska svojstva biorazgradljivih mješavina PLA/TPS, *Kem. Ind.*, 2018., 67 (13), 33-42
37. Očelić Bulatović, V., Govorčin Bajsić, E., Kučić Grgić, D., Jozinović, A., Toplinska i mehanička svojstva mješavina na bazi termoplastičnog škroba, *Kem. Ind.*, 2018., 67 (13), 21-31
38. Bogović, K., Učinak kompatibilizacije polietilena s otpadnim poliamidnim prahom na toplinska svojstva i stabilnost mješavina, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2022.
39. Avérous, L., Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch, *JMS*, 2004., 44(3), 231-274, doi:10.1081/MC-200029326
40. Bulatović, V.O., Mandić, V., Kučić Grgić, D., Biodegradable Polymer Blends Based on Thermoplastic Starch. *JPE*, 2021., 29, 492–508, doi:10.1007/s10924-020-01874-w
41. Kanda, G. S., Al-Qaradawi, I., Luyt, A. S., Morphology and property changes in PLA/PHBV blends as function of blend composition, *JPR*, 2018., 25(9), doi:10.1007/s10965-018-1586-3 – 45????
42. Slongo, M. D., Brandolt, S. D. F., Daitx, T. S., Mauler, R. S., Giovanela, M., Crespo, J. S., Carli, L. N. ,Comparison of the Effect of Plasticizers on PHBV—and Organoclay—Based Biodegradable Polymer Nanocomposites, *JPE*, 2017., 26(6), 2290–2299. doi:10.1007/s10924-017-1128-9

43. Meereboer, K. W., Pal, A. K., Misra, M., Mohanty, A. K., Sustainable PHBV/Cellulose Acetate Blends: Effect of a Chain Extender and a Plasticizer, ACS Omega, 2020., 5(24), 14221-14231, doi:10.1021/acsomega.9b03369
44. Kramar, M., Biorazgradnja TPS/PLA mješavina, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2023.
45. Holjevac Grgurić, T., Struktura i svojstva materijala, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.

