

# Priprema i karakterizacija mješavina poli(mliječne kiseline) s novim biorazgradljivim polihidroksialkanoatom srednje duljine lanca

---

Milički, Dora

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:149:423981>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-13**



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

**Dora Milički**

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja **Dora Milički**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 19. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Izv. prof. 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: 24. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dora Milički

Priprema i karakterizacija mješavina poli(mliječne kiseline) s novim  
biorazgradljivim polihidroksialkanoatom srednje duljine lanca

**DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

izv. prof. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić (zamjena)

Zagreb, rujan 2024.



**Financira**  
**Europska unija**  
NextGenerationEU

*Ovo istraživanje provedeno je u sklopu projekta „Proizvodnja i razvoj kompostabilne ambalaže iz otpadne biomase za pakiranje industrijski prerađenih prehrambenih proizvoda” (NPOO.C3.2.R3-II.04.0059) financiranog iz Nacionalnog plana oporavka i otpornosti (financiranog od strane Europske unije, NextGenerationEU).*

## ZAHVALA

*Najveća hvala mojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Vesni Očelić Bulatović na angažmanu, poticajnim savjetima, uloženom vremenu i prenesenom znanju kako bih uspješno izradila ovaj diplomski rad. Također veliko hvala svim mojim kolegama i kolegicama na pomoći oko rješavanja svih problema, a posebno kolegici Emi Čemeriki koja mi je studiranje učinila ljepšim. Hvala mojoj obitelji i prijateljima na potpori, motivaciji i strpljenju.*

# PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA MJEŠAVINA POLI(MLIJEČNE KISELINE) S NOVIM BIORAZGRADLJIVIM POLIHIDROKSIALKANOATOM SREDNJE DULJINE LANCA

## SAŽETAK

Gotovo polovica globalne proizvodnje plastike primjenjuje se u svrhu proizvodnje ambalaže za pakiranje hrane. Korištenje polimera na bazi fosilnih goriva koji nisu biorazgradljivi rezultira velikim ekološkim posljedicama. Glavni nedostatak sintetskih polimera jest nagomilavanje plastičnog otpada u okolišu što rezultira velikim ekološkim posljedicama. Iako su poznate brojne metode za gospodarenje otpadom, polimeri na bazi fosilnih goriva teško podliježu biorazgradnji ili recikliranju. Biorazgradljivi polimeri poput poli(mliječne kiseline) (PLA) i poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerata) (PHBV) pokazali su se kao moguća alternativa za takve sintetske i teško razgradljive polimere. Obzirom na slabija funkcionalna svojstva pojedinih polimera poput PLA i PHBV, daje se naglasak polimernim mješavinama s ciljem razvoja poboljšanih svojstava čistih polimera.

U ovom radu ispitana su svojstva polimernih mješavina na bazi PLA i PHBV s udjelom PLA od 65, 70, 75, 80 i 85 mas. % te čistih uzoraka. Pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) utvrđena je homogena struktura polimernih mješavina kao rezultat međufazne adhezije između PLA i PHBV. Promjene u kemijskoj strukturi i informacije o kemijskom sastavu dobivene su FTIR-ATR tehnikom te je utvrđeno međudjelovanje između PLA i PHBV u mješavinama obzirom na pomake apsorpcijskih vrpca. Mjerenjem kontaktnog kuta s vodom potvrđena je hidrofobnost površina svih uzoraka. Toplinska svojstva ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA). DSC analizom utvrđena je djelomična mješljivost polimernih mješavina te da PHBV pogoduje kristalizaciji PLA. TGA analizom određena je toplinska razgradnja polimernih mješavina koja se odvija u dva stupnja. Također, povećanjem udjela PLA (od 80 mas. % PLA) toplinska stabilnost PLA/PHBV polimernih mješavina se povećava. Vrijednosti propusnosti vodene pare uzoraka polimernih mješavina nalaze se između vrijednosti čiste PLA i PHBV te porastom udjela PHBV (od 25 mas. % PHBV) poboljšavaju se barijerna svojstva PLA/PHBV polimernih mješavina.

**Ključne riječi:** PLA, PHBV, pakiranje hrane, polimerne mješavine

# **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BLENDS OF POLY(LACTIC ACID) WITH A NEW BIODEGRADABLE POLYHYDROXYALKANOATE OF MEDIUM CHAIN LENGTH**

## **ABSTRACT**

Almost half of the global production of plastic is used to produce food packaging. The use of fossil fuel-based polymers that are not biodegradable results in major environmental consequences. The main disadvantage of synthetic polymers is the accumulation of plastic waste in the environment, which results in major environmental consequences. Although numerous methods are known for waste management, polymers based on fossil fuels are difficult to biodegrade or recycle. Biodegradable polymers such as poly(lactic acid) (PLA) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) have proven to be a possible alternative for such synthetic and difficult-to-degrade polymers. Considering the weaker functional properties of certain polymers such as PLA and PHBV, emphasis is given to polymer blends to develop improved properties of pure polymers.

In this work, the properties of polymer blends based on PLA and PHBV with a PLA content of 65, 70, 75, 80, and 85 wt. % were investigated. Scanning electron microscopy (SEM) revealed a homogeneous structure of the polymer blends due to interfacial adhesion between PLA and PHBV. Changes in the chemical structure and information on the chemical composition were investigated by the FTIR-ATR technique, and the interaction between PLA and PHBV in the blends was determined by the shifts of the absorption bands. By measuring the contact angle with water, the hydrophobicity of the surface of all samples was confirmed. Thermal properties were tested by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). DSC analysis revealed partial miscibility of polymer blends and that PHBV favors the crystallization of PLA. TGA analysis determined the thermal decomposition of polymer blends, which takes place in two stages. Also, by increasing the proportion of PLA (from 80 wt. % PLA), the thermal stability of PLA/PHBV polymer blends increases. The values of water vapor permeability of polymer blend samples are between the values of pure PLA and PHBV, and increasing the proportion of PHBV (from 25 wt. % PHBV) improves the barrier properties of PLA/PHBV polymer blends.

**Keywords:** PLA, PHBV, food packaging, polymer blends



## SADRŽAJ

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO.....</b>	<b>2</b>
2.1. Ambalaža za pakiranje hrane .....	2
2.2. Biorazgradljivi i sintetski polimeri .....	5
2.3. Polihidroksialkanoati .....	11
2.4. Poli(mliječna) kiselina .....	17
2.4.1. Polimerne mješavine na bazi poli(mliječne) kiseline .....	23
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>32</b>
3.1. Materijali.....	32
3.2. Priprema polimernih mješavina PLA/PHBV .....	33
3.3. Metode karakterizacije.....	37
3.3.1. Pretražna elektronska mikroskopija .....	37
3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom s dodatkom prigušene potpune refleksije.....	38
3.3.3. Kontaktni kut .....	39
3.3.4. Toplinska svojstva .....	40
3.3.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	40
3.3.4.2. Termogravimetrijska analiza .....	41
3.3.6. Propusnost vodene pare .....	42
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>43</b>
4.1. Rezultati morfoloških ispitivanja.....	43
4.2. Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom s dodatkom prigušene potpune refleksije .....	44
4.3. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta .....	48
4.4. Određivanje toplinskih svojstava.....	50
4.4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije.....	50
4.4.2. Rezultati termogravimetrijske analize .....	56
4.5. Određivanje barijernih svojstava .....	60
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>62</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>63</b>

## 1. UVOD

Industrija pakiranja hrane postala je jedan od važnijih komercijalnih sektora u svijetu. Gotovo polovica globalne proizvodnje plastike primjenjuje se u svrhu proizvodnje ambalaže za pakiranje hrane. Danas se još uvijek koristi većina polimera na bazi fosilnih goriva i koji nisu biorazgradljivi [1]. Cjenovna isplativost, obilna dostupnost te dobra mehanička i barijerna svojstva učinila je sintetske polimere nezamjenjive za pakiranje hrane. Međutim, njihov je glavni nedostatak nagomilavanje plastičnog otpada u okolišu što rezultira velikim ekološkim posljedicama [2]. Iako su poznate brojne metode za gospodarenje otpadom, polimeri na bazi fosilnih goriva teško podliježu biorazgradnji ili recikliranju [3]. Biorazgradljivi polimeri počeli su se koristiti kao alternativa za takve sintetske i teško razgradljive polimere [4]. S druge strane, biorazgradljive polimere ograničavaju njihova slabija funkcionalna svojstva i otežana prerada zbog čega se naglasak daje polimernim mješavinama s ciljem razvoja poboljšanih svojstava samih komponenata [5].

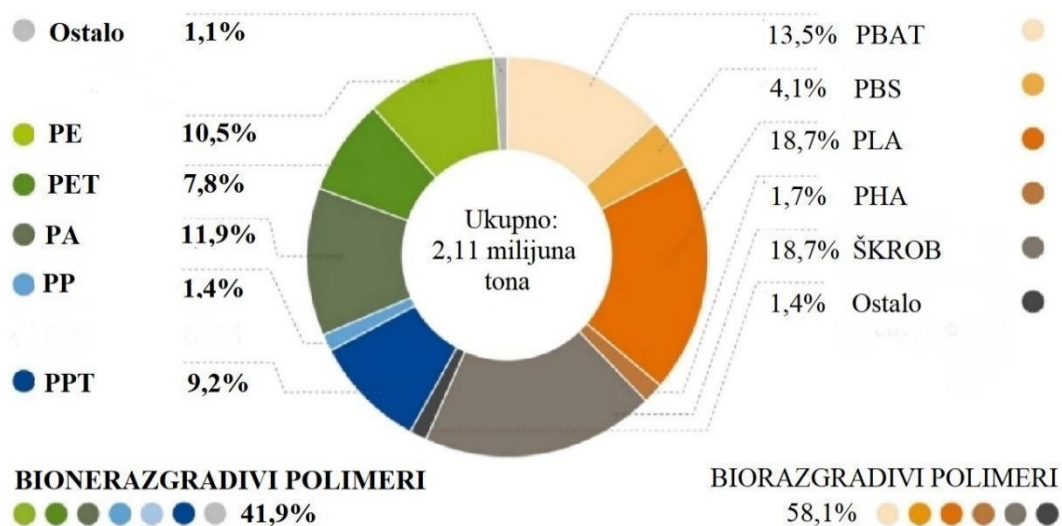
Poli(mliječna) kiselina (PLA) jedan je od najrasprostranjenijih biorazgradljivih polimera na bazi biomase. Netopljiv je u vodi te je proziran ovisno o kristalnosti polimera i optičkoj aktivnosti. Može se obraditi kao konvencionalni termoplastični polimer. Koristi se kao materijal za pakiranje hrane, u poljoprivredi, tekstilnoj industriji, medicini i farmakologiji [6]. Da bi se zadovoljilo šire tržište, moraju se prevladati neki nedostaci PLA kao što su njegova ograničena mehanička, barijerna i toplinska svojstva [7]. Polihidroksialkanoati, alifatski poliesteri koje sintetiziraju mikroorganizmi, često se koriste kao komponente za miješanje s PLA i drugim prirodnim polimerima. Drugi često korišteni polimer iz skupine polihidroksialkanoata je poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV). Poznato je da njegova svojstva ovise o sadržaju hidroksivaleratne jedinice (HV). Pri vrlo niskom sadržaju HV, PHBV je sličan konvencionalnoj petrokemijskoj termoplastici, kao što je polipropilen, u smislu temperature taljenja, kristalnosti i vlačne čvrstoće [6].

Cilj istraživanja bio je pripremiti polimerne mješavine na bazi PLA i PHBV umješavanjem u Brabender gnjetalici s udjelom PLA od 65, 70, 75, 80 i 85 mas. % te čiste polimere. Ispitana su toplinska svojstva čistih polimera i PLA/PHBV mješavina te je određena propusnost vodene pare svih uzoraka kao bitno barijerno svojstvo ambalažnog materijala. Razlika i promjene u kemijskom sastavu praćene su infracrvenom spektroskopijom (FTIR-ATR) kao i morfologija uzoraka pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Hidrofilnost materijala je određena mjerenjem kontaktnog kuta.

## 2. OPĆI DIO

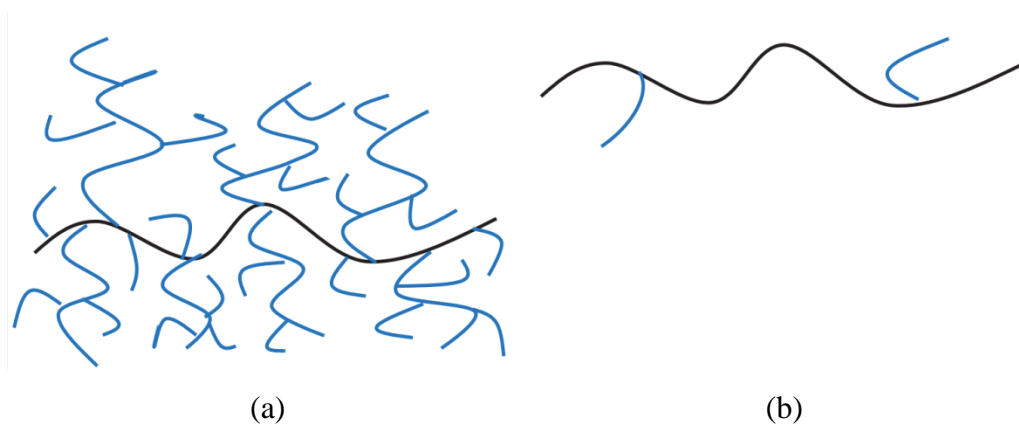
### 2.1. Ambalaža za pakiranje hrane

Zbog velike potražnje za materijalima za pakiranje hrane, industrija pakiranja postala je jedan od najvažnijih komercijalnih sektora u svijetu. Globalna proizvodnja plastike 2020. godine iznosila je oko 2,11 milijuna tona godišnje od čega industrija pakiranja hrane zauzima čak 47 %, a očekuje se da će do kraja 2024. proizvodnja porasti na 2,43 milijuna tona. Većina materijala za pakiranje hrane izrađuje se od plastike na bazi nafte. Zbog toga industrija plastike uvelike ovisi o fosilnim gorivima, stoga povećanje cijena prirodnog plina i nafte može utjecati na ekonomiju tržišta plastike [1]. U tu svrhu najčešće korišteni polimeri su polietilen tereftalat (PET), polipropilen (PP), polietilen (PE), poliamid (PA), politrimetilen tereftalat (PTT) i polivinilklorid (PVC) kako je prikazano na slici 1 [8,9,10].



Slika 1. Globalna proizvodnja plastike u 2020. godini [1]

Prvi poliolefinski materijal koji se kontinuirano koristi u prehrambenoj industriji od 1940-ih godina je polietilen [11]. Obzirom na razgranatost polimernog lanca, postoje dvije vrste polietilena, polietilen niske gustoće (LDPE) i polietilen visoke gustoće (HDPE). Polietilen niske gustoće pokazuje veći stupanj kratkolančanih i dugolančanih grananja u odnosu na polietilen visoke gustoće kako je prikazano na slici 2 [12].



**Slika 2.** Shematski prikaz strukture; (a) LDPE, (b) HDPE [12]

LDPE pokazuje niži stupanj kristalnosti od HDPE. Općenito je LDPE prikladan za pakiranje hrane zahvaljujući visokoj otpornosti prema vlazi i visokoj toplinskoj stabilnosti uz izvrsnu otpornost na abraziju i kemikalije [13]. Iako niska cijena samog materijala, netoksičnost, izvrsna mehanička čvrstoća te toplinska i kemijska otpornost čini PE dobrim izborom za pakiranje hrane, no njegova loša barijerna svojstva nerijetko ograničavaju njegovu upotrebu za pakiranje hrane [12,14].

Postoji i velik interes prema ambalaži na bazi polipropilena jer se može koristiti kao ambalaža za pakiranje hrane, posebno za posude za hranu koje se mogu kuhati uz prisutnost mikrovalova [15]. PP ima linearni ugljikovodični lanac koji se sastoji isključivo od ugljikovih atoma zbog čega ima hidrofobna svojstva. Jedan je od izvanrednih polimera zbog svoje niske cijene, male propusnosti vodene pare, izvrsne otpornosti na kemikalije i abraziju zajedno s otpornošću na visoke temperature. Unatoč njegovim izvanrednim karakteristikama, otežana razgradnja i slaba barijerna svojstva (osobito prema kisiku) ograničavaju široku upotrebu ovog materijala u prehrambenoj industriji [12].

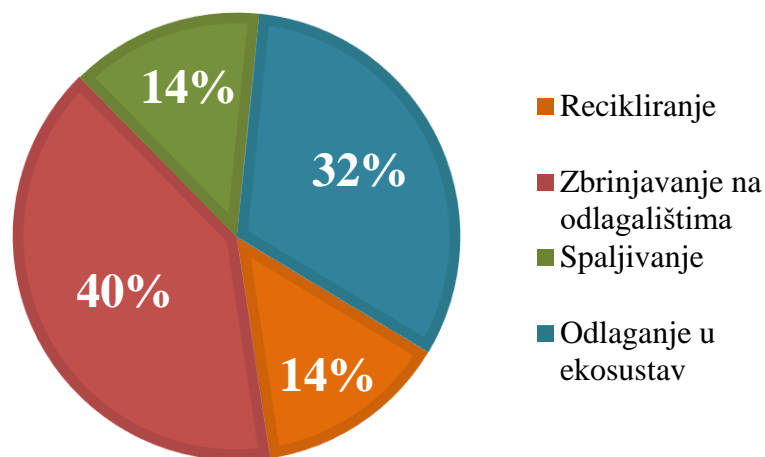
Nakon polietilena i polipropilena, polivinil klorid (PVC) ističe se kao treća najčešće primjenjivana ambalaža za pakiranje hrane [12]. Glavni nedostaci PVC-a kao ambalaža za hranu su velika krutost sa slabom fleksibilnošću, loša toplinska svojstva i poteškoće u obradi taline. Zapravo, visok sadržaj klora i stabilnost PVC-a utječu na odlaganje i obradu PVC otpada budući da proces spaljivanja može pridonijeti emisiji klorovodika i organskih halogenih spojeva [16,17].

Ambalaža na bazi polistirena (PS) zauzima četvrto mjesto u prehrambenoj industriji nakon PE, PVC i PP [12]. PS je aromatski polimer koji nastaje procesom polimerizacije monomera stirena [18]. Njegove jedinstvene karakteristike poput izvrsnih mehaničkih svojstava, visoke toplinske stabilnosti, niske propusnosti vlage, jednostavnosti obrade i niske

cijene čine PS materijalom visokog potencijala za pakiranje hrane [19]. Međutim, slaba podložnost razgradnji i visoki troškovi recikliranja PS-a glavni su problem budući da je vrlo stabilan i ima veliku molekularnu težinu. Osim toga, toksičnost i neželjeni spojevi PS-a također dovode do onečišćenja okoliša, zdravstvenih problema ljudi i poremećaja ekosustava [20,21].

Polietilen tereftalat (PET), koji pripada skupini aromatskih poliester, najpoznatiji je materijal koji se koristi za izradu boca za piće. Dobivanje PET-a uključuje reakciju esterifikacije etilen glikola i tereftalne kiseline ili dimetil tereftalata. U usporedbi s ostalim vrstama PET posjeduje superiornu mehaničku čvrstoću, dobra svojstva zadržavanja plina, toplinsku i kemijsku stabilnost te je jeftin materijal. Iako se PET može reciklirati, prisutnost aromatskih ostataka čini PET otpornim na hidrolitičku razgradnju i napad mikroorganizama [12].

Generalno, prednost prethodno spomenutim polimerima daje se zbog njihovih izvrsnih barijernih i mehaničkih svojstava, obilne dostupnosti i cjenovne isplativosti [22]. Međutim, odlaganjem takve sintetičke plastike, emisija stakleničkih plinova, odnosno akumulacija ugljičnog dioksida i metana u okolišu rezultira velikim ekološkim posljedicama [2]. Uobičajene metode koje se koriste za gospodarenje plastičnim otpadom su odlaganje u ekosustav, spaljivanje te zbrinjavanje na odlagalištima što uvelike uzrokuje onečišćenje okoliša (slika 3) [23].

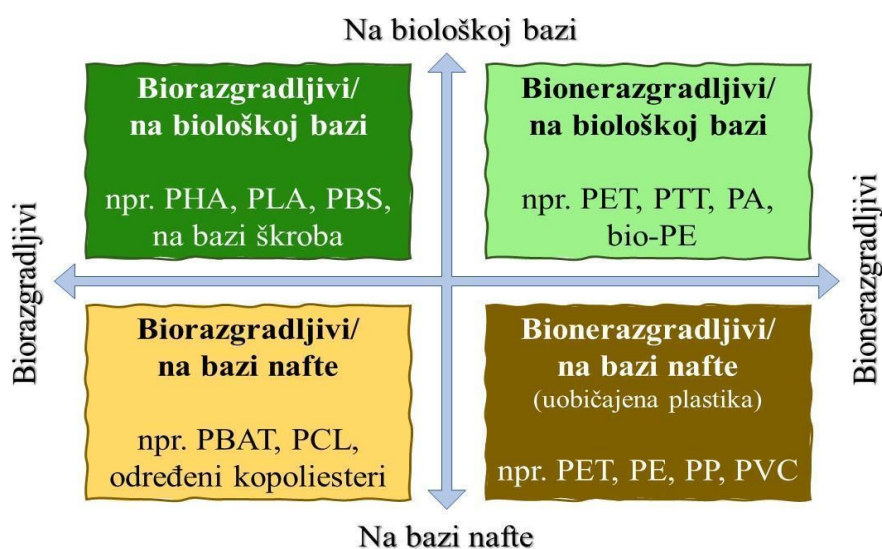


**Slika 3.** Gospodarenje ambalažnim otpadom [23]

Nadalje, korištenje plastike na bazi fosilnih goriva ograničena je zbog njene prirode koja se ne može reciklirati ili nije biorazgradljiva. Stoga je prednost daje alternativnim sirovinama za proizvodnju plastike [3].

## 2.2. Biorazgradljivi i sintetski polimeri

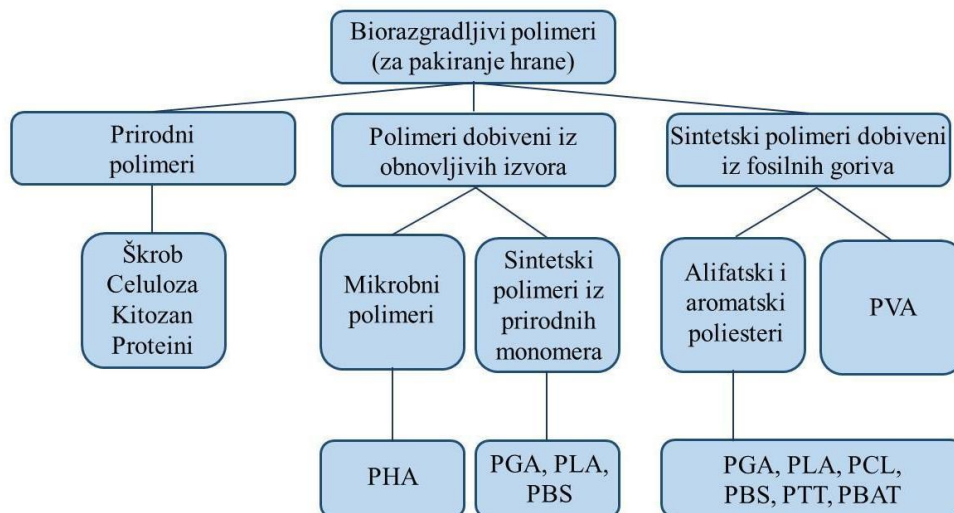
Posebna skupina polimera koja je podložna biorazgradnji jesu biorazgradljivi polimeri. Prema definiciji Međunarodne organizacije za standarde (ISO) kemijska struktura biorazgradljivih polimera značajno se mijenja u specifičnim okolišnim uvjetima [24,25]. Općenito se polimeri mogu podijeliti obzirom na podrijetlo i biorazgradljivost. Prema tome, postoje polimeri na biološkoj bazi i na bazi nafte, odnosno biorazgradljivi i bionerazgradljivi polimeri (slika 4) [1].



**Slika 4.** Vrste polimera obzirom na podrijetlo i biorazgradljivost [1]

Polimeri temeljeni na biološkoj bazi nisu nužno biorazgradljivi. Biorazgradljivi polimeri ne temelje se nužno na obnovljivim izvorima jer je biorazgradnja u korelaciji s kemijskom strukturom spoja, a ne s njegovim podrijetlom. Konkretno, vrsta kemijske veze u molekulama definira vremensko razdoblje biorazgradnje [26]. Najbolja svojstva pokazuju biorazgradljivi polimeri na biološkoj bazi te se smatraju najboljom alternativom za konvencionalnu plastiku [4].

U području pakiranja koriste se različiti prirodni i sintetski biorazgradljivi polimeri [25]. Obzirom na podrijetlo polimera, mogu se podijeliti na prirodne, sintetske i modificirane prirodne polimere [27]. S ekološkog gledišta, klasifikacija se temelji na podrijetlu sirovina, polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora (biološkog podrijetla) i neobnovljivih izvora (fosilnih goriva) (slika 5) [28].



**Slika 5.** Klasifikacija biorazgradljivih polimera prema podrijetlu [28]

Celuloza pripada skupini prirodnih polimera i sastoji se od D-glukopiranoznih jedinica povezanih  $\beta$ -1,4-glikozidnim vezama, s visoko zbijenom strukturom zbog intermolekulskih i intramolekulskih vodikovih veza [29,30]. Među biorazgradljivim materijalima celuloza je jedna od najzastupljenijih obnovljivih tvari u svijetu i atraktivan polimer u proizvodnji zelene ambalaže za hranu. Celuloza nudi nekoliko prednosti uključujući nisku cijenu, ekološku prihvatljivost, visoku mehaničku čvrstoću i netoksičnost [31]. Osim toga, celulozni filmovi imaju dobru žilavost, vlačnu čvrstoću, visok površinski sjaj i izvrsnu prozirnost [1]. Iako celuloza ima veliki potencijal kao materijal za pakiranje hrane, njezina visoka polarnost rezultira lošim barijernim svojstvima [12]. Stoga se celuloza i njezini derivati nerijetko miješaju s drugim polimerima u svrhu poboljšanja loših svojstava same celuloze [1].

Polikaprolakton (PCL) sintetski je biopolimer, odnosno alifatski poliester, sintetiziran polimerizacijom otvaranja prstena  $\epsilon$ -kapolaktone. Naširoko se koristi kao materijal zahvaljujući velikoj biokompatibilnosti, biorazgradljivosti, niskoj temperaturi obrade, superiornoj čvrstoći i dobrim barijernim svojstvima. Nedostatak PCL-a je njegova mehanička čvrstoća [12]. Međutim, u mješavini PCL-a i kitozana opažaju se niske vrijednosti propusnosti vodene pare u usporedbi s čistim filmovima [32].

Polibutilen sukcinat (PBS) može se sintetizirati reakcijom polikondenzacije 1,4-butandiola sa jantarnom kiselinom. PBS je potencijalan materijal za razvoj ambalaže za hranu na biološkoj osnovi zbog niske cijene, poboljšane toplinske stabilnosti i kemijske otpornosti. Unatoč tim svojstvima, njegova sposobnost propuštanja svjetla i visoka cijena uz preveliku propusnost vodene pare ograničavaju njegovu upotrebu u prehrambenoj industriji [12].

Škrob je najčešći biljni polisaharid za razvoj bioplastičnih filmova. Različiti oblici škroba često se nalaze u obliku mješavine s drugim prirodnim polimerima kao biorazgradljivi premazi ili filmovi za pakiranje kako bi se poboljšala mehanička svojstva, propusnost vodene pare, toplinska stabilnost te smanjila hidrofilitnost, odnosno topljivost u vodi [1,33].

Kolagen je najzastupljeniji protein u prirodi. Njegovu strukturu čine tri umrežena  $\alpha$ -lanca, dok je denaturirani derivat kolagena nazvan želatina sastavljen od mnogih polipeptida i proteina. Kolagen je bogat aminokiselinama kao što su metionin, hidroksiprolin/prolin i glicin. Bioplastika na bazi kolagena sintetizirana je postupkom ekstruzije i uključuje različite primjene, dok proizvodnja filmova od želatine zahtjeva stvaranje otopine. Bioplastični filmovi na bazi kolagena imaju dobra mehanička svojstva, npr. objavljeno je da hidrolizirani kolagenski filmovi imaju izvrsnu vlačnu čvrstoću. Međutim, filmovi od želatine posjeduju loša mehanička i barijerna svojstva što ukazuje na njihovo hidrofilno svojstvo [1].

Nadalje, filmovi od kitozana posjeduju dobra mehanička svojstva i imaju prednost sposobnosti integracije funkcionalnih tvari, na primjer, kao vitamini i nosači koji oslobađaju antimikrobna sredstva. Derivati kitozana povoljni su zbog biokompatibilnosti, biorazgradljivosti i antibakterijskog djelovanja. Međutim, filmovi od kitozana nisu prikladni za primjenu u pakiranju zbog činjenice da imaju veliku propusnost vodene pare [33].

Polibutilen adipat tereftalat (PBAT) linearni je aromatski kopoliester dobiven kondenzacijom 1,4-butandiola sa smjesom tereftalne kiseline i adipinske kiseline. Pri koncentraciji tereftalne kiseline većoj od 35 mas. % PBAT pokazuje izvrsna svojstva. Kako se sadržaj povećava iznad 55 mas. %, stopa biorazgradnje PBAT-a se smanjuje. PBAT je fleksibilan i mekan poput PCL-a pa se koristi u proizvodnji filmova, filamenata, boca i lijevanih proizvoda. Može se miješati s celulozom, škrobom i drugim biorazgradljivim polimerima [32].

Načelno, prednosti ovih polimera su njihova biorazgradljivost, dodatna prehrambena vrijednost, antimikrobna i antioksidativna svojstva, podrijetlo, relativno niska cijena, rasprostranjenost i činjenica da nemaju negativan utjecaj na okoliš kao tradicionalni polimerni materijali. Međutim, većina biorazgradljivih polimera pokazuje neka ograničenja kao što su toplinska otpornost, barijerna i mehanička svojstva koja značajno mogu utjecati na kvalitetu, rok trajanja i sigurnost hrane unutar pakiranja [25]. Svojstva kao što su vlačna čvrstoća, brzina prijenosa vodene pare, brzina prijenosa kisika, prekidno istežanje i temperatura taljenja različitih biorazgradljivih i termoplastičnih, odnosno bionerazgradljivih polimera prikazani su u tablici 1. i 2. [32]



Tablica 1. Svojstva termoplastičnih polimera [32]

Polimer	Vlačna čvrstoća [MPa]	WVTR (38 °C), 90 % RH [g m <sup>-2</sup> dan <sup>-1</sup> ]	OTR (25 °C), 0 % RH [g m <sup>-2</sup> dan <sup>-1</sup> ]	Prekidno istezanje [%]	Temperatura taljenja [°C]	Literatura
LDPE	10	16-23	7000-8500	349	109	[34,35]
HDPE	28	5-8	2300-3100	213	115-135	[35,36]
PVC	46-52	150-200	8-150	26	75-105	[37,38]
PET	62	32	130	60-85	240-275	[39,40]
PP	40-50	9-11	2300-3100	100	160	[41,42]
orijentirani PP (OPP)	31-48	4-7	1200-2500	46-60	170	[41-42]
orijentirani polistiren (OPS)	22	105-155	4350-6200	11-20	74-110	[43]
visokootporni polistiren (HIPS)	27	79-340	320-400	37	90	[44]

Tablica 2. Svojstva biorazgradljivih polimera [32]

Polimer	Vlačna čvrstoća [MPa]	WVTR (38 °C), 90 % RH [g m <sup>-2</sup> dan <sup>-1</sup> ]	OTR (25 °C), 0 % RH [g m <sup>-2</sup> dan <sup>-1</sup> ]	Prekidno istezanje [%]	Temperatura taljenja [°C]	Literatura
Škrob	4,8-8,5	7,78-9,0	12,11	35-100	160	[45,46]
Celuloza	13-59	4,59-9,0	390	4,1-10,0	256	[43]
Hitin/ kitozan	38,2-77,3	0,535-1,300	11-50	17-76	290	[45]
Kolagen/ želatina	17,46	290,64	-	20,28	150-160	[47]
PCL	16	20-25	700-800	250-300	58-60	[48,49]
PGA	13	10	1	40	220-230	[50]
PBS	40	2200-2300	1,72-2,00	150	90-120	[51]
PLA	44	27-50	0,303-0,400	30,7	175	[52]

Maksimalna količina naprezanja koju materijal može podnijeti prije nego što dođe do loma predstavlja vlačnu čvrstoću tog materijala. To je jedna od najčešćih mehaničkih metoda za određivanje čvrstoće bilo kojeg materijala [32]. Mehanička svojstva važna su za zaštitu pakiranja hrane, odnosno određuju stabilnost pakiranja kako bi se spriječilo oštećenje, odnosno pucanje tijekom rukovanja, skladištenja i transporta [12,32]. Vlačna čvrstoća ovisi o vrsti polimera, uvjetima obrade, dodacima, kemijskoj modifikaciji i mješavinama. Vlačna čvrstoća materijala mijenja se preradom i skladištenjem. Uspoređujući vlačnu čvrstoću iz tablice 1. vrijednosti se smanjuju redom PET > PVC > PP > OPP > HDPE > HIPS > OPS > LDPE. U slučaju biorazgradljivih polimera vrijednosti vlačne čvrstoće smanjuju se redom PLA > PBS > hitin > škrob > kolagen > PCL > poli(glikolna) kiselina (PGA) > celuloza > škrob. Mnogi biorazgradljivi polimeri imaju gotovo istu vrijednost vlačne čvrstoće u usporedbi s termoplastičnim polimerima što upućuje na to da se biorazgradljivi polimeri mogu koristiti kao alternativa [32].

Količina vodene pare koja prolazi po jedinici vremena i površine materijala za pakiranje naziva se brzina prijenosa vodene pare (WVTR), odnosno propusnost vodene pare.

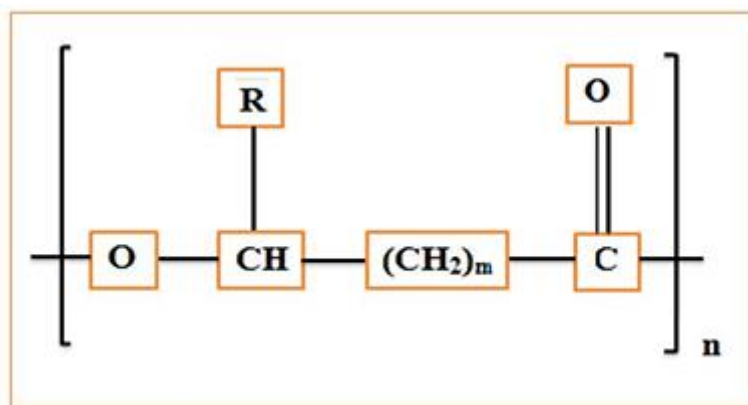
Prehrambeni proizvodi osjetljivi su na vlagu jer porastom udjela vlage, rok trajanja prehrambenog proizvoda se smanjuje. U nekim slučajevima, WVTR je važan čimbenik pri odabiru materijala za pakiranje hrane jer neki od prehrambenih proizvoda zahtijevaju određeni udio vlage poput mliječnih proizvoda, mesa, plodova mora. WVTR se uglavnom mjeri na 38 °C pri relativnoj vlažnosti (RH) od 90 %. WVTR u slučaju termoplastičnih polimera opada redom PVC > OPS > HIPS > PET > LDPE > PP > HDPE > OPP, a u slučaju biorazgradljivih polimera, trend opadanja vrijednosti je sljedeći; PBS > kolagen > PLA > PCL > PGA > škrob > celuloza > PHB > hitin kako je navedeno u tablici 2. Biorazgradljiva plastika ima manju propusnost vodene pare od termoplastičnih polimera pa se može koristiti za skladištenje suhih proizvoda [32].

Koeficijenti propusnosti kisika (OPC) pokazuju količinu kisika koja može proći kroz materijal po jedinici površine i vremena pod tlakom. Kao rezultat niskog OPC-a, proces oksidacije je inhibiran što produljuje vijek trajanja proizvoda. OTR se obično mjeri na 25 °C pri 0 % RH. OTR u termoplastičnim polimerima slijedi redoslijed LDPE > OPS > PP > HDPE > OPP > HIPS > PET > PVC i u slučaju biorazgradljivih polimera PCL > celuloza > PHB > hitin > škrob > PBS > PGA > PLA. OTR kod biorazgradljivih polimera manji je u odnosu na termoplastične polimere, odnosno oni propuštaju samo određenu količinu kisika [32].

Prekidno istezanje može se definirati kao omjer promijenjene duljine prema početnoj duljini. Mjeri do koje se mjere materijal može rastegnuti ili izdužiti bez pucanja. Ove su vrijednosti pokazatelj koliko je polimer duktilan. Mjeri se u postocima i što je veća vrijednost, polimer je jači. Većina termoplasta ima visoki postotak istezanja kao što su LDPE i HIPS. Neki drugi polimeri imaju relativno nisku vrijednost, uključujući OPS i PVC. Biorazgradljivi polimeri obično pokazuju nizak postotak istezanja osim PCL-a koji ima 250-300 % (približno isto kao i HDPE) [32].

### 2.3. Polihidroksialkanoati

Polihidroksialkanoati (PHA) su biopolimeri sintetizirani od strane mikroorganizama kao lipidne inkluzije za skladištenje energije u obliku granula unutar stanične strukture. Francuski znanstvenik Lemoigne prvi je otkrio PHA u bakteriji *Bacillus megaterium* u obliku poli(3-hidroksibutirata) (PHB) 1925. godine [53]. Molekula PHA sastoji se od monomernih jedinica (R)-hidroksimasne kiseline, odnosno svaka monomerna jedinica ima R skupinu (bočni lanac) kao zasićenu, nezasićenu, supstituiranu ili razgranatu alkilnu skupinu. Monomerne jedinice međusobno su povezane esterskom vezom [54]. Osnovna struktura PHA prikazana je na slici 6, a u tablici 3. prikazana je nomenklatura obzirom na broj ugljika, odnosno R skupinu [54,55].



Slika 6. Osnovna struktura PHA [54]

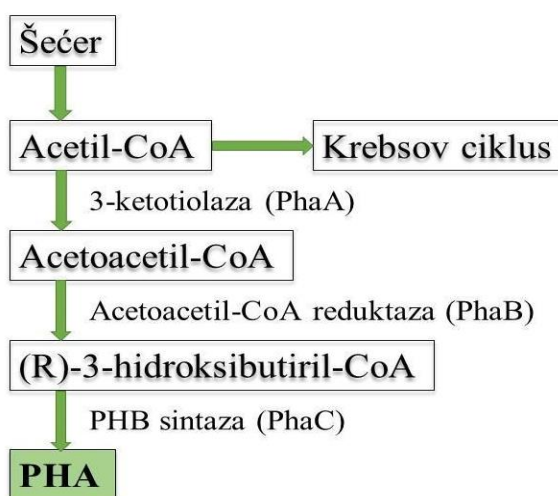
Tablica 3. Nomenklatura polihidroksialkanoata obzirom na R skupinu i broj ugljika [55]

R skupina	Broj ugljika	PHA polimer
Metil	C <sub>4</sub>	Poli(3-hidroksibutirat)
Etil	C <sub>5</sub>	Poli(3-hidroksivalerat)
Pentil	C <sub>6</sub>	Poli(3-hidroksiheksanoat)
Butil	C <sub>7</sub>	Poli(3-hidroksiheptanoat)
Pentil	C <sub>8</sub>	Poli(3-hidroksioktanoat)
Heksil	C <sub>9</sub>	Poli(3-hidroksinonanoat)
Heptil	C <sub>10</sub>	Poli(3-hidroksidekanoat)
Oktil	C <sub>11</sub>	Poli(3-hidroksiundekanoat)
Nonil	C <sub>12</sub>	Poli(3-hidroksidodekanoat)
Decil	C <sub>13</sub>	Poli(3-hidroksitridekanoat)
Undecil	C <sub>14</sub>	Poli(3-hidroksitetradekanoat)
Dodecil	C <sub>15</sub>	Poli(3-hidroksipentadekanoat)
Tridecil	C <sub>16</sub>	Poli(3-hidroksiheksadekanoat)

Polihidroksialkanoati dijele se u različite skupine na temelju duljine strukturnog lanca. PHA kratke duljine lanca (scl-PHA) sastoje se od monomernih jedinica od 3-5 ugljika. Kao takvi ističu se poli(3-hidroksivalerat) i poli(3-hidroksibutirat). PHA kratke duljine lanca izuzetno su kruti i krti te nemaju vrhunska mehanička svojstva potrebna za biomedicinske primjene i filmove za pakiranje hrane. PHA srednje duljine lanca (mcl-PHA) sastoje se od monomernih jedinica od 6 do 14 ugljika. Oni su elastomerni, ali imaju nisku mehaničku čvrstoću što ograničava njihovu primjenu. PHA dugog lanca sadrže monomerne jedinice koje se sastoje od 15 ili više ugljika [54]. PHA su poznati kao potpuno biosintetski i biorazgradljivi s nultim toksičnim otpadom. Učinkovito se razgrađuju u okolišu jer su mnogi mikroorganizmi u tlu sposobni izlučivati polihidroksibutirat depolimeraze, enzime koji hidroliziraju esterske veze polimera u monomere i oligomere topive u vodi. Mikroorganizmi zatim metaboliziraju te

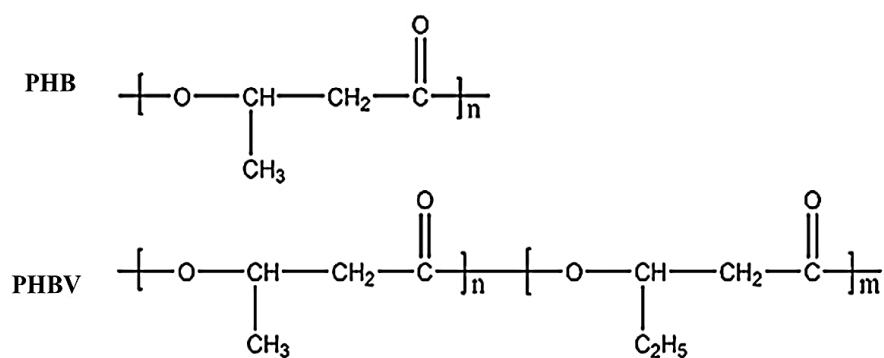
produkte razgradnje u vodu i ugljični dioksid [56]. Konkretno, PHA filmovi debljine 0,07 mm mogu se razgraditi u tlu već nakon 6 tjedana [53].

Bakterije pohranjuju PHA unutar citoplazme gdje postoje kao granule veličine od 0,2 do 0,5  $\mu\text{m}$  [53]. Bakterije se mogu podijeliti u dvije skupine obzirom na proizvodnju PHA. U prvoj skupini bakterije zahtijevaju hranjive tvari kao što su fosfor, dušik, kisik ili magnezij za nakupljanje PHA i one ne nakupljaju PHA tijekom faze rasta, dok druga skupina nakuplja PHA tijekom faze rasta. Primjerice, bakterije *Ralstonia eutropha*, *Pseudomonas oleovorans* i *Pseudomonas putida* pripadaju prvoj skupini, dok *Escherichia coli* pripada drugoj. Također, i prokariotski i eukariotski tip mikroorganizama može proizvesti različite vrste PHA. PHA zabilježeni su u krvi i tkivima ljudi i životinja, a koriste se za kontrolu napadaja, metaboličkih bolesti i povećanje učinkovitosti rada srca. Sinteza PHA temelji se na fermentaciji šećera, osiguravanjem velike količine ugljika i ograničavanjem izvora dušika u supstratu. Pri ograničenoj količini kisika i hranjivih tvari, bakterijska se stanica ne može dijeliti i rasti, a bakterijski metaboliti sintetiziraju hidroksialkil-CoA(HA-CoA). Proizvodi se acetil-CoA koji djeluje kao intermedijer u svim sintezama PHA polimera iz staničnih metaboličkih putova poput Krebsovog ciklusa. Metabolička pretvorba iz acetil-CoA u PHA ovisi o količini hranjivih tvari u mediju. Pri visokoj dostupnosti hranjivih tvari acetil CoA preusmjeren u Krebsov ciklus osigurava energiju za rast stanica i inhibira sintezu 3-ketotiolaze (PhaA) i tako blokira sintezu PHA. Međutim, u neuravnoteženoj opskrbi hranjivim tvarima, koenzim A izravno se preusmjerava na proizvodnju 3-ketotiolaze i rezultira nakupljanjem PHA u bakterijskoj stanici (slika 7) [4].



**Slika 7.** Sinteza PHA fermentacijom šećera [4]

Budući da se PHA pohranjuju unutar stanica, metode za ekstrakciju biopolimera su složene i skupe. Ekstrakcija otapalom je najčešće korištena tehnika za ekstrakciju PHA zbog svoje jednostavnosti i lakoće rada. U studiji koja je uglavnom uključivala ekstrakciju polihidroksioktanoata pomoću različitih otapala kao što su tetrahidrofuran (THF), 2-propanol, n-heksan, etilacetat, aceton i diklormetan, najučinkovitije otapalo bio je diklormetan na sobnoj temperaturi dajući oko 86 % iskorištenja. Metoda flotacije modifikacija je ekstrakcije otapalom u kojoj se otapalo koristi za ekstrakciju PHA nakon čega slijedi tzv. samoplutanje staničnih ostataka. Ova metoda pokazala je visoku čistoću do 98 % te ima druge prednosti uključujući smanjenje rasipanja ekstrahiranog polimera i korištenje netoksičnih otapala. Superkritični fluidi najnoviji su tehnološki napredak koji se danas koristi zbog svoje niske toksičnosti i cijene [53]. Metoda kemijske digestije nudi prednosti poput visoke čistoće (više od 90 %), mogućnost primjene na velikoj količini i gustoći stanica te ne uzrokuje razgradnju polimera. Enzimska digestija (sa ili bez mehaničke obrade) također se odlikuje visokom čistoćom i smanjenim korištenjem kemikalija u odnosu na druge metode, no manje je prihvatljiva zbog visokih troškova [57]. Općenito su polihidroksialkanoati topljivi u kloroformu i drugim kloriranim otapalima. Njihova temperatura staklastog prijelaza varira od -50 do 4 °C, a temperatura taljenja od 40 do 180 °C. Temperatura razgradnje, vlažna čvrstoća, Youngov modul, propusnost vodene pare i kisika variraju ovisno o vrsti polimera i sastavu monomerne jedinice [53]. Također su netoksični i biokompatibilni. Imaju visok stupanj polimerizacije, visoko su kristalni, optički aktivni i izotaktički (stereokemijska pravilnost u ponavljajućim jedinicama) i netopljivi u vodi. Ove značajke čine ih konkurentnim petrokemijski dobivenim polimerima [58]. Najpoznatiji predstavnici polihidroksialkanoata su poli(hidroksibutirat) i poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) čije su strukture prikazane na slici 8 [59].



**Slika 8.** Kemijska struktura PHB i PHBV [59]

Kao što je vidljivo iz slike 8, PHBV je kopolimer hidroksibutirata i hidroksivalerata [59]. Tablica 4. i 5. daju uvid u barijerna i mehanička svojstva PHB, PHBV i pojedinih nerazgradljivih polimera [60].

Tablica 4. Barijerna svojstva PHB, PHBV, PET, LDPE i LDPE s dodatkom škroba [60]

Polimer	OTR, 0% RH [mL m <sup>-2</sup> dan <sup>-1</sup> ]	WVTR, 100% RH [g m <sup>-2</sup> dan <sup>-1</sup> ]	Temperatura [°C]	Debljina materijala [mm]
PHB	183,00	1,16	30	1,00
PHBV	-	1,39	30	1,00
PET	9,44	3,48	22	4,60
LDPE	-	7,90	38 (90% RH)	0,75
LDPE + 5 mas. % škrob	-	36,85	38 (90% RH)	0,75

Tablica 5. Mehanička svojstva PHB, PHBV, PET, LDPE i LDPE s dodatkom škroba [60]

Polimer	Temperatura taljenja [°C]	Temperatura staklastog prijelaza [°C]	Youngov modul elastičnosti [MPa]	Vlačna čvrstoća [MPa]	Prekidno istezanje [%]
PHB	180	4	3500	43,0	5
PHBV	145	1	1200	20,0	50
PET	245-265	73-80	2800-4100	48-72	30-300
LDPE	110	-30	200	10,0	620
PP	176	0	1700	3,8	400



Obzirom da je PHB krut i krt materijal, uvođenje kopolimera HV (hidoksivaleratne jedinice) poboljšava njegova mehanička svojstva tako da se smanjuje stupanj kristalizacije i temperatura taljenja što rezultira smanjenjem vlačne čvrstoće te povećanjem prekidnog istezanja.

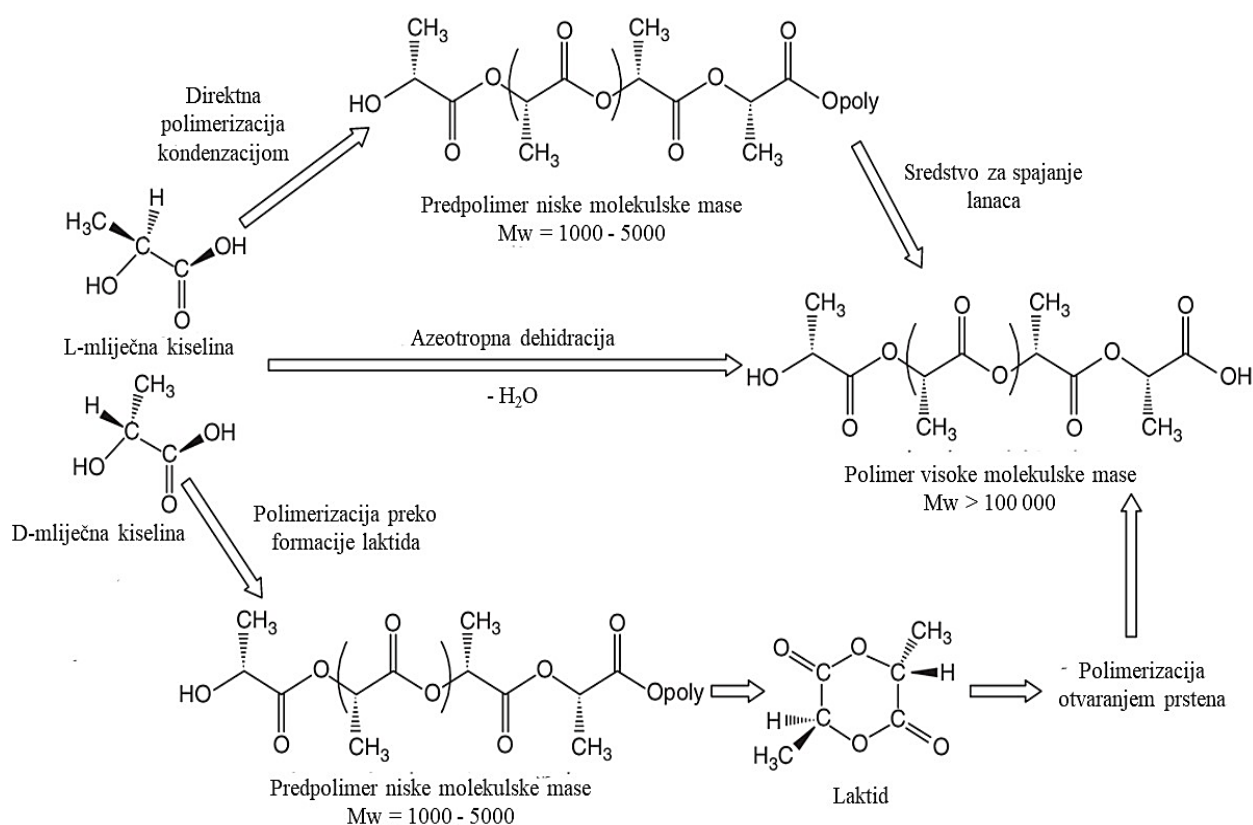
Općenito je PHB vrlo dobar termoplastičan materijal s visokim stupnjem kristalizacije (veći od 50 %), dok se PHA srednje dužine lanca ponašaju kao elastični materijali koji imaju niže talište i niži stupanj kristalizacije. Važna značajka gotovo svih PHA materijala je da imaju nisku propusnost vodene pare što ih čini sličnim PET materijalu [61]. Općenito, PHBV se može sintetizirati dodavanjem propionske kiseline hranjivoj sirovini koja se daje bakterijama. Također se pri sintezi koristi miješani izvor ugljika. PHBV je visoko kristalni polimer s temperaturom staklastog prijelaza u rasponu od  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ovisno o sastavu samog kopolimera. Čisti kopolimer je krt, manje od PHB. Temperatura taljenja i mehanička svojstva mogu se promijeniti ovisno o sadržaju jedinice hidroksivalerata. Talište kopolimera, kao i temperatura staklastog prijelaza i kristalnost smanjuju kako se povećava sadržaj hidroksivaleratne jedinice. Žilavost raste, a vlačna čvrstoća opada s povećanjem HV jedinica. Stopa razgradnje PHBV je brža od PHB. Kinetika razgradnje ovisi o strukturi (kopolimer ili homopolimer) i kristalnosti. Mikrobiološki se razgrađuje unutar 5-6 tjedana u  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  u aerobnim uvjetima. Razgradnja je brža uz proizvodnju metana u anaerobnim uvjetima [32].

Upravo zbog svojih izvrsnih svojstava, danas se PHA koriste u gotovo svim aspektima života, ne samo u prehrambenoj industriji (za pakiranje hrane). Tako su se PHA pokazali prikladnim za mnoge primjene u medicinskom polju. Tehnika davanja lijekova javlja se kao interdisciplinarna znanost usmjerena na poboljšanje zdravlje čovjeka. Glavni cilj u sustavu isporuke lijekova je isporuka lijekova kontrolirano i ciljano kako bi se poboljšala njihova učinkovitost. Dakle, zbog njihovog podrijetla (iz prirodnih izvora), koriste se kao sirovina za proizvodnju tableta, nanočestica itd. Na primjer: PHB, PHVB i njihovi kopolimeri koriste se za isporuku antibiotika. PHA može služiti za poticanje rasta stanica opskrbom hranjivim tvarima. Te tzv. skele dostupne su u obliku igala, filmova, šavova itd. Tako 3D skele razvijene korištenjem PHA nanovlakana koriste se za oporavak hrskavice. Previjanje rane provodi se uz pomoć hlapljivih otopina PHA. Ovi materijali stvaraju tanki film preko rane kako bi se spriječila kontaminacija. Postoje mnoge druge medicinske primjene ovih polimera koje uključuju regeneraciju mekog tkiva, oporavak živaca, kardiovaskularne tretmane, itd. PHA ima mnoge primjene i u poljoprivredi. Poboljšavaju vijek trajanja biljaka u nepogodnim uvjetima. Jedna od konkretnih primjena PHB-a u poljoprivredi je kontrolirano otpuštanje pesticida i

insekticida. Potencijalne primjene PHA u poljoprivredi uključuju i biorazgradljive plastične folije za zaštitu usjeva, inkapsulacija sjemenki i gnojiva, itd. [54].

## 2.4. Poli(mliječna) kiselina

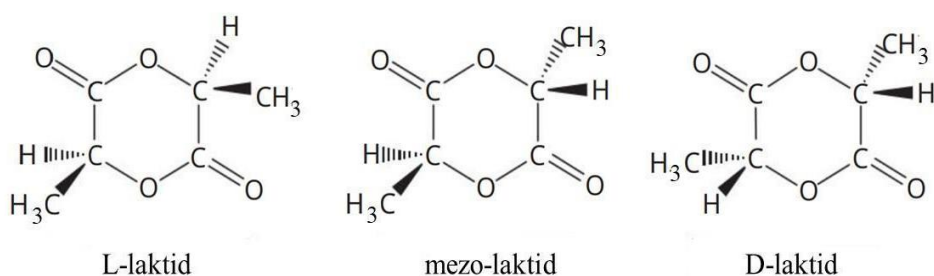
Poli(mliječna) ili polilaktidna kiselina (PLA) pripada skupini alifatskih poliestera koji se obično sintetiziraju iz  $\alpha$ -hidroksikiselina. Osnovni monomer poli(mliječne) kiseline je 2-hidroksipropionska kiselina ili mliječna kiselina koja se može proizvesti fermentacijom ugljikohidrata ili kemijskom sintezom. Stoga sinteza poli(mliječne) kiseline počinje proizvodnjom mliječne kiseline i završava njezinom polimerizacijom. Česti međukorak u sintezi jest formiranje laktida [7,63]. Slika 9 pokazuje da se sinteza PLA može odvijati na 3 različita načina [7].



**Slika 9.** Načini sinteze poli(mliječne) kiseline [7]

Kondenzacijska polimerizacija jedan je od načina sinteze poli(mliječne) kiseline. Uključuje korištenje sredstva za spajanje lanaca što povisuje složenost i cijenu samog procesa. Ostatak vezivnog sredstva i nečistoće jedni su od nedostataka kondenzacijske polimerizacije koji mogu utjecati na svojstvo biorazgradljivosti poli(mliječne) kiseline. Azeotropna dehidracija drugi je način sinteze PLA koji se koristi za dobivanje dugih polimernih lanaca.

Tom metodom zaostaju ostaci katalizatora koji je nužan za provedbu reakcije, a mogu uzorkovati razgradnju. Također, važno je uzeti u obzir toksičnost ostataka katalizatora obzirom na primjenu nastale PLA. Najprihvatljivija metoda sinteze PLA je polimerizacija otvaranjem prstena laktida kojom se dobiva čista PLA visoke molekulske mase. Kao što je prikazano na slici 10, mliječna kiselina ima dvije optički aktivne konfiguracije, L i D izomere, a laktid kao međuprodukt također pokazuje različite stereoforme [7].



**Slika 10.** Konfiguracija laktida obzirom na asimetrični ugljikov atom [7]

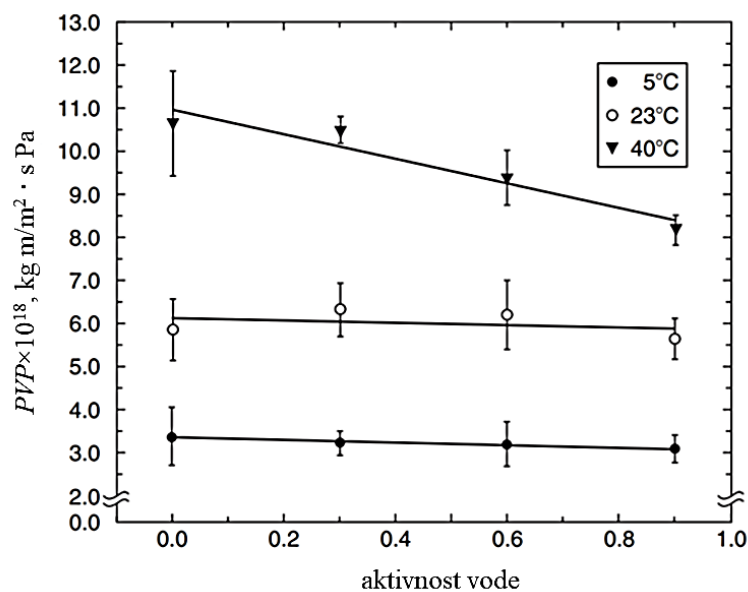
Dakle, ciklički dimer mliječne kiseline spaja dvije molekule mliječne kiseline i nastaje L-laktid ili LL-laktid (dvije molekule L-mliječne kiseline), D-laktid ili DD-laktid (dvije molekule D-mliječne kiseline) i mezo-laktid ili LD-laktid (molekula L-mliječne kiseline i D-mliječne kiseline). Mješavina L- i D-laktida daje racemični laktid. Laktid se obično dobiva depolimerizacijom PLA niske molekulske mase pod sniženim tlakom. Različiti postoci nastalih izomera laktida ovise o sirovini izomera mliječne kiseline, temperaturi, prirodi i sadržaju katalizatora. Ključna točka u većini procesa je odvajanje stereoizomera za kontrolu konačne strukture PLA (npr. vakuumskom destilacijom koja se temelji na razlici u vrelištim mezo-, L- ili D-laktida) [7].

Svojstva PLA, kao i drugih polimera, ovise o molekulskim karakteristikama, uređenosti strukture, kristalnosti, morfologiji i stupnju orijentacije lanca. Može se proizvesti u potpuno amorfnoj formi ili s do 40 % kristalne strukture. PLA smole koje sadrže više od 93 % L-mliječne kiseline su polukristalne, ali one koje sadrže 50-93 % potpuno su amorfne. Ovisno o uvjetima pripreme, PLLA kristalizira u različitim oblicima ( $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ ).  $\alpha$ -oblik pokazuje dobro definirani difrakcijski uzorak. Taj je oblik, s temperaturom taljenja od 185 °C, stabilniji od  $\beta$ -oblika, koji ima temperaturu taljenja 175 °C [64]. Literaturni podaci daju različite podatke o gustoći PLA. Većina vrijednosti za kristalni polimer ističe se oko 1,29 g cm<sup>-3</sup> u usporedbi s 1,25 g cm<sup>-3</sup> za amorfni materijal. Kinetika kristalizacije PLA opsežno je proučavana i utvrđeno

je da je prilično spora kao u slučaju PET-a. Brzina kristalizacije povećava se sa smanjenjem molekulske mase [66]. Tipična temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) PLA kreće se od 50 °C do 80 °C, dok se temperatura taljenja ( $T_m$ ) kreće od 130 °C do 180 °C. Enantiomerno čisti PLA je polukristalni polimer s  $T_g$  od 55 °C i  $T_m$  od 180 °C. Za polukristalni PLA,  $T_m$  je funkcija različitih parametara obrade i početne PLA strukture. Prema Ikada i Tsuji temperatura taljenja smanjuje se uz prisutnost mezo-laktidnih jedinica [65]. Nadalje, kristalna područja PLA jača su i otpornija na razgradnju zbog čega se PLA koristi za sintezu proizvoda gdje se zahtijeva visoka trajnost. Štoviše, te kristalne zone mogu imati prednosti uključujući poboljšanje toplinske stabilnosti, kemijske otpornosti i veće krutosti filmova [66].

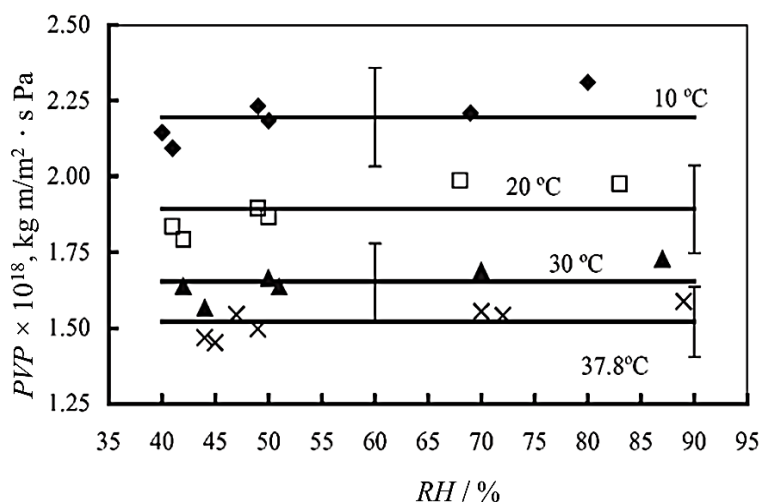
Površinska energija od ključne je važnosti za mnoge procese i izaziva međupovršinsku napetost. Utvrđeno je da površinska energija PLA sastavljena od 92 % L-laktida i 8 % mezo-laktida iznosi 49 mJ m<sup>-2</sup> što upućuje na relativno hidrofobnu strukturu. Pogodno otapalo za PLA i za većinu odgovarajućih kopolimera je kloroform. Ostala otapala su klorirani ili fluorinirani organski spojevi, dioksan, dioksolan i furan [7].

Budući da se PLA nerijetko primjenjuje u pakiranju hrane, njezina barijerna svojstva uvelike su istražena. Koeficijenti propusnosti CO<sub>2</sub> za PLA niži su od polistirena na 25 °C i 0 % RH te veći od PET-a. Budući da se difuzija odvija kroz amorfnu područja polimera, povećanje opsega kristalizacije rezultira smanjenjem propusnosti. Na slici 11 prikazana je propusnost kisika za PLA filmove koji sadrže 98 % L-mliječne kao funkciju aktivnosti vode [63].



**Slika 11.** Ovisnost koeficijenta propusnosti kisika za PLA filmove o aktivnosti vode pri različitim temperaturama [63]

Povećanje temperature uzrokuje i povećanje koeficijenta propusnosti kisika. Nadalje, vrijednosti koeficijenta propusnosti vodene pare (PVP) određene su na 10, 20, 30 i 37,8 °C u rasponu od 40 % do 90 % RH. Iz Slike 12 vidljivo je da je propusnost vodene pare za 98 %-tni L-mliječni polimer praktički konstantna [63].

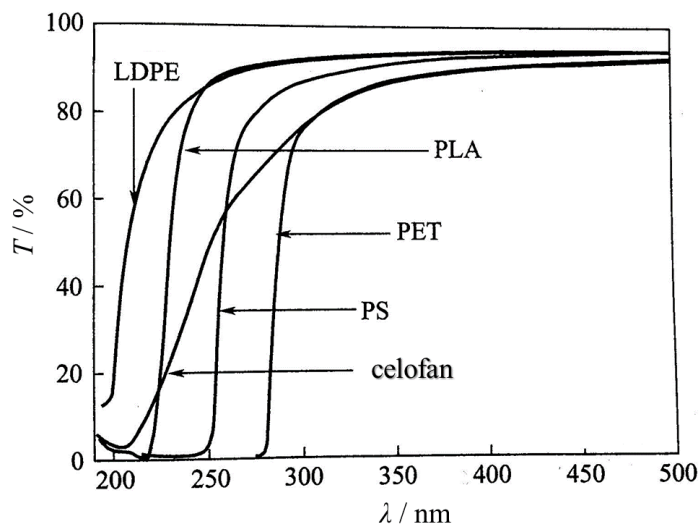


**Slika 12.** Ovisnost koeficijenta propusnosti vodene pare o relativnoj vlažnosti pri određenim temperaturama za PLA [63]

Generalno, barijerna svojstva PLA uglavnom nisu puno bolja u usporedbi s drugim polimerima [66]. Mehanička svojstva PLA mogu se u velikoj mjeri razlikovati, od mekih i elastičnih materijala do krutih materijala visoke čvrstoće ovisno o samoj strukturi i obradi materijala. Na primjer, komercijalni PLA koji sadrži 92 % L-laktida i 8 % mezo-laktida ima Youngov modul 2,1 GPa i prekidno istezanje 9 %. Nakon plastifikacije Youngov modul smanjuje se na 0,7 MPa, a prekidno istezanje raste na 200 % s odgovarajućim pomakom  $T_g$  s 58 °C na 18 °C [67]. Ovaj primjer ukazuje na to da se mehanička svojstva PLA mogu lako podesiti za različite primjene [7].

Apsorpcija vidljivog i UV svjetla jedan je od glavnih čimbenika koji utječu na kvalitetu hrane. Zaštita hrane osjetljiva na svjetlost poput sokova, vitaminskih i sportskih napitaka, mliječnih proizvoda i jestivih ulja od UV zračenja kada se pakira u plastične posude opširno je proučavana. Na primjer, utvrđeno je da svjetlost utječe na okus i u manjoj mjeri nutritivni sadržaj mlijeka [68]. UV svjetlo podijeljeno je na tri različita područja valnih duljina. UV-A (400–315 nm), koje se često naziva "crno svjetlo", područje je najveće valne duljine i najmanje energije. Predstavlja većinu prirodne UV svjetlosti i odgovorno je za tamnjenje i pigmentaciju ljudske kože. UV-B (315– 280 nm) djelomično je blokirano ozonskim omotačem te uzrokuje fotokemijsku razgradnju plastike. UV-C (280–100 nm) općenito se dobiva iz umjetnih izvora

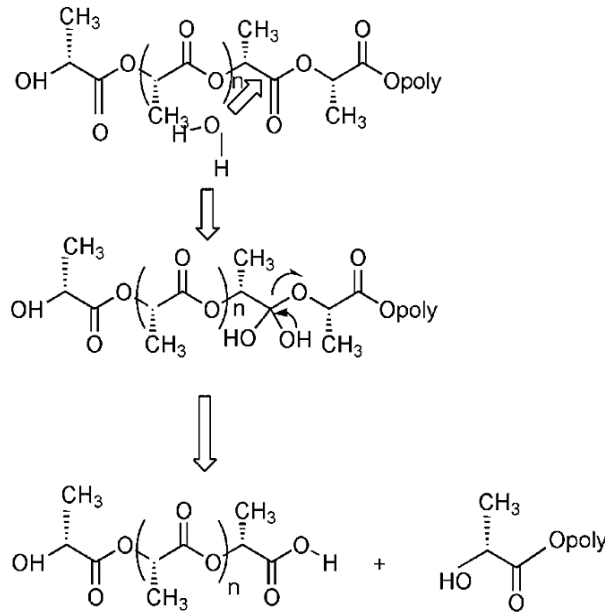
svjetlosti. Količina apsorpcije i transmisije UV svjetla koristi se za karakterizaciju uzoraka polimera. Svojstva PLA proučavana su u usporedbi sa komercijalnim PS, PET, LDPE i celofanskim filmom. Slika 13 prikazuje ovisnost transmisije ( $T$ ), odnosno propuštanja zračenja o valnoj duljini svjetlosti ( $\lambda$ ) za prethodno spomenute polimere [63].



**Slika 13.** Ovisnost transmitiranog zračenja i valne duljine zračenja za pojedine polimere [63]

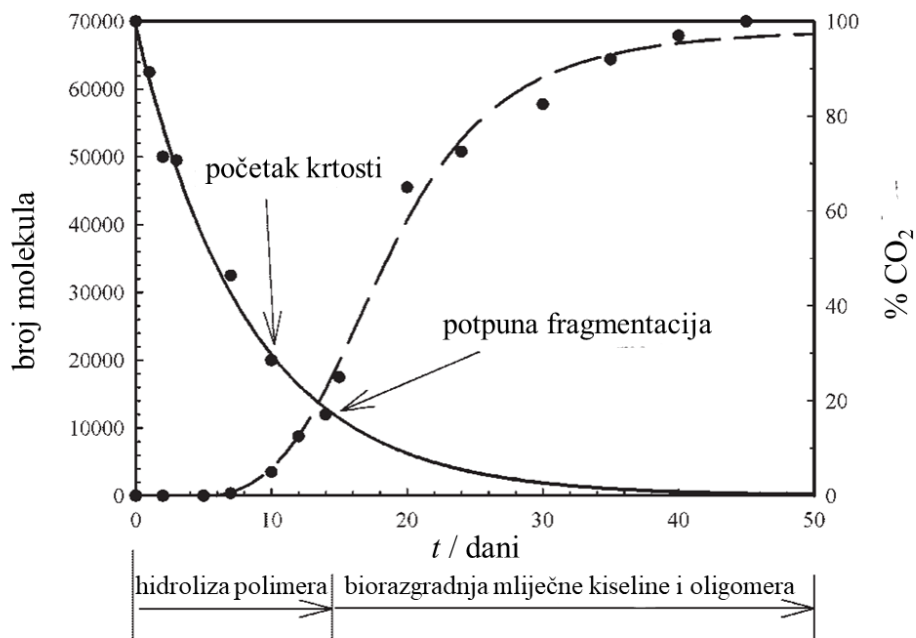
PLA ne pokazuje gotovo nikakvo propuštanje UV-C zračenja (190–220 nm). Međutim, na 225 nm količina UV svjetla koju propušta PLA značajno raste. Na 250 nm propušta se 85 % UV svjetla, a na 300 nm propušta se 95 % UV svjetla. Dakle, dok se UV-C ne prenosi, gotovo sva UV-B i UV-A svjetlost prolazi kroz filmove. PLA propušta manje UV-C svjetla od LDPE, ali PET, PS i celofan propuštaju manje UV-B i UV-A od PLA i LDPE. Štoviše, PET ne propušta UV-C i UV-B zračenje koje je najštetnije za hranu. Iz toga razloga se polimeri poput PLA vrlo često miješaju s drugim polimerima u svrhu poboljšanja tog svojstva [63].

Općenito, PLA se razgrađuje prvenstveno hidrolizom, nakon nekoliko mjeseci izlaganja vlazi. U prvom koraku razgradnja je potaknuta hidrolizom i cijepanjem esterskih veza u polimernoj strukturi (slika 14) [63].



**Slika 14.** Hidroliza PLA i smanjenje molekulske mase [63]

Proces slijedi kinetiku prvog reda. U drugom koraku molekularna težina se smanjuje sve dok mikroorganizmi prirodno ne metaboliziraju mliječnu kiselinu i oligomere niske molekulske mase što rezultira stvaranjem ugljičnog dioksida i vode (slika 15) [63].



**Slika 15.** Biorazgradnja PLA u kompostu na 60°C [63]

Iako je proces razgradnje PLA jednostavan, na brzinu razgradnje mogu utjecati mnogi čimbenici. Brzina razgradnje polimera uglavnom je određena reaktivnošću polimera s vodom

i katalizatorima. Svaki čimbenik koji utječe na reaktivnost kao što su veličina i oblik čestica, temperatura, vlaga, kristalnost, udio izomera, koncentracija zaostale mliječne kiseline, molekulska masa, difuzija vode i nečistoće metala iz katalizatora utjecat će na brzinu razgradnje polimera. Visoke temperature i vlažnost (50-60 °C) uzrokuju ubranu razgradnju PLA [61]. Poznato je da se amorfni dijelovi poliestera podvrgavaju hidrolizi prije kristalnih područja. Generalno, razgradnja PLA u okolišnim uvjetima traje od 6 mjeseci do 2 godine što je jedan od nedostataka PLA [7].

Komercijalno dostupna PLA ambalaža može imati bolja mehanička svojstva od polistirena i svojstva više ili manje usporediva s PET ambalažom. Zbog svoje visoke cijene početna uporaba PLA kao ambalažnog materijala bila je za spremnike za hranu i piće. Jedna od prvih tvrtki koja je koristila PLA kao materijal za pakiranje bila je Danone (Francuska) u čašama jogurta za njemačko tržište. Tijekom posljednjeg desetljeća upotreba PLA-a kao ambalažnog materijala povećala se diljem Europe, Japana i SAD-a, uglavnom u području svježih proizvoda gdje se PLA koristi kao ambalaža za hranu poput voća i povrća. Trenutno se PLA koristi u vrećama za kompostiranje za promicanje nacionalnih ili regionalnih programa kompostiranja. Međutim, da bi se zadovoljilo šire tržište, moraju se prevladati neki nedostaci PLA, kao što su njegova ograničena mehanička, barijerna i toplinska svojstva. PLA se sve češće koristi i u medicini. Do nedavno su se izrađivale pločice od titana koje su danas zamijenile pločice od PLA zbog moguće razgradnje. Naime, naprezanja se kroz određeni vremenski period prenose na oštećeno područje tijela. Mehanička svojstva PLA pločice slabe tijekom razgradnje, a kost koja zarasta postupno preuzima opterećenje. Također, upotrebom biorazgradljive pločice nema potrebe za operacijom u svrhu njenog uklanjanja. Osim u ortopediji, PLA se koristi u sustavima za dostavu lijekova, proizvodnji šavova i stentova, itd. [7].

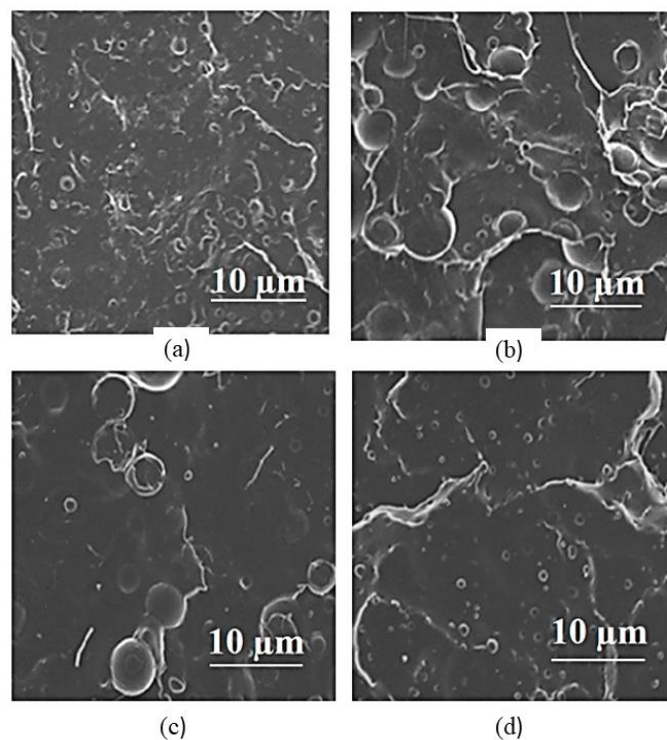
#### **2.4.1. Polimerne mješavine na bazi poli(mliječne) kiseline**

Poznato je da se svaki polimerni materijal odlikuje određenim svojstvima i posjeduje nedostatke što ograničava njegovu primjenu. Jedno od mogućih rješenja za poboljšanje svojstava polimernog materijala jest dobivanje polimernih mješavina, odnosno miješanje dvaju polimera koji u konačnici rezultiraju poboljšanim svojstvima pojedinačnih materijala. Drugim riječima, glavni je cilj miješanja polimera postići jeftine, lako dostupne i komercijalno održive proizvode s jedinstvenim svojstvima. Osim što se postižu bolja svojstva, polimerne mješavine prikladne su za recikliranje i biorazgradnju čime je spriječeno nagomilavanje plastičnog otpada u prirodi te produljuju životni vijek matičnog polimera. Mješljivost pojedinačnih polimera



uvijek se smatra ključnim faktorom za klasificiranje polimernih mješavina. Pojam mješljivosti opisuje homogenost polimernih smjesa na određenoj temperaturi. Na to mogu utjecati različiti čimbenici kao što su morfologija, intermolekulska interakcija, kristalna faza, površinska napetost, itd. Prema tome, postoje potpuno mješljive, djelomično mješljive i nemješljive polimerne mješavine. Generalno, temperatura staklastog prijelaza igra važnu ulogu u mješavini koja se može miješati. Matične komponente imaju vlastite  $T_g$  vrijednosti koje se mijenjaju i pojavljuju s novom vrijednošću nakon miješanja s drugim polimerima. Kod mješljivih mješavina javlja se samo jedno staklište na temperaturi koja se nalazi u području između  $T_g$  čistih komponenata. Nemješljive mješavine imaju oštro sučelje, grubu morfologiju i slabo prijanjanje između faza.  $T_g$  nije oštra i obično se javlja više vrijednosti. Točnije, u binarnim polimernim mješavinama postoje dvije vrijednosti  $T_g$  i komponente se ne miješaju pa donekle zadržavaju vlastite vrijednosti  $T_g$ . Mješavine koje se djelomično miješaju pokazuju svojstva između smjesa polimera koje se mogu miješati i onih koje se ne miješaju. U djelomično mješljivim mješavinama mali dio jedne komponente otopljen je u drugoj. Odlikuju se s više od jedne vrijednosti  $T_g$  te se nalaze između vrijednosti čistih komponenata i potpuno mješljivih polimernih mješavina [5].

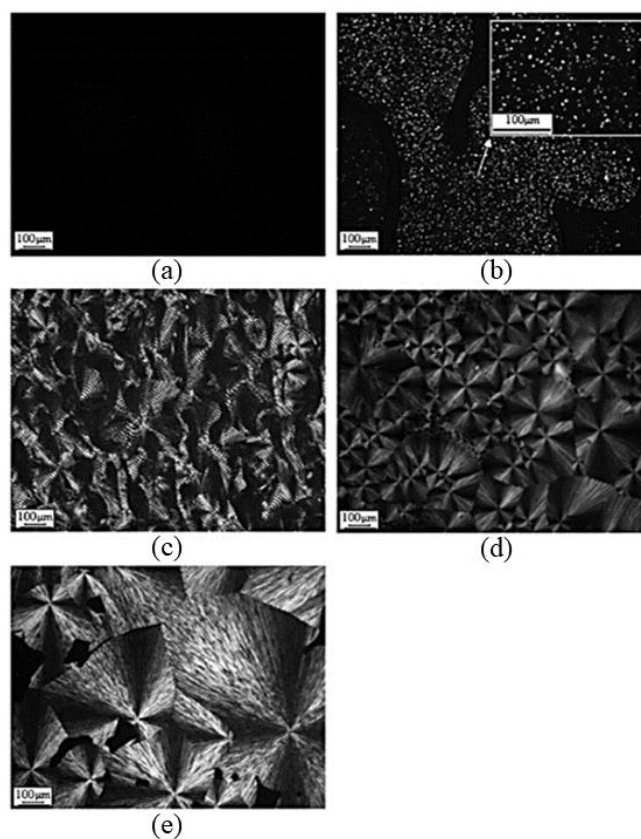
Prehrambena industrija danas daje sve veću pozornost polimernim mješavinama za pakiranje hrane. Dakako, prednost imaju mješavine na bazi biorazgradljivih polimera koji, osim što imaju potencijalna svojstva, u manjoj mjeri utječu na okoliš u odnosu na teško razgradljive. Poli(mliječna) kiselina pokazala se kao izvrstan materijal za pakiranje hrane obzirom na visoki modul elastičnosti, visoku čvrstoću, prozirnost, nisku toksičnost, biokompatibilnost, itd [68]. Unatoč navedenim prednostima, PLA ima određene nedostatke (krhkost (relativno produljenje pri prekidu PLA je 2,5–6 %), spora biorazgradnja, relativna hidrofobnost, visoka cijena, loša barijerna svojstva i žilavost) koji se poboljšavaju miješanjem s drugim polimerima [69,70]. Mješavine PLA i PCL proučavali su mnogi znanstvenici. Obzirom na strukturu takvih mješavina, dokazana je prisutnost međufaznih slojeva. Noroozi i sur. proučavali su mješavine PLA/PCL različitih omjera [70]. Utvrđeno je da se u mješavinama formiraju ravnomjerno raspršene kapljice, odnosno PCL kao dispergirana faza kada je sadržaj PCL-a do 30 mas. % (slika 16) [71,72].



**Slika 16.** SEM fotografije mješavina PLA/PCL: a) 90/10, b) 70/30, c) 30/70, d) 10/90 [72]

Međutim, povećanjem sadržaja PCL-a veličina kapljica povećava se zbog koalescencije [73]. Jasna razlika između dvije faze ukazuje na visoku nemješljivost ovog sustava. Također, povećanjem sadržaja PCL-a iznad 50 mas. % morfologija ukazuje na stvaranje kontinuirane strukture [74]. Deng i sur. proučavali su polimerne mješavine na bazi PLA i PBAT [75,76]. Eksperimentalno je dokazano da se produljenje pri prekidu naglo povećava s oko 10 % na 300 % u sastavu gdje se udio PBAT kreće se od 10 do 20 mas. %. Modul elastičnosti mješavina PLA/PBAT može se poboljšati ako je sadržaj PLA najmanje 40 mas. % [75,76]. Kada je sadržaj PLA u mješavini od 10 do 40 mas. %, nema značajnog učinka na vlačnu čvrstoću materijala. Povećanjem sadržaja PBAT-a dolazi do smanjenja vlačne čvrstoće i modula elastičnosti [77].

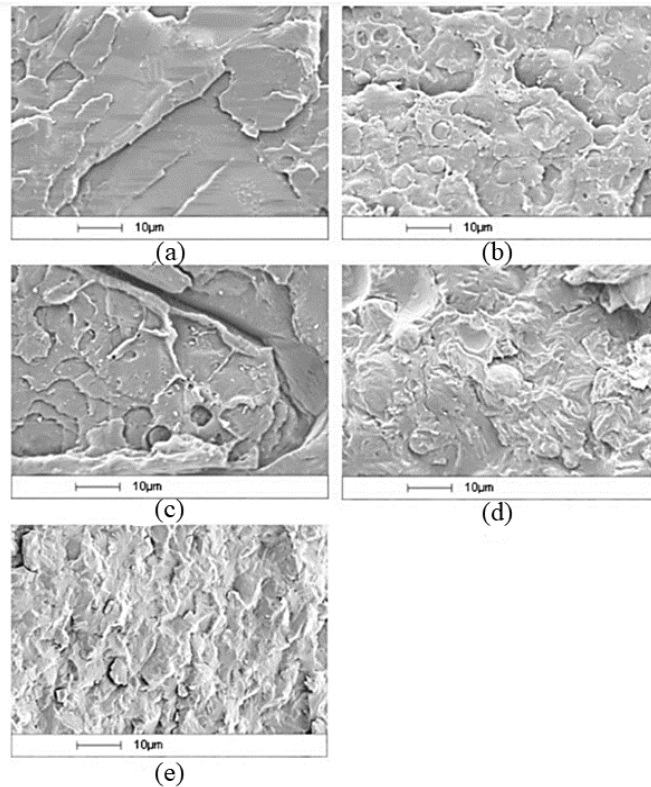
Polihidroksialkanoati često se koriste kao komponente za miješanje s PLA i drugim prirodnim polimerima [6]. Zhang i sur. istraživali su svojstva mješavina PLA/PHB [78]. Ispitivani su čisti uzorci PLA i PHB te mješavine s 25, 50 i 75 mas. % PLA. Dobivene su optičke mikrofotografije PLA/PHB mješavina u polariziranom svjetlu prikazane na slici 17 [78].



**Slika 17.** Optičke mikrografije polarizirane svjetlosti sferulita PHB u mješavinama PLA/PHB: (a) 100/0, (b) 75/25, (c) 50/50, (d) 25/75, i (e) 0 /100 [78]

Kao što je i očekivano, nema vidljivih sferulita u čistom PLA uzorku što ukazuje na činjenicu da je PLA amorfan. Nasuprot tome, čisti uzorak PHB visoko je kristalan pokazujući velike sferulite. Prisutnost amorfnog PLA značajno smanjuje veličinu PHB sferulita, osobito pri sadržaju većem od 50 mas. %. Slika 17b prikazuje optičku mikrofotografiju mješavine sa 75 mas. % PLA. Vidljivo je da su PHB sferuliti vrlo mali (5  $\mu\text{m}$ ) i dobro dispergirani u kontinuiranoj amorfnoj PLA fazi. Međutim, u mješavinama PLA/PHB 50/50 i 25/75 kristalni PHB postaje kontinuirana faza [78].

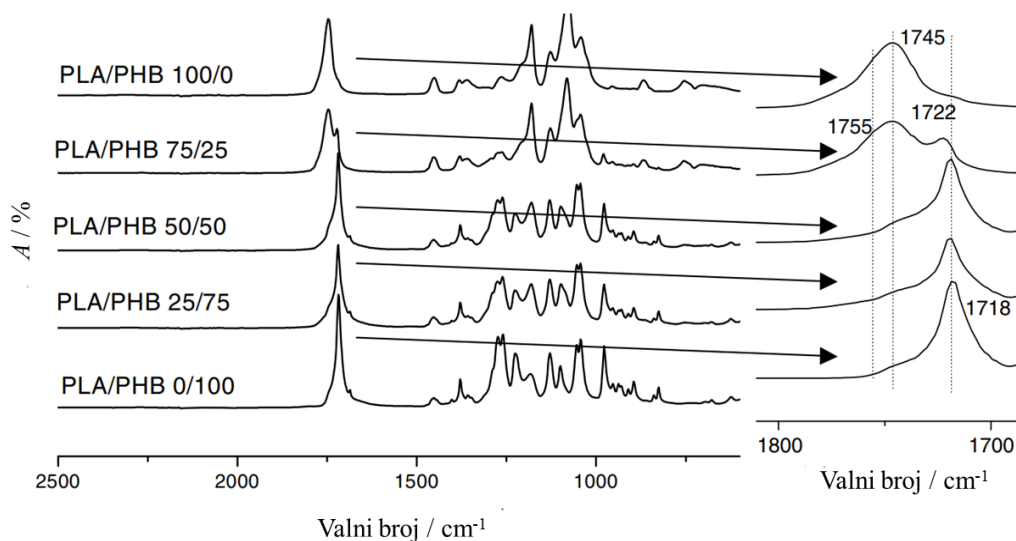
U svrhu ispitivanja strukturnih svojstava korištena je pretražna elektronska mikroskopija (SEM) za snimanje prijelomnih površina mješavina (slika 18) [78].



**Slika 18.** SEM mikrofotografije prijelomnih površina mješavina PLA/PHB:

(a) 100/0, (b) 75/25, (c) 50/50, (d) 25/75, i (e) 0/100 [78]

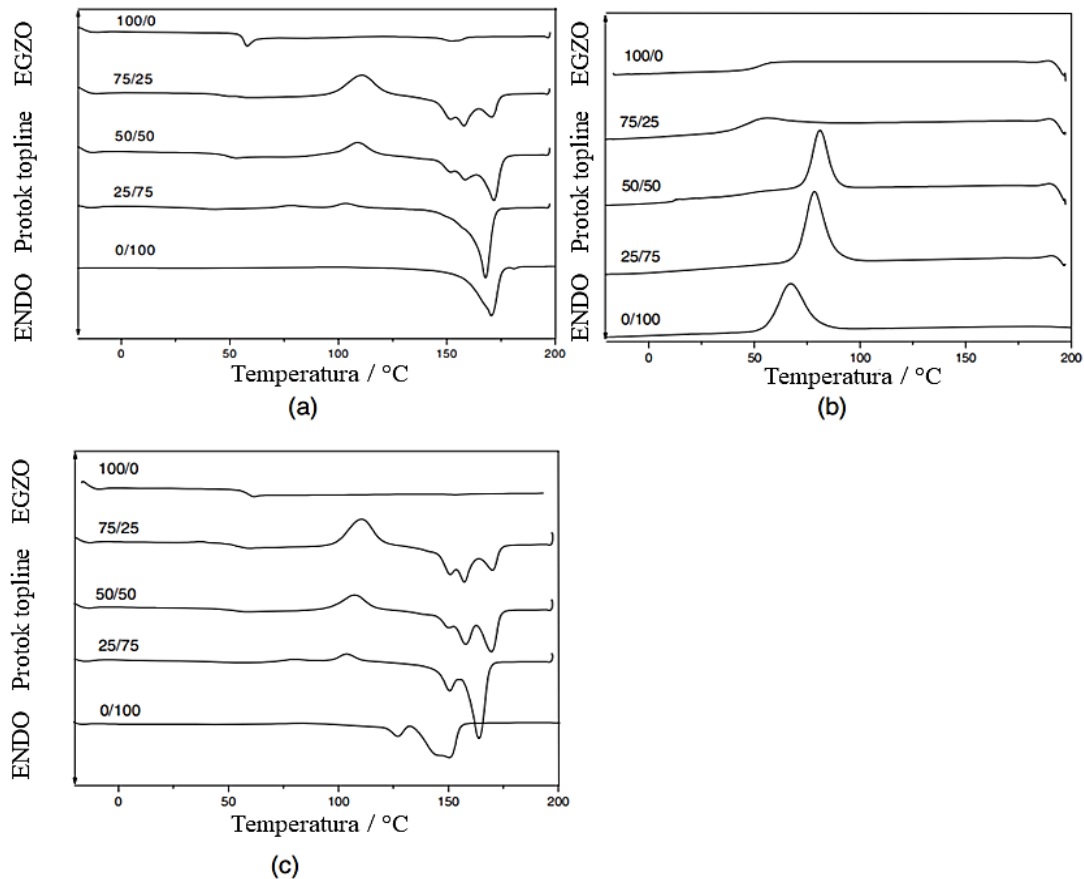
Vidljivo je da uzorak čiste PLA pokazuje tipičnu prijelomnu površinu amornog polimera, dok čisti PHB pokazuje nepravilnu prijelomnu površinu zbog svoje kristalne strukture. Sve tri PLA/PHB mješavine sastoje se od dvije faze što ukazuje na činjenicu da PLA i PHB nisu mješljivi. Slika 18b pokazuje da čestice PHB dispergiraju kao punilo u PLA što bi trebalo poboljšati mehanička svojstva. Slika 19 prikazuje FTIR spektre uzoraka PLA/PHB mješavina [78].



**Slika 19.** FTIR spektri uzoraka PLA i PHB te njihovih mješavina [78]

U spektru čiste PLA vrpca na  $1745\text{ cm}^{-1}$  jakog je intenziteta koji je povezan s vibracijom amorfne karbonilne skupine. Signal vibracije karbonilne skupine PLA na  $1755\text{ cm}^{-1}$  vrlo je slab i ne može se jasno identificirati u spektru. U spektru čistog PHB postoji jak i oštar signal na  $1718\text{ cm}^{-1}$  koji se pripisuje vibracijama rastezanja kristalnih karbonilnih skupina. U isto vrijeme, signal vibracije amorfne karbonilne skupine PHB na  $1740\text{ cm}^{-1}$  vrlo je slab i ne može se detektirati. FTIR spektri mješavina PLA/PHB pokazuju dva signala istežanja karbonilne skupine zbog PLA odnosno PHB te se mijenja odnos intenziteta tih dviju vrpca obzirom na sastav. Rezultati pokazuju da, iako se PLA i PHB općenito ne mogu miješati, postoji interakcija između PLA i PHB u mješavini PLA/PHB 75/25. Razlog tome može biti posljedica reakcije transesterifikacije između PHB i PLA tijekom obrade. Specifikacije mješavina PLA/PHB 50/50 i 25/75 vrlo su slične onoj kod PHB te prema tome polimeri u tim omjerima nisu mješljivi [78].

DSC krivulje mješavina PLA/PHB s brzinom zagrijavanja od  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  prikazane su na slici 20 [78].



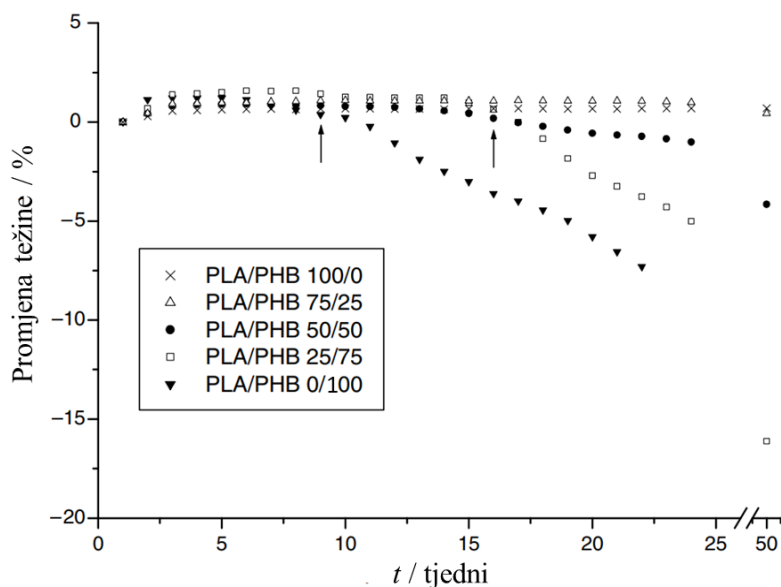
**Slika 20.** DSC krivulje mješavina PLA/PHB dobivene iz (a) prvog ciklusa zagrijavanja, (b) ciklusa hlađenja i (c) drugog ciklusa zagrijavanja [78]

Tijekom prvog ciklusa zagrijavanja, kao što je prikazano na slici 20a, čisti PLA ima  $T_g$  na oko 55 °C i vrhunac taljenja na oko 155 °C. Za čisti PHB opaža se oštar signal taljenja na 172 °C i bez vidljivog staklastog prijelaza. Vrhovi rekristalizacije PLA na oko 107 °C mogu se vidjeti u svim PLA/PHB mješavinama. Međutim, PLA/PHB mješavina sa 75 mas. % PLA pokazuje relativno jak rekristalizacijski signal koji je posljedica malih, fino dispergiranih PHB kristala koji djeluju kao nukleacijski agensi u PLA. Nadalje, DSC krivulje pokazuju da se komponente u mješavinama PLA/PHB 25/75 i 50/50 ne mogu miješati obzirom da su vidljiva tri signala u procesu taljenja. Konačno, već mali dodatak PHB značajno doprinosi toplinskoj stabilnosti PLA [78].

Rezultati DSC pokazali su poboljšani modul PLA/PHB mješavina iznad  $T_g$  PLA zbog rekristalizacije PLA komponente. Stabilna mješavina PLA/ PHB 75/25 imala je poboljšana mehanička svojstva. Sve mješavine PLA/PHB pokazuju dvije različite temperature staklastog prijelaza što također potvrđuje nemješljivost spomenutih komponenti. Nadalje, promjene u vrijednostima  $T_g$  ukazuju na postojanje interakcija između PLA i PHB. Dodavanje PLA može

se koristiti za poboljšanje mehaničkih svojstava PHB. Mješavina PLA/PHB 75/25 pokazuje poboljšana vlačna svojstva u usporedbi s čistim PLA zbog učinka ojačanja malih fino raspršenih kristala PHB [78].

U svrhu istraživanja biorazgradnje uzoraka mješavina PLA/PHB, praćena je promjena težine uzoraka u tlu tijekom vremena (slika 21) [78].



**Slika 21.** Promjena težine uzoraka mješavina PLA/PHB različitih sastava u tlu tijekom vremena [78]

Vrijednosti promjene težine za sve uzorke povećale su se na početku ukopavanja u tlo. To se pripisuje apsorpciji vode samih komponenti. Vidljivo je da PHB jače upija vodu od PLA. Vrijednost promjene težine čistog uzorka PLA gotovo je konstantna nakon prva tri tjedna što ukazuje da su uzorci PLA teško razgradljivi u tlu na sobnoj temperaturi. Tijekom 8 tjedana promjena težine čistog PHB značajno se počinje smanjivati. Za mješavinu PLA/PHB 75/25 postupna biorazgradnja dogodila se tek u 23. tjednu što upućuje na doprinos biorazgradnji samih uzoraka dodatkom PHB. Također, koeficijent propusnosti kisika PHB gotovo je duplo manji u odnosu na PLA što znači da dodatak PHB znatno može doprinijeti barijernim svojstvima PLA [78].

Drugi često korišteni polimer iz skupine polihidroksialkanoata je PHBV. Poznato je da njegova svojstva ovise o sadržaju hidroksivaleratne jedinice (HV). Pri vrlo niskom sadržaju HV, PHBV je sličan konvencionalnoj petrokemijskoj termoplastici kao što je polipropilen. PHBV se odlikuje nižom otpornošću na udarce, slabijom toplinskom stabilnošću, lošijim mehaničkim svojstvima i neprozirnošću u odnosu na čisti PLA. Prema tome, istraživanje je sve

više usmjereno prema ispitivanju svojstva PLA/PHBV mješavina s većinskim udjelom PLA, obzirom da općenito najbolja svojstva pokazuju polimerne mješavine s većinskim udjelom PLA [6].



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

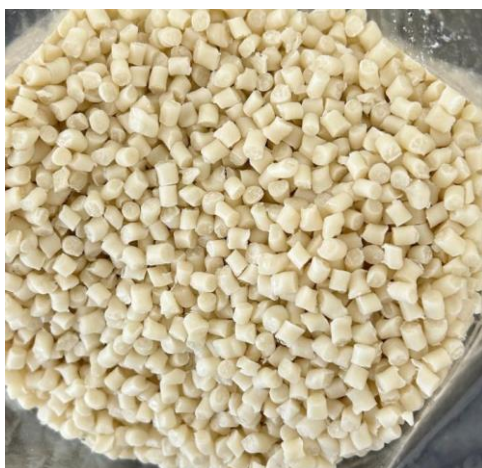
Za pripremu polimernih mješavina korišteni su sljedeći materijali:

- poli(mliječna) kiselina (PLA) tvrtke TotalEnergies Corbion Ltd. izvornog naziva Luminy® LX175, Granule PLA polimera prozirne su boje, oblika perlica i specifične gustoće  $1,24 \text{ g cm}^{-3}$  (slika 22.). Prema proizvođaču, temperatura taljenja iznosi  $155 \text{ }^\circ\text{C}$ , a temperatura staklastog prijelaza  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Stabilna je na zraku i u rastaljenom stanju.



**Slika 22.** Granule poli(mliječne) kiseline

- poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) tvrtke TianAn Biopolymer izvornog naziva ENMAT™ Y1000P. Granule PHBV-a svijetlo žute su boje u obliku malih peleta (slika 23.). Iznad temperature oko  $185^\circ\text{C}$  dolazi do sinteze razgradnih produkata. Važno ih je skladištiti na temperaturi ispod  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Prisutnost derivata natrija može ubrzati razgradnju PHBV.



**Slika 23.** Granule poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat)

### 3.2. Priprema polimernih mješavina PLA/PHBV

Polimerne mješavine PLA/PHBV različitog udjela (65/35, 70/30, 75/25, 80/20 i 85/15 mas. %) pripremljene su umješavanjem u Brabender gnjetalici pri temperaturi od 180 °C (slika 24). Osim polimernih mješavina pripremljeni su čisti PHBV i PLA.



**Slika 24.** Brabender gnjetalica

Najprije se odvija proces predgrijavanja u trajanju od jedne minute pri niskim okretajima (20 okr/min). Broj okretaja postupno se povećavao do 40 okr/min dodavanjem cjelokupne izvagane smjese. Potom se broj okretaja povećao na 50 okr/min. Ukupno vrijeme umješavanje trajalo je 10 minuta. Završetkom umješavanja smjesa se uklanjala iz komore i razvlačila na tanje komade koji se lako oblikuju i sjeckaju škaricama na manje dijelove da bi se pripremila za prešanje na hidrauličkoj preši. U tablici 6. prikazani su sastavi i mase pripremljenih polimernih mješavina u Brabender gnjetalici.

Tablica 6. Sastavi polimernih mješavina za umješavanje u Brabender gnjetilici

Polimerna mješavina	Oznaka	$m$ (PLA) / g	$m$ (PHBV) / g	$w$ (PLA) / %	$w$ (PHBV) / %
PLA/PHBV	PLA65/PHBV	26,00	14,00	65,00	35,00
	PLA70/PHBV	28,00	12,00	70,00	30,00
	PLA75/PHBV	30,00	10,00	75,00	25,00
	PLA80/PHBV	32,00	8,00	80,00	20,00
	PLA85/PHBV	34,00	6,00	85,00	15,00
PLA	PLA	40,00	0,00	100,00	0,00
PHBV	PHBV	0,00	40,00	0,00	10,00

U svrhu dobivanja tankih filmova, ručno usitnjeni uzorci polimernih mješavina mase 6 g prešani su između dviju teflonskih podloga na metalnim pločama na laboratorijskoj hidrauličkoj preši Fontune, model SRB 140 (EC 320x320 NB) (slika 25).



Slika 25. Hidraulička preša Fontune

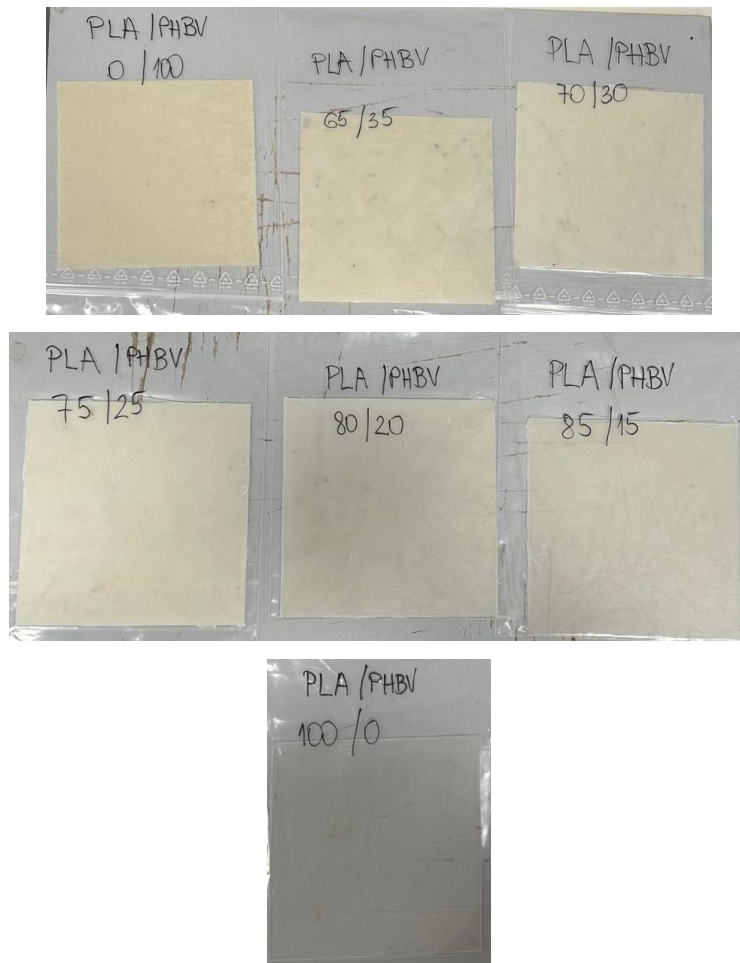
Uzorci su prešani na temperaturi od 180 °C i tlaku od 25 kPa u vremenskom periodu od 3 minute uz predgrijavanje od 1 minute. U svrhu dobivanja pločica, prešanje mješavina mase 12 g odvijalo se u kalupu između teflonskih folija u vremenskom periodu od 5 minuta uz

predgrijavanje od 1 minute pri istoj temperaturi i tlaku. Uzorci su hlađeni pod tlakom na hidrauličkoj preši Dake Model 44-226 (slika 26) do sobne temperature.



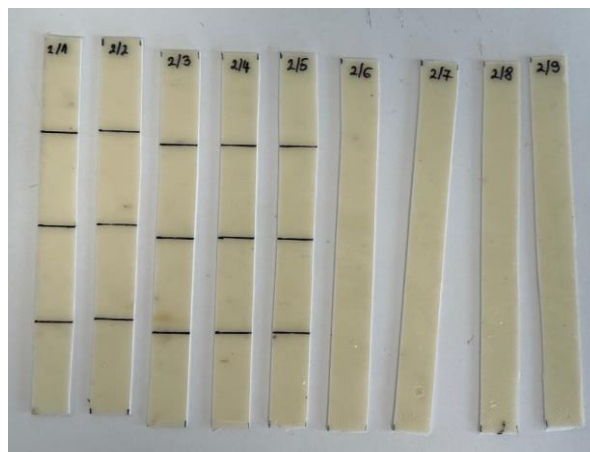
**Slika 26.** Hidraulička preša Dake Model 44-226

Dakle, za svaku polimernu mješavinu i čisti uzorak pripremljen je po jedan uzorak folije (za ispitivanje propusnosti vodene pare) i pločice (za ispitivanje toplinskih svojstava, FTIR-ATR i SEM analizu te određivanje kontaktnog kuta) (slika 27).



**Slika 27.** Pločice pripremljenih polimernih mješavina PLA/PHBV i čistih uzoraka

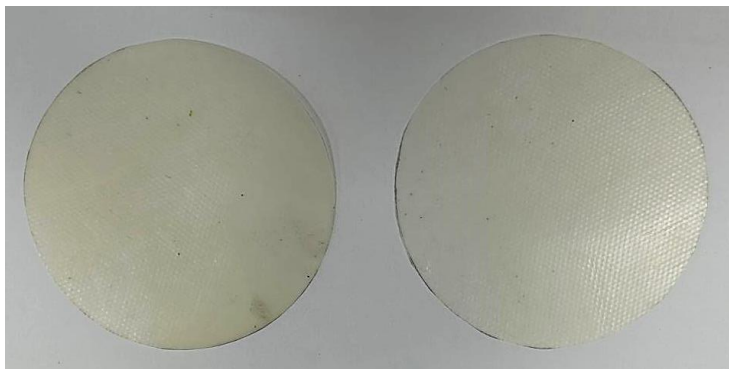
Svaka pločica polimerne mješavine i čistih uzoraka podijeljena je na 10 jednakih dijelova dimenzija 100,0 mm x 10,0 mm x 1,0 mm (slika 28).



**Slika 28.** Epruvete pripremljenih polimernih mješavina i čistih uzoraka

Jedna od 10 dobivenih epruveta svakog uzorka služila je za izrezivanje manjih komada za provođenje termogravimetrijske analize (masa 10-12 mg) te diferencijalne pretražne kalorimetrije (10 mg).

Nadalje, dobiveni filmovi uzoraka služili su za rezanje dviju folija kružnog oblika promjera 55 mm u svrhu ispitivanja propusnosti vodene pare (slika 29).

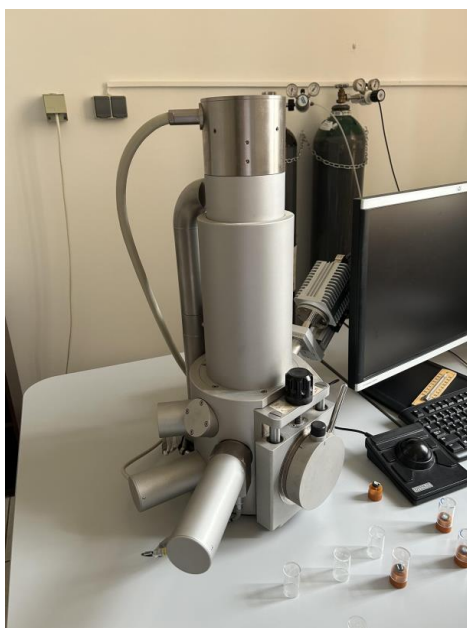


**Slika 29.** Pripremljeni tanki filmovi kružnog oblika polimernih mješavina i čistih uzoraka Tijekom cijele pripreme svi su uzorci čuvani u eksikatoru na oko 25 °C i 30 % relativne vlažnosti.

### **3.3. Metode karakterizacije**

#### **3.3.1. Pretražna elektronska mikroskopija**

Na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM Tescan Vega III) provedeno je ispitivanje morfologije uzoraka (slika 30). Prijelomne površine uzoraka dobivene su hlađenjem u tekućem dušiku, a neposredno prije snimanja svi su uzorci pripremljeni neparivanjem tankog sloja zlata radi postizanja elektrovodljivosti samih uzoraka. Uzorci su snimani na različitim mjestima s uvećanjem od 500 x.



**Slika 30.** Pretražni elektronski mikroskop SEM Tescan Vega III

### **3.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom s dodatkom prigušene potpune refleksije**

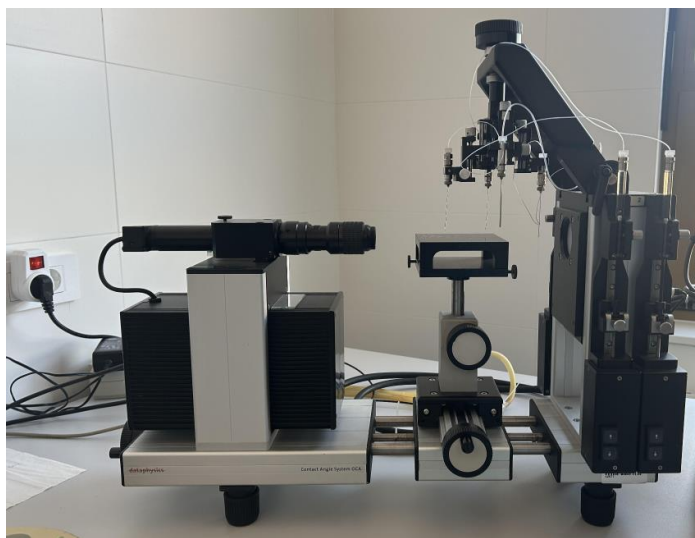
Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom s dodatkom prigušene potpune refleksije (FTIR-ATR) karakterizirane su promjene u kemijskoj strukturi i dobivene informacije o kemijskom sastavu polimernih mješavina i čistih uzoraka. U svrhu snimanja korišten je FTIR spektrofotometar (FTIR Spectrum One, Perkin Elmer uz ATR komoru) (slika 31). Mjerenje je provedeno na sobnoj temperaturi u području valnih brojeva od 4000 do 650  $\text{cm}^{-1}$  uz vrijednost spektralne rezolucije 4  $\text{cm}^{-1}$ . Uzorci su snimljeni bez prethodne pripreme. Mjere se promjene koje nastaju prilikom totalne unutarnje refleksije IR zrake kada uzorak dolazi u kontakt sa zrakom. Točnije, ATR ili prigušena totalna refleksija omogućuje stvaranje mape i dubine profila raspodjele funkcionalnih grupa preko površine ili na udaljenosti od površine u masi uzorka [79]. Kao rezultat dobiveni su spektrogrami s karakterističnim vrpčama.



**Slika 31.** FTIR spektrofotometar

### 3.3.3. Kontaktni kut

Kontaktni kut testnih kapljevina određivan je na goniometru, uređaju DataPhysics OCA 20 Instrument, GmbH na temperaturi od 23 °C (slika 32).



**Slika 32.** Uređaj za mjerenje kontaktnog kuta DataPhysics OCA 20

Uređaj je opremljen softverom koji računa slobodnu energiju površine krutine. Goniometar se sastoji od izvora svjetlosti, postolja i kamere koja je spojena s računalom. Softver također omogućuje prikaz kapljica koje se formiraju na određenom materijalu. Na temelju dobivene slike određuje se kontaktni kut. Slobodna površinska energija računala se pomoću Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) i WU modela kojima se mjeri udio polarne, odnosno disperzne faze. Za mjerenje korištene su tri testne kapljevine, dvije polarne (voda, formamid) i jedna nepolarna (dijodometan). Volumen kapi svake tekućine iznosio je 2



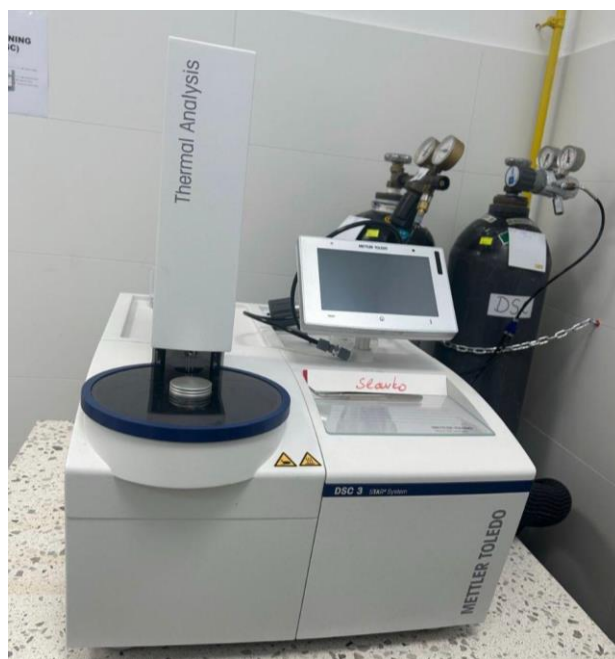
$\mu\text{L}$ , a na svakoj pločici provedeno je 5 mjerenja pri čemu su rezultati prikazani kao srednja vrijednost kontaktnog kuta.

Generalno, metodom položene kapi određuje se sposobnost kvašenja (močenja) materijala. Kapljica poprimi određeni oblik kada dođe u kontakt s ravnom, čvrstom površinom. Kontaktni kut mjeri se između bazne linije (dodirne površine kapljevine i površine čvrstog materijala) te tangente kapljice na granici faza čvrsto, tekuće, plinovito. Svaka od triju faza ima površinsku energiju koja utječe na vrijednost kontaktnog kuta.

### 3.3.4. Toplinska svojstva

#### 3.3.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Ispitivanja toplinskih svojstava diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) provedena su na instrumentu Mettler Toledo DSC 3 (slika 33).



**Slika 33.** Mettler Toledo DSC 3

Pripremljeni uzorci mase oko 10 mg stavljeni su u hermetički zatvorene aluminijske posudice s rupicom. Najprije su uzorci zagrijavani od sobne temperature ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) do  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  brzinom zagrijavanja  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Na taj se način uklanjala toplinska povijest uzoraka, odnosno potencijalne nepravilnosti nastale prilikom pripreme uzorka. Nakon izotermne stabilizacije pri  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 3 min provedeno je hlađenje. Hlađenjem je praćena kristalizacija uzorka koje je provedeno od  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  brzinom  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Nakon izotermne stabilizacije pri  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 3 min uzorak je ponovno zagrijavan od  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  brzinom  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  čime je praćen proces taljenja nastale kristalne faze. Ispitivanja su se provodila u inertnoj

struji dušika uz protok od 60 mL min<sup>-1</sup>. Na temelju dobivenih vrijednosti entalpije taljenja izračunata je vrijednost sadržaja kristalne faze komponenata, odnosno stupanj kristalnosti  $\chi_c$ , prema sljedećem izrazu:

$$\chi_c / \% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ (1-w)} * 100 \% \quad (1)$$

gdje  $w$  predstavlja maseni udio PLA i PHBV,  $\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$  vrijednost entalpija taljenja,  $\Delta H_m^\circ / \text{J g}^{-1}$  vrijednost entalpije taljenja koja odgovara 100 % kristalnoj PLA i PHBV, a prema literaturi iznosi 93,1 J g<sup>-1</sup> za PLA, odnosno 109 J g<sup>-1</sup> za PHBV [80,81]. DSC analizom dobiveni su termogrami gdje su spomenute entalpijske promjene prikazane kao minimum ili maksimum na krivulji. Iz entalpijske promjene pri kristalizaciji ili taljenju određeno je kristalište odnosno talište i to kao temperatura u maksimumu dobivene krivulje. Površine ispod signala taljenja i kristalizacije predstavljaju topline taljenja i kristalizacije te su izravna mjera entalpije taljenja, odnosno entalpije kristalizacije ( $\Delta H_m$ ;  $\Delta H_c$ ).

### 3.3.4.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom istražena je promjena toplinske stabilnosti polimernih mješavina PLA/PHBV i čistih uzoraka na instrumentu Mettler Toledo TGA/DSC 3+ (slika 34).

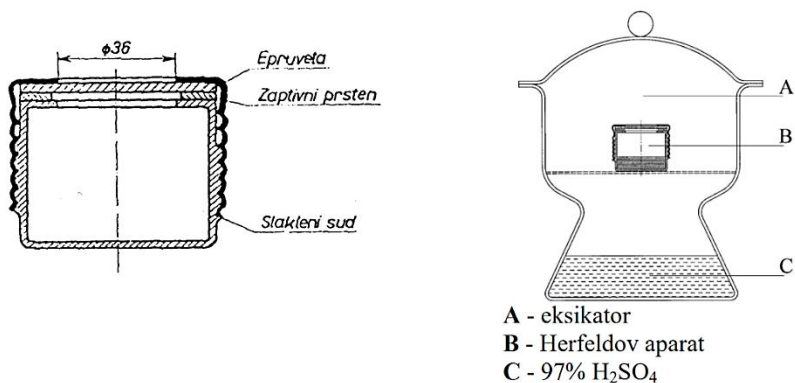


Slika 34. Mettler Toledo TGA/DSC 3+

Masa uzorka iznosila je između 10-12 mg. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 do 700 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup> u inertnoj atmosferi dušika protoka 60 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.3.6. Propusnost vodene pare

Za određivanje barijernih svojstava, odnosno propusnosti vodene pare (PVP) korišten je aparat po Herfeldu (prema normi DIN 53333) čija je skica prikazana na slici 35.



**Slika 35.** Herfeld-ova aparatura za ispitivanje propusnosti vodene pare [82]

Herfeldov aparat sastoji se od staklene posude s metalnim poklopcem s kružnim otvorom promjera 36 mm. U staklenu se posudu ulije 50 mL vode. U poklopac uređaja postavlja se pripremljena folija kružnog oblika (licem prema gore) i poklopac se zatvori. Aparat se postavlja u eksikator s 97 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Masa aparata s folijom i vodom određuje se na početku ispitivanja te nakon određenih vremenskih intervala od 24 h i 48 h (ukupno 2 dana). Propusnost vodene pare određuje se prema izrazu:

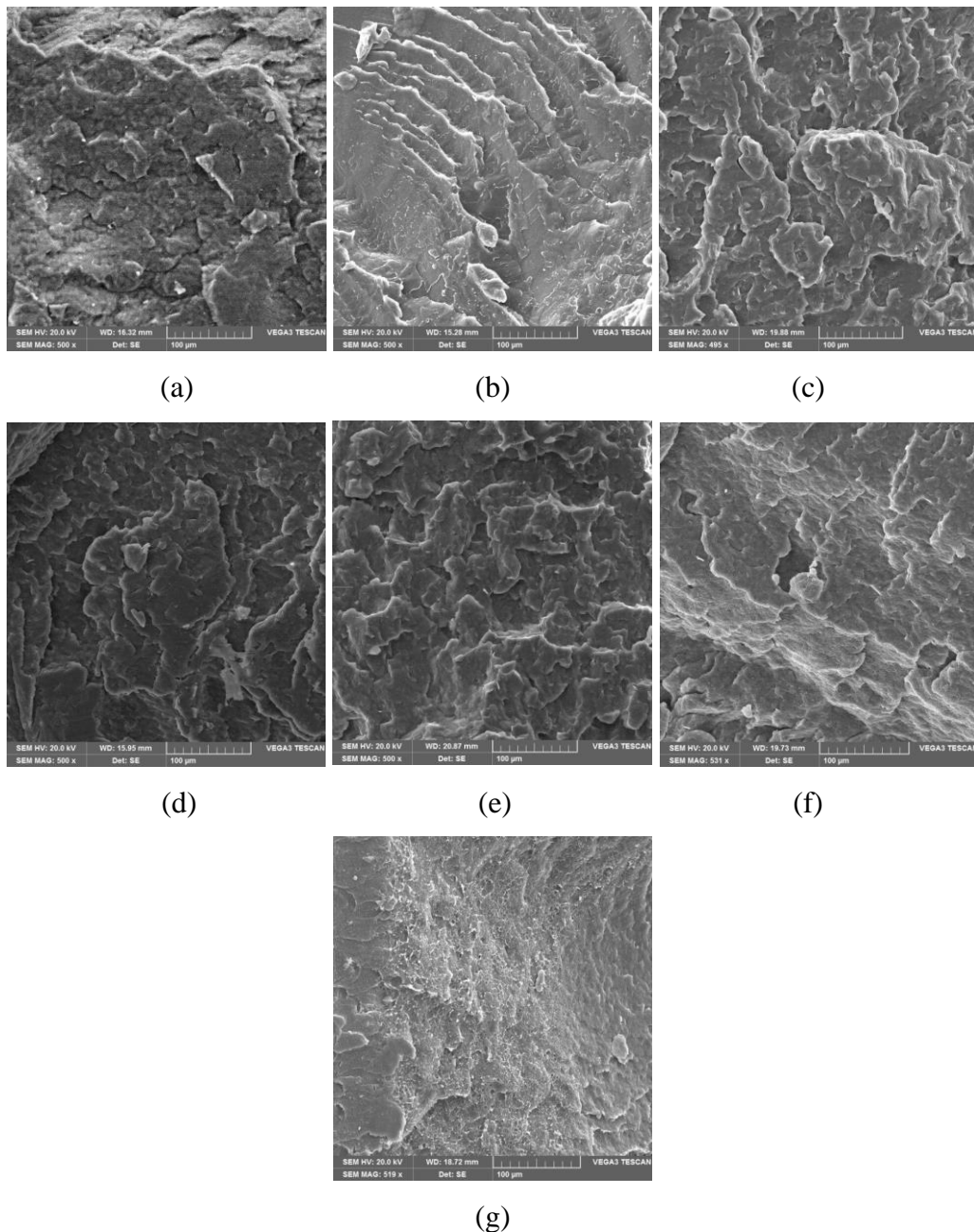
$$PVP / g m^{-2} dan^{-1} = (m_0 - \frac{m_1 + m_2}{2}) / A \quad (2)$$

gdje  $m_0$  predstavlja početnu masu aparata s vodom i folijom,  $m_1$  masu aparata s vodom i folijom nakon 24 sata,  $m_2$  masu aparata s vodom i folijom nakon 48 sati,  $A = r^2\pi$  površinu filma ispitivanog uzorka i  $r$  polumjer filma ispitivanog uzorka.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati morfoloških ispitivanja

Za procjenu mješljivosti i određivanje morfologije PLA/PHBV mješavina korištena je pretražna elektronska mikroskopija (SEM). Na slici 36 prikazane su SEM mikrografije prijelomne površine za čisti PHBV, PLA i njihove mješavine različitog udjela PLA i PHBV.

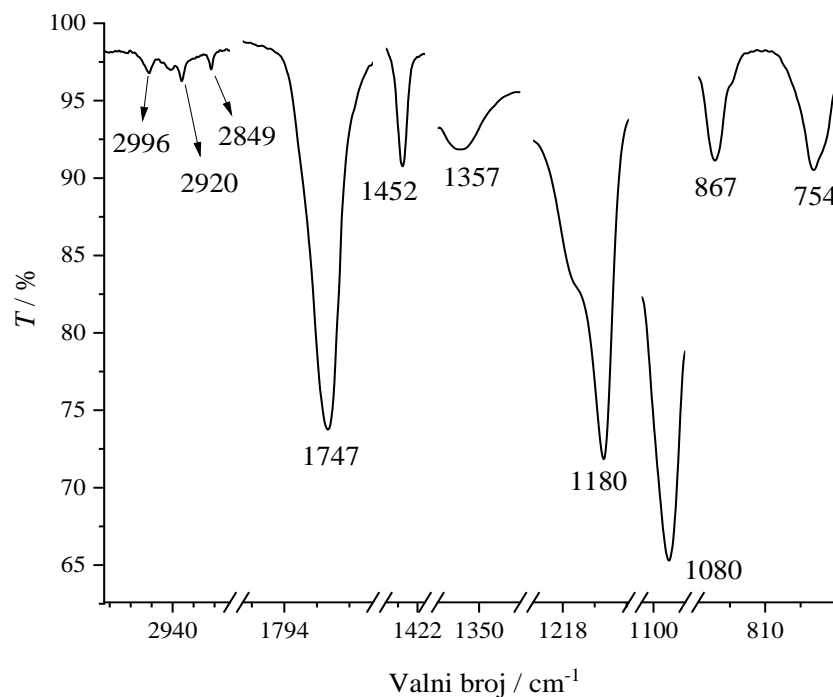


**Slika 36.** SEM mikrografije uzoraka: (a) PHBV, (b) PLA, (c) PLA65/PHBV, (d) PLA70/PHBV, (e) PLA75/PHBV, (f) PLA80/PHBV i (g) PLA85/PHBV.

Na slici 36 (a) prikazana je SEM mikrografija čistog PHBV. Po cijeloj prijelomnoj površini PHBV uočavaju se neravne i slojevite strukture koje su nepravilno raspoređene. Vidljive su pukotine na pojedinim dijelovima površine uzorka što upućuje na žilav i lomljiv materijal [60]. Na slici 36 (b) prikazana je SEM mikrografija čistog PLA. Također je vidljiva neravna struktura što upućuje na lomljivu i krutu strukturu [63]. Međutim, u odnosu na čisti PHBV, struktura PLA nije toliko gruba, odnosno PLA je tvrdi i žilaviji materijal u odnosu na PHBV [60]. SEM mikrografije prijelomnih površina uzoraka polimernih mješavina upućuju na homogenu strukturu polimernih mješavina (slika 36 (c-g)). Povećanjem udjela PLA u mješavinama površina uzoraka postaje glađa i manje „valovita“ što znači da prevladava struktura tipična za PLA. Postojanost malih flokula na površini uzoraka ukazuje na interakcije među komponentama kod uzoraka PLA65/PHBV, PLA75/PHBV i PLA80/PHBV. Uzorci PLA70/PHBV i PLA85/PHBV imaju najglađu prijelomnu površinu. Katkada uvjeti pripreme i obrade uzoraka mogu utjecati na izgled prijelomnih površina uzoraka. Prilikom pripreme uzoraka proces hlađenja neposredno nakon zagrijavanja može spriječiti razdvajanje dviju faza koje mogu dispergirati kao vrlo sitne domene jedna unutar druge. Stoga kinetička ograničenja uzrokovana brzim hlađenjem mogu utjecati na stvarnu homogenost, odnosno heterogenost strukture polimernih mješavina. Nadalje, homogenost uzoraka također često može biti uzrokovana prisutnošću međufazne adhezije između PLA i PHBV obzirom da obje komponente sadrže polarne karbonilne skupine. Kao u slučaju Zhangovog istraživanja, čestice PHBV na nekim mjestima prividno mogu dispergirati kao punila u PLA što bi trebalo poboljšati mehanička svojstva polimernih mješavina [78].

#### **4.2. Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom s dodatkom prigušene potpune refleksije**

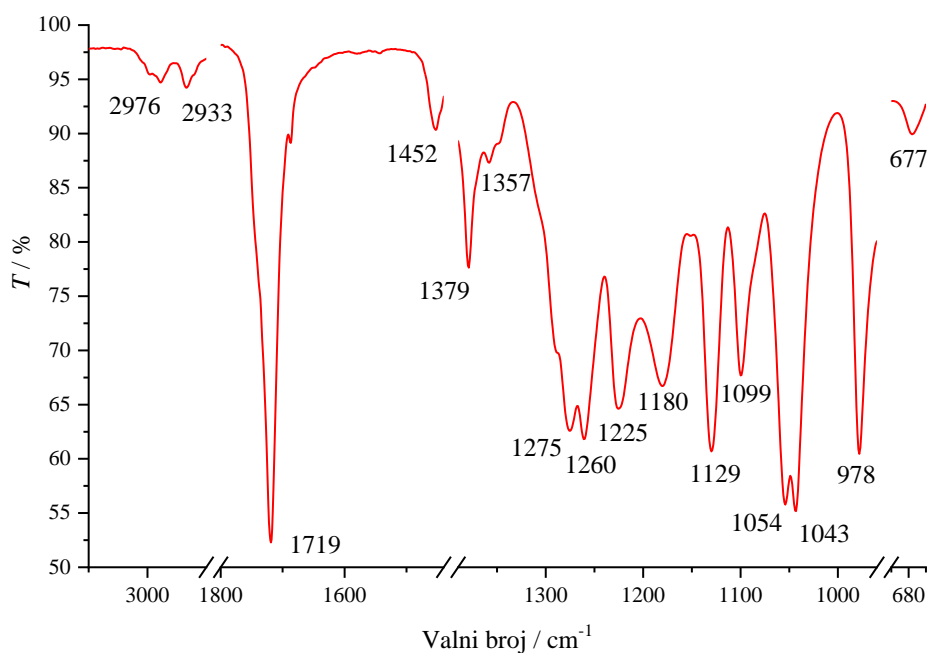
Promjene u kemijskoj strukturi i informacije o kemijskom sastavu polimernih mješavina i čistih uzoraka određene su FTIR-ATR tehnikom. Na slici 37 prikazan je FTIR-ATR spektar poli(mliječne) kiseline.



**Slika 37.** FTIR-ATR spektar PLA

Signal na  $2996\text{ cm}^{-1}$  i  $2920\text{ cm}^{-1}$  odgovara simetričnom istežanju  $\text{CH}_3$  i  $\text{CH}_2$  skupine, a signal na  $2849\text{ cm}^{-1}$  i  $1452\text{ cm}^{-1}$  asimetričnom istežanju  $\text{CH}_3$  i  $\text{CH}_2$  skupine. Vrpca na  $1747\text{ cm}^{-1}$  svojstvena je esterima kao što je i polilaktid, a odnosi se na istežanje  $\text{C}=\text{O}$  veze.  $\text{C}-\text{H}$  asimetričnu deformaciju karakterizira signal na  $1357\text{ cm}^{-1}$ . Osim  $\text{C}=\text{O}$  veze, prisutne su i  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  veze čije je simetrično istežanje detektirano na  $1180\text{ cm}^{-1}$ , a asimetrično istežanje na  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Na najmanjim detektiranim valnim brojevima ( $867\text{ cm}^{-1}$  i  $754\text{ cm}^{-1}$ ) nalaze se signali karakteristični za  $\text{CH}_2$  skupinu [83].

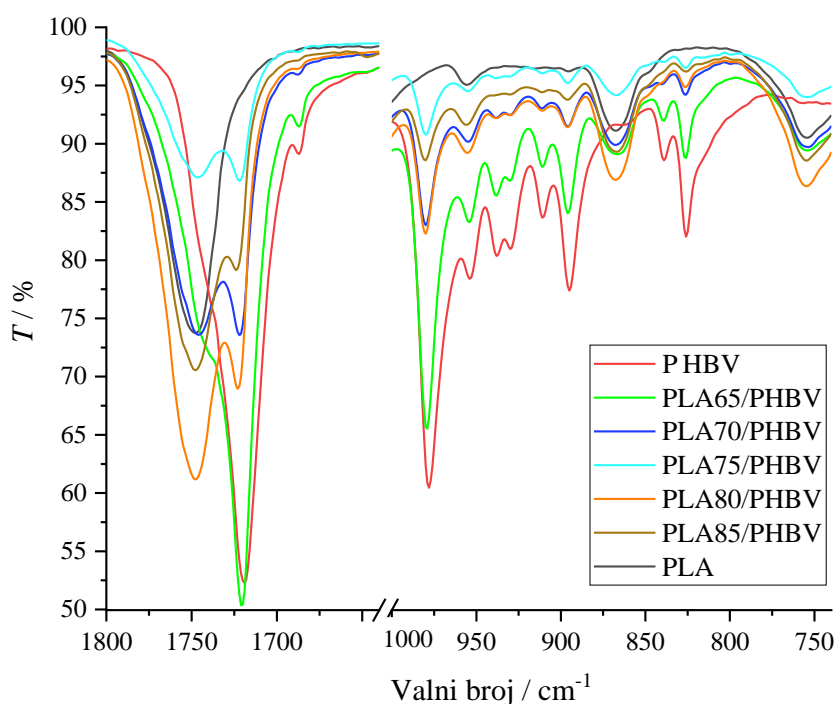
Na slici 38 prikazan je FTIR-ATR spektar PHBV.



**Slika 38.** FTIR-ATR spektar PHBV

Signali na  $2976\text{ cm}^{-1}$  i  $2933\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju asimetričnom istežanju  $\text{CH}_3$  i  $\text{CH}_2$  skupine. Signal najvećeg intenziteta na  $1719\text{ cm}^{-1}$  odgovara jakom istežanju  $\text{C}=\text{O}$  skupine. Asimetrično savijanje  $\text{CH}_3$  skupine te simetrično istežanje  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  skupine dokazuje se prisutnošću signala na  $1452\text{ cm}^{-1}$ ,  $1379\text{ cm}^{-1}$  i  $1357\text{ cm}^{-1}$ . Signali na  $1275\text{ cm}^{-1}$ ,  $1260\text{ cm}^{-1}$  i  $1225\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se simetričnom i asimetričnom rastežanju  $\text{C}-\text{O}$  i  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  skupina. Signal na  $1180\text{ cm}^{-1}$  odgovara rastežanju  $\text{C}=\text{O}$  skupine dok signal na  $1129\text{ cm}^{-1}$  također vibracijama  $\text{CH}_3$  skupine. Vrpca na  $1099\text{ cm}^{-1}$  posljedica je  $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$  vibracija koje proizlaze iz interakcija između  $\text{C}-\text{O}$  i  $\text{C}-\text{C}$  skupina. Signali na  $1054\text{ cm}^{-1}$  i  $1043\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju rastežanju  $\text{C}-\text{O}$  skupine. Signali od  $978\text{ cm}^{-1}$  do  $677\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se savijanju svih  $\text{CH}$  skupina gdje se uzima u obzir i savijanje neplanarnih molekula koje nastaju [84].

Na slici 39 prikazan je FTIR-ATR spektar čistih uzoraka PLA i PHBV te njihovih mješavina u rasponu valnih brojeva  $1800-750\text{ cm}^{-1}$ .



**Slika 39.** FTIR-ATR spektar ispitivanih uzoraka u rasponu valnog broja od  $1800\text{ cm}^{-1}$  do  $750\text{ cm}^{-1}$

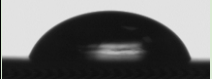

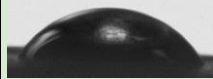



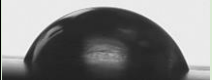





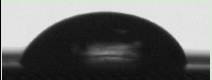

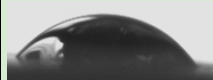
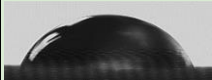

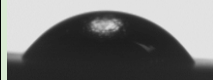
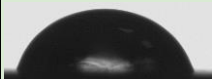
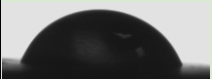

Iz slike 39 vidljivo je da polimerne mješavine pokazuju karakteristične pikove obiju čistih komponenti. Osim toga, primjećuje se da ne nastaju novi karakteristični pikovi što ukazuje na činjenicu da ne dolazi do kemijske reakcije tijekom miješanja PLA i PHBV. Signal za karbonilnu skupinu za čisti PHBV pomiče se od  $1719\text{ cm}^{-1}$  do  $1722\text{ cm}^{-1}$ , a isti se signal u slučaju PLA pomiče od  $1747\text{ cm}^{-1}$  do  $1750\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na promjene u lokalnom molekularnom okruženju tijekom kristalizacije [78]. Također, pomak vrpci prema većem valnom broju s povećanjem udjela PLA u mješavinama jest rezultat međudjelovanja između PLA i PHBV. Zhang i sur. naslutili su da su te interakcije između PHBV i PLA nastale zbog slabe veze između  $\alpha$ -metilenskih skupina PHBV-a i karboksilne skupine PLA. Moguće da je došlo do reakcije transesterifikacije između PLA i PHBV tijekom obrade kao što je bio slučaj u istraživanju polimernih mješavina PLA/PHB [78]. Najmanji intenzitet vrpci pokazao je uzorak PLA75/PHBV što ukazuje na najbolju homogenost mješavine [78]. Intenzitet signala amornog područja polimernih mješavina na oko  $867\text{ cm}^{-1}$  (C–O–C) i  $754\text{ cm}^{-1}$  (C–H) veći je u odnosu na uzorak čistog PHBV. Stoga, dodavanje PLA u PHBV mijenja spiralnu strukturu mješavina od mjesta do mjesta što dovodi do smanjenja kristalnosti kao rezultat stvaranja amornih područja što se dodatno utvrđuje provođenjem DSC analize [78].



### 4.3. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta

Goniometrom su određivani kontaktni kutovi čistih uzoraka PLA i PHBV te pripadajućih polimernih mješavina u svrhu određivanja hidrofilnosti, odnosno hidrofobnosti uzoraka. U tablici 7 prikazani su kontaktni kutovi na površini ispitivanih uzoraka sa testnim kapljevina.

Tablica 7. Kontaktni kutovi na površini ispitivanih uzoraka sa testnim kapljevina

Uzorak	Testna kapljevina		
	Voda	Formamid	Dijodometan
PLA			
PLA65/PHBV			
PLA70/PHBV			
PLA75/PHBV			
PLA80/PHBV			
PLA85/PHBV			
PHBV			

Rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta ( $\theta_{sr}$ ) na površini ispitivanih uzoraka s tri testne kapljevine te izračunate slobodne površinske energije prema Wu i OWRK modelima prikazani su u tablici 8. gdje  $\gamma$  predstavlja ukupnu slobodnu površinsku energiju,  $\gamma^d$  disperzijsku komponentu i  $\gamma^p$  polarnu komponentu.

Tablica 8. Prikaz srednjih vrijednosti kontaktnog kuta i površinskih energija ispitivanih uzoraka sa testnim kapljevina prema Wu i OWRK modelima

Uzorak	$\theta_{sr} / ^\circ$			Wu [mJ m <sup>-2</sup> ]			OWRK [mJ m <sup>-2</sup> ]		
	Voda	Formamid	Dijodometan	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$
PHBV	84,3	73,4	49,6	37,0	31,7	5,4	31,4	27,4	3,9
PLA65/PHBV	77,7	66,1	53,3	39,1	30,0	9,1	35,1	28,8	6,2
PLA70/PHBV	71,8	64,8	53,3	43,1	32,2	10,9	36,9	27,9	9,0
PLA75/PHBV	73,3	53,7	50,1	46,2	34,7	11,5	40,2	32,7	7,6
PLA80/PHBV	80,6	51,9	44,4	44,5	36,6	7,9	41,3	37,6	3,7
PLA85/PHBV	82,2	69,9	54,0	40,0	32,3	7,7	33,0	28,5	4,5
PLA	79,8	83,3	62,7	32,3	24,0	8,3	27,7	20,6	7,1

Teorijski, kada kontaktni kut postiže vrijednosti između 0 i 90 ° tada je riječ o dobrom kvašenju. Nasuprot tome, kada kontaktni kut postiže vrijednosti veće od 90 ° tada je riječ o lošem kvašenju jer tekućina ima tendenciju minimizirati kontakt sa čvrstom površinom. Na nepolarnim površinama voda i formamid (kao polarne kapljevine) će zadržati oblik kapljice, dok će se dijodometan kao nepolarna kapljovina „raširiti“ [85]. Prema tome, u slučaju čistog uzorka PLA dobiveni su kontaktni kutovi manji od 90 ° za sve tri testne kapljevine. Najmanji kontaktni kut postignut je s dijodometanom (62,7 °), a najveći s formamidom (83,3 °) i vodom (79,8 °) što naginje prema vrijednosti od 90 °. Prema istraživanju Gu i sur. PLA je hidrofoban materijal koji postiže kontaktni kut s vodom u vrijednosti 96 ° [86]. U slučaju čistog uzorka PHBV također su dobiveni kontaktni kutovi manji od 90 ° sa sve tri testne kapljevine. Najmanji kontaktni kut postignut je s dijodometanom (49,6 °), a najveći s vodom (84,3 °) i formamidom (73,4 °). Kao u slučaju čistog uzorka PLA može se naslutiti da je PHBV hidrofoban materijal što je u skladu s istraživanjem Tebaldi i sur. [87]. Nadalje, u slučaju polimernih mješavina dobiveni su kontaktni kutovi manji od 90 ° sa sve tri testne kapljevine. Generalno, najveći kontaktni kutovi postignuti su s vodom i formamidom, a najmanji s dijodometanom. Analogno tome, te su polimerne mješavine hidrofobnog karaktera kako je i očekivano obzirom da se sastoje od hidrofobnih komponenti. Takvo je svojstvo poželjno u industriji pakiranja hrane obzirom da bakterijama odgovara hidrofilna površina za razvijanje. Trend smanjenja

kontaktnog kuta s vodom vidljiv je kod polimernih mješavina koje sadrže 70, 75, 80 i 85 mas. % PLA. Načelno se sve vrijednosti kontaktnih kutova kod polimernih mješavina nalaze između vrijednosti za čiste uzorke PLA i PHBV. Naizgled se i iz tablice 7. moglo uočiti da je najbolje kvašenje postignuto s nepolarnim dijodometanom. Važno je naglasiti da kvašenje materijala uvelike ovisi o uvjetima obrade i morfologiji pripremljenih uzoraka.

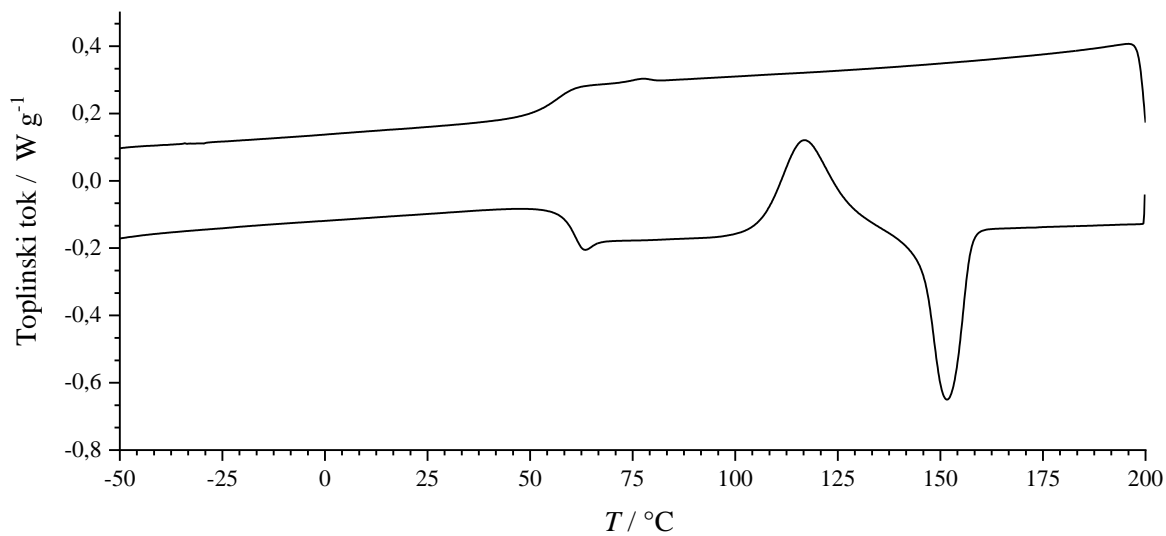
Vrijednosti slobodnih površinskih energija prema Wu modelu veće su u odnosu na OWRK model. Čisti uzorak PLA postiže niže vrijednosti  $\gamma$  od čistog uzorka PHBV. Polimerne mješavine postižu veće vrijednosti  $\gamma$  od čistih uzoraka PLA i PHBV. Također je vidljivo da svi ispitivani uzorci sadrže većinski udio disperzne komponente. Povećanjem hidrofилnosti materijala, odnosno smanjenjem kontaktnog kuta s vodom dolazi do povećanja vrijednosti slobodne površinske energije. Polimerna mješavina PLA75/PHBV postiže najveću vrijednost  $\gamma$  prema Wu modelu, dok mješavina PLA80/PHBV postiže najveću vrijednost  $\gamma$  prema OWRK modelu. Rezultati slobodnih površinskih energija u skladu su s očekivanjima. Sve polimerne mješavine posjeduju gotovo 3 puta veći udio nepolarne komponente što odgovara kemijskoj strukturi PLA i PHBV.

#### **4.4. Određivanje toplinskih svojstava**

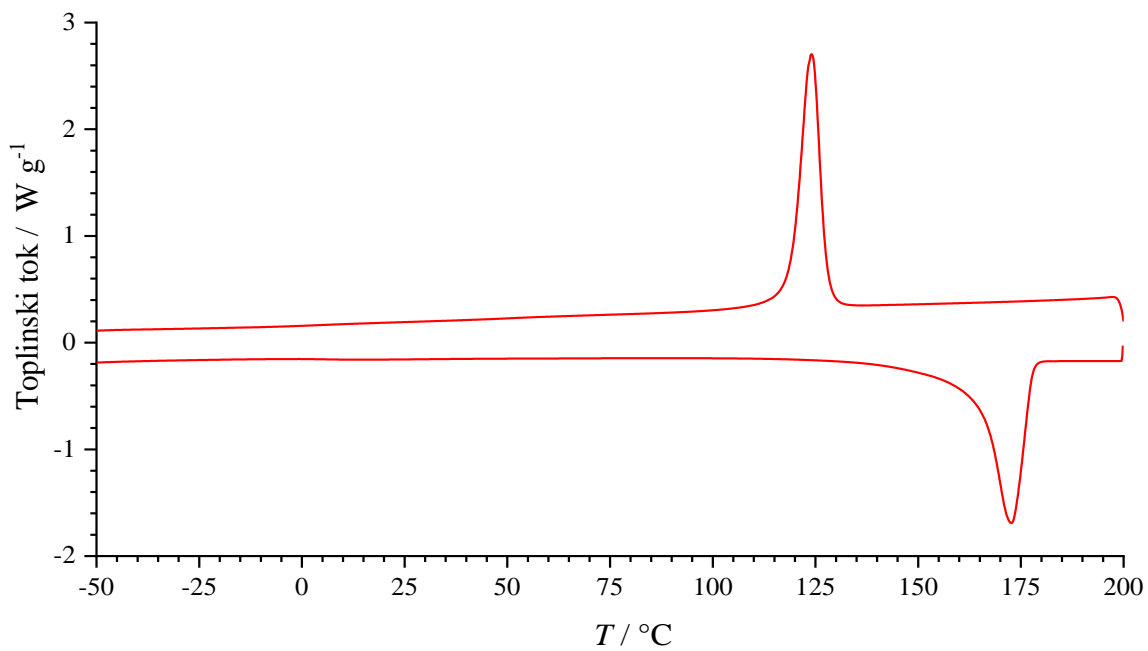
##### **4.4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije**

Pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije određena su toplinska svojstva čistih uzoraka PLA i PHBV te polimernih mješavina PLA/PHBV. Iz dobivenih termograma drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja dobivene su vrijednosti za temperaturu taljenja,  $T_m / ^\circ\text{C}$ , temperaturu staklastog prijelaza,  $T_g / ^\circ\text{C}$ , temperaturu kristalizacije,  $T_c / ^\circ\text{C}$ , temperaturu hladne kristalizacije,  $T_{cc} / ^\circ\text{C}$ , entalpije taljenja,  $\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$ , entalpije kristalizacije,  $\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$ , entalpije hladne kristalizacije,  $\Delta H_{cc} / \text{J g}^{-1}$ .

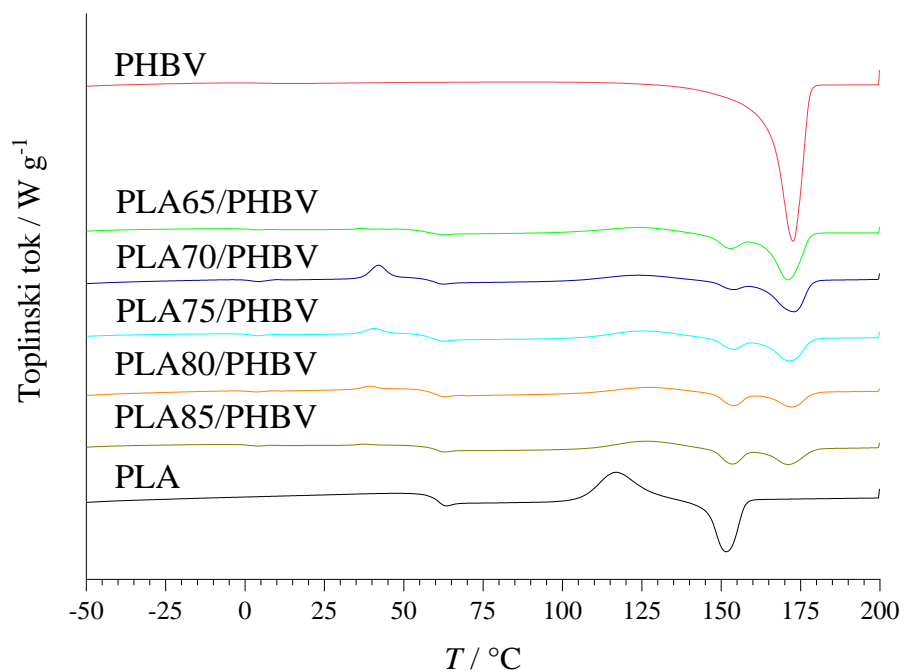
Na slikama 40-43 prikazani su DSC termogrami čistog PHBV, PLA te polimernih mješavina PLA/PHBV, a u tablici 9. sumirane vrijednosti karakterističnih temperatura faznih prijelaza, entalpija te izračunati stupanj kristalnosti za čisti PHBV, PLA te uzorke polimernih mješavina PLA/PHBV.



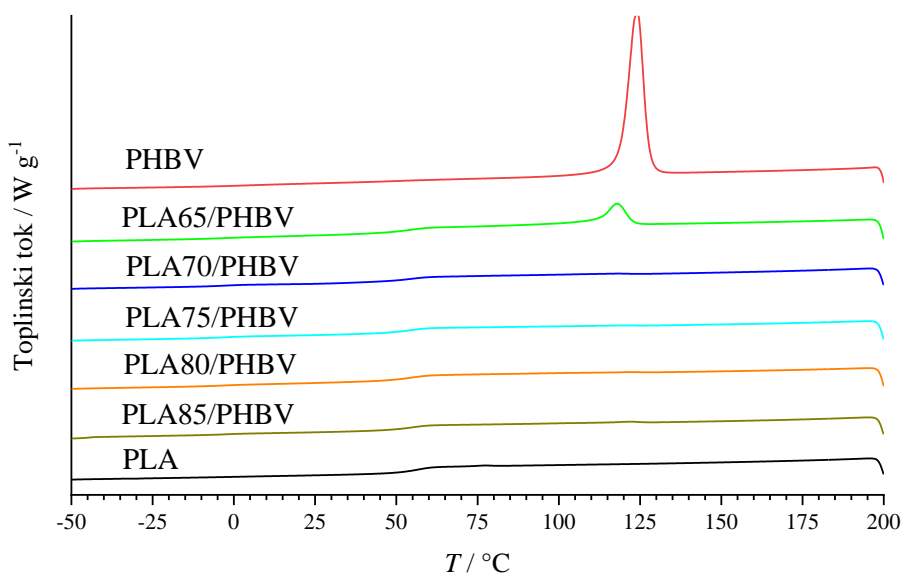
**Slika 40.** DSC termogram čistog uzorka PLA



**Slika 41.** DSC termogram čistog uzorka PHBV



**Slika 42.** DSC termogrami ispitivanih uzoraka – krivulja zagrijavanja



**Slika 43.** DSC termogrami ispitivanih uzoraka – krivulja hlađenja

Tablica 9. Rezultati DSC analize ispitivanih uzoraka

Uzorak	$T_{g,PHBV}/$ °C	$T_{g,PLA}/$ °C	$T_{cc,PHBV}/$ °C	$\Delta H_{cc,PHBV}/$ J g <sup>-1</sup>	$T_{cc,PLA}/$ °C	$\Delta H_{cc,PLA}/$ J g <sup>-1</sup>	$T_{m,PLA}/$ °C	$\Delta H_{m,PLA}/$ J g <sup>-1</sup>	$T_{m,PHBV}/$ °C	$\Delta H_{m,PHBV}/$ J g <sup>-1</sup>	$T_c/$ °C	$\Delta H_c/$ J g <sup>-1</sup>	$\chi_{c,PLA}/$ %	$\chi_{c,PHBV}/$ %
PHBV	-	-	-	-	-	-	-	-	171,9	97,6	125,1	88,9	-	89,5
PLA65/ PHBV	-	58,3	-	-	-	-	152,3	3,8	170,9	22,1	118,1	15,0	11,6	31,2
PLA70/ PHBV	1,6	59,2	42,0	4,7	124,1	7,6	153,2	1,9	172,8	16,7	-	-	6,7	21,9
PLA75/ PHBV	1,5	58,7	40,5	2,2	125,4	9,4	153,4	3,2	171,5	11,3	-	-	13,8	13,8
PLA80/ PHBV	1,2	59,8	37,3	0,4	126,5	9,8	153,4	5,3	171,2	7,5	-	-	28,2	8,7
PLA85/ PHBV	1,4	59,2	-	-	128,1	7,6	153,7	6,5	172,1	3,2	-	-	46,1	3,5
PLA	-	60,2	-	-	116,9	28,7	151,4	24,6	-	-	-	-	26,3	-

Na temelju krivulje zagrijavanja (slika 40) i podataka iz tablice 9. vidljivo je staklište PLA na temperaturi od 60,2 °C. Pri temperaturi od 116,9 °C javlja se hladna kristalizacija, odnosno PLA kristalizira u procesu zagrijavanja što je karakteristično za poli(mliječnu) kiselinu. Do hladne kristalizacije dolazi zato što postoje kristali ili manji i veći sferuliti koji kristaliziraju u zagrijavanju. Već pri temperaturi od 151,4 °C dolazi do taljenja nastalih kristala PLA. Dvostruki vrh taljenja tipičan je za PLA zbog različitih kristalnih oblika ( $\alpha$  i  $\delta$ ), a to je povezano s optičkim svojstvima PLA. Nepravilni  $\delta$  kristali prvo se tale i prelaze u oblik  $\alpha$  kristala, a potom se  $\alpha$  kristali tale i rezultiraju stvaranjem drugog pika taljenja. Samo jedna vrijednost  $T_m$  za čisti PLA uglavnom je posljedica preklapanja vrha taljenja  $\delta$  i  $\alpha$  kristala [70]. U procesu hlađenja nije došlo do kristalizacije uzorka PLA obzirom na prethodnu hladnu kristalizaciju. Iz DSC termograma čistog uzorka PHBV (slika 41) vidljiv je vrh taljenja pri temperaturi od 171,9 °C. Na temelju krivulje hlađenja vidljiva je kristalizacija uzorka pri temperaturi od 125,1 °C. Staklište PHBV nije izraženo na DSC termogramu stoga nije određeno.

Općenito temperatura staklastog prijelaza (staklište) polimernih mješavina daje uvid u mješljivost čistih polimera i predstavlja mjeru pokretljivosti lanaca u amorfnoj fazi [5]. Polimerne mješavine karakteriziraju 2 staklišta što je potvrda o nemješljivosti ili djelomičnoj mješljivosti polimernih mješavina. Staklište više temperature odgovara PLA komponenti. Analogno tome, staklište niže temperature odgovara PHBV komponenti što je u skladu s očekivanjima obzirom da se staklište čistog PHBV obično javlja između -5 i 5 °C [66]. Povećanjem udjela PHBV u pojedinim polimernim mješavinama obje vrijednosti  $T_g$  se smanjuju, a to upućuje na moguću raniju hladnu kristalizaciju što je u skladu s opažanjima Richardsa i sur. [66, 88]. Iako se vrijednosti staklišta polimernih mješavina neznatno razlikuju promjenom sastava, može se tvrditi da su polimerne mješavine PLA/PHBV djelomično mješljive te da postoje interakcije između komponenti. Razlika u staklištima najmanja je u slučaju polimerne mješavine PLA75/PHBV, dok je najveća razlika u staklištima u slučaju mješavine PLA80/PHBV.

Temperatura kristalizacije određena je iz krivulje hlađenja samo za polimernu mješavinu PLA65/PHBV te iznosi 118,1 °C. Ona odgovara kristalizaciji PHBV komponente obzirom da  $T_c$  za čisti uzorak PHBV iznosi 125,1 °C te čisti uzorak PLA ne kristalizira u procesu hlađenja. Kod polimernih mješavina sa 70, 75 i 80 mas. % PLA dolazi do hladne kristalizacije PHBV u procesu zagrijavanja. Na krivulji zagrijavanja javljaju se dva egzotermna pika koja odgovaraju hladnoj kristalizaciji. Pik na oko 40 °C pripada hladnoj kristalizaciji PHBV, dok pik na oko 126 °C pripada hladnoj kristalizaciji PLA. To znači da dodatak PLA

izaziva raniju kristalizaciju PHBV u polimernim mješavinama. Dodatak PHBV također utječe na hladnu kristalizaciju PLA obzirom na pomak  $T_{cc,PLA}$  prema nižim vrijednostima. Drugim riječima, vrijednosti  $T_{cc,PLA}$  rastu, a  $T_{cc,PHBV}$  padaju povećanjem udjela PLA u polimernim mješavinama. Krivulje zagrijavanja na DSC termogramu polimernih mješavina karakteriziraju dva endotermna prijelaza. Ti prijelazi odgovaraju taljenju PLA i PHBV komponente. Vrijednosti  $T_m$  polimernih mješavina nalaze se oko vrijednosti njihovih čistih komponenata. Međutim, minimalno povećanje  $T_{m,PLA}$  u mješavini potvrđuje da dodatak PHBV može uzrokovati učinak rasta kristala PLA. Čak i minimalna promjena  $T_m$  pojedinih komponenti u mješavini uzrokovana je interakcijama među komponentama. Niže vrijednosti  $T_m$  u slučaju polimernih mješavina pripisuju se PLA komponenti, a više PHBV. Općenito, polimer s višom točkom tališta prvo kristalizira tako da sferuliti popune raspoloživi prostor. Polimer nižeg tališta prostorno je ograničen unutar već postojećih sferulita zbog čega je drugi vrh taljenja dominantniji u DSC termogramu. Kada polimeri imaju slične temperature taljenja, oba polimera imaju sposobnost kokristalizirati. Izraz kokristalizacija odnosi se na kristalni sustav koji se sastoji od dvije ili više različitih komponenti koje tvore jedinstvenu kristalnu strukturu. Prema tome, može se reći da je pojava kokristalizacije uzrokovala PHBV heterogenim sredstvom za nukleaciju, čime je induciran veći stupanj kristalizacije PLA u polimernim mješavinama (od 20 mas. % PHBV) i poboljšana struktura kristala tijekom procesa taljenja [66,88].

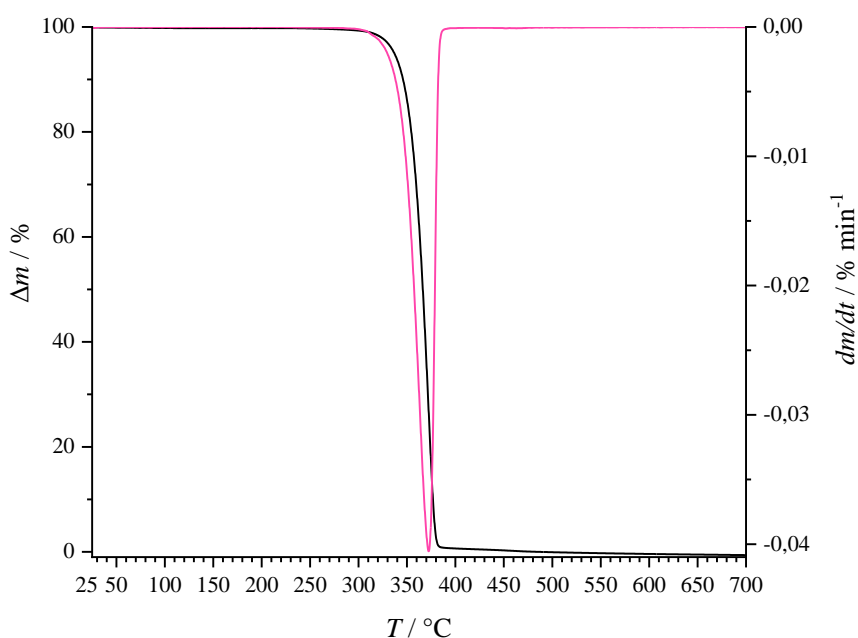
Stupanj kristalnosti materijala u polimernoj mješavini ovisi o fleksibilnosti i orijentaciji polimernog lanca. Također je usko povezan entalpijom taljenja. Obzirom na stupanj kristalnosti čistih uzoraka PLA i PHBV može se reći da su oba polimera semikristalni. Stupanj kristalnosti utječe i na prozirnost polimera. Što je veći stupanj kristalnosti, polimer je neprozirniji što je vidljivo i na slikama 22 i 23 prema samome izgledu polimera. Stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ ) čistog PLA (26,30 %) manji je od  $\chi_c$  čistog PHBV (89,54 %) stoga PLA sadrži veći udio amorfne faze u odnosu na čisti PHBV s gotovo kristalnom strukturom. Povećanje udjela PLA u mješavinama smanjuje entalpiju taljenja i stupanj kristalnosti PHBV kao posljedica povećanja udjela amorfne faze PLA. To upućuje na činjenicu da prisutnost PLA sprječava rast kristala PHBV u mješavini [66].



#### 4.4.2. Rezultati termogravimetrijske analize

Toplinska stabilnost čistih uzoraka PLA i PHBV te polimernih mješavina PLA/PHBV istražena je termogravimetrijskom analizom. Kao rezultat dobivaju se termogravimetrijska (TG) i diferencijalna termogravimetrijska (DTG) krivulja. TG krivulja prikazuje ovisnost promjene mase uzoraka o temperaturi zagrijavanja, dok DTG krivulja ima maksimum derivacijskog pika koji odgovara temperaturi najveće brzine razgradnje. Iz TG i DTG krivulja određuju se sljedeće veličine; gubitak mase u određenom razgradnom stupnju ( $\Delta m / \%$ ), ostatna masa uzorka ( $R / \%$ ), temperatura početka razgradnje ( $T_{poč} / ^\circ C$ ), temperatura završetka razgradnje ( $T_{kraj} / ^\circ C$ ) i temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max} / ^\circ C$ ).

Na slici 44 prikazane su TG i DTG krivulje čistog uzorka PLA dobivene u inertnoj atmosferi dušika pri brzini zagrijavanja od  $10 \text{ } ^\circ C \text{ min}^{-1}$  od sobne temperature do  $700 \text{ } ^\circ C$ .

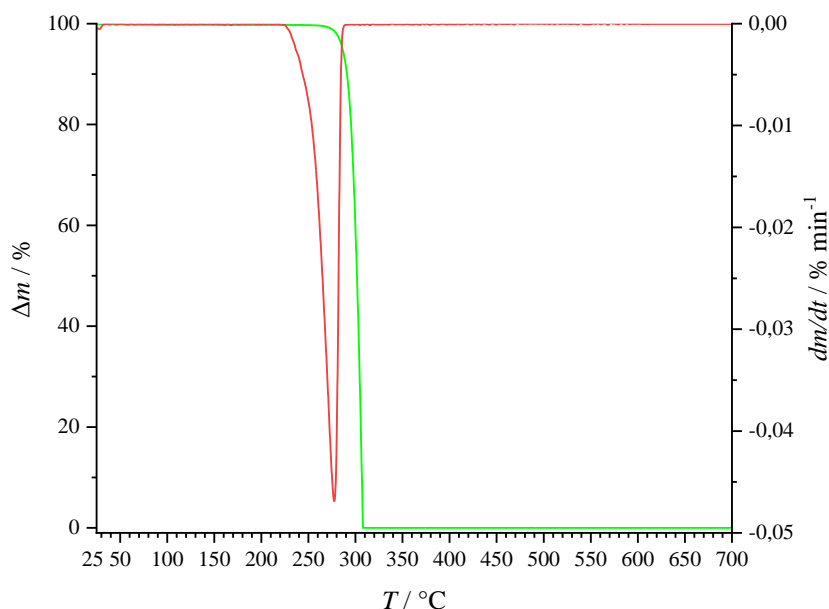


**Slika 44.** TG (crna) i DTG (ružičasta) krivulje čistog uzorka PLA

Iz TG i DTG krivulja (slika 44) čistog uzorka PLA vidljivo je da se toplinska razgradnja odvija u jednom stupnju. Iz TG krivulje vidljiva je toplinska razgradnja uzorka PLA koja se odvija između 300 i 400 °C. Temperatura početka razgradnje PLA iznosi 300,08 °C, a temperatura završetka razgradnje iznosi 390,33 °C. Obzirom da maksimum derivacijskog pika DTG krivulje odgovara temperaturi najveće brzine razgradnje, ona iznosi 370,52 °C te se pripisuje cijepanju krajnjih lanaca PLA. Osim toga, vidljivo je da se čisti uzorak PLA razgrađuje gotovo potpuno (98,91 %) s ostatnom masom 0,47 %. Toplinska razgradnja PLA odvija se radikalskim mehanizmom uz cijepanje veza da bi se formirao acetaldehid, ciklički oligomer ili laktid i ugljični monoksid kao produkti [78]. McNeill i Leiper sugerirali su da se

razgradnja PLA odvija povratnom izmjenom estera, a gubitak mase odgovara razgradnji kemijskih veza unutar molekularskih lanaca [78,89].

Na slici 45 prikazane su TG i DTG krivulje čistog uzorka PHBV dobivene u inertnoj atmosferi dušika pri brzini zagrijavanja od  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  od sobne temperature do  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



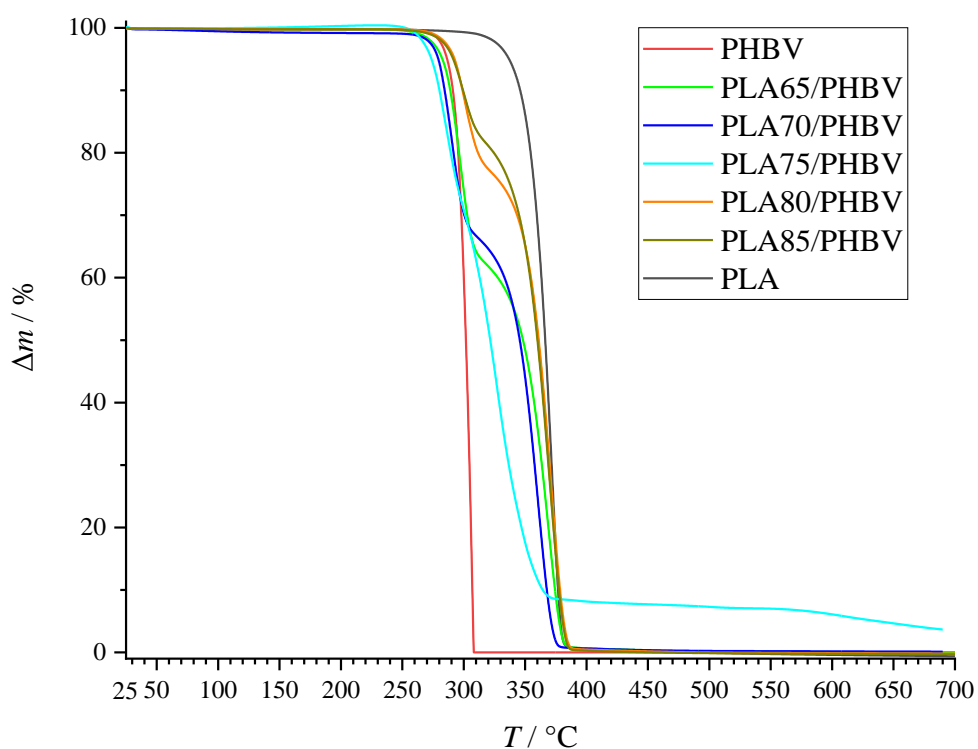
**Slika 45.** TG (zeleni) i DTG (crveni) krivulje čistog uzorka PHBV

Iz TG i DTG krivulja (slika 45) čistog uzorka PHBV vidljivo je da se toplinska razgradnja odvija u jednom stupnju kao u slučaju čistog uzorka PLA. Prema TG krivulji toplinska razgradnja čistog PHBV polimera odvija se u uskom temperaturnom području. Temperatura početka razgradnje PHBV iznosi  $280,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dok temperatura završetka razgradnje iznosi  $311,13\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Temperatura najveće brzine razgradnje iznosi  $277,55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Čisti uzorak PHBV razgrađuje gotovo potpuno ( $98,73\%$ ) s ostatnom masom  $1,27\%$ . Mehanizam toplinske razgradnje PHBV slijedi slučajni prekid lanca na esterskoj skupini uključujući proces eliminacije  $\beta$ -vodika (proces razgradnje estera šestoročlanog prstena) da bi se formirali supstituirani olefini i oligomeri [89]. Također, razgradnja se odvija radikalnim mehanizmom pri čemu kao produkti nastaju krotionska kiselina i oligomeri [32].

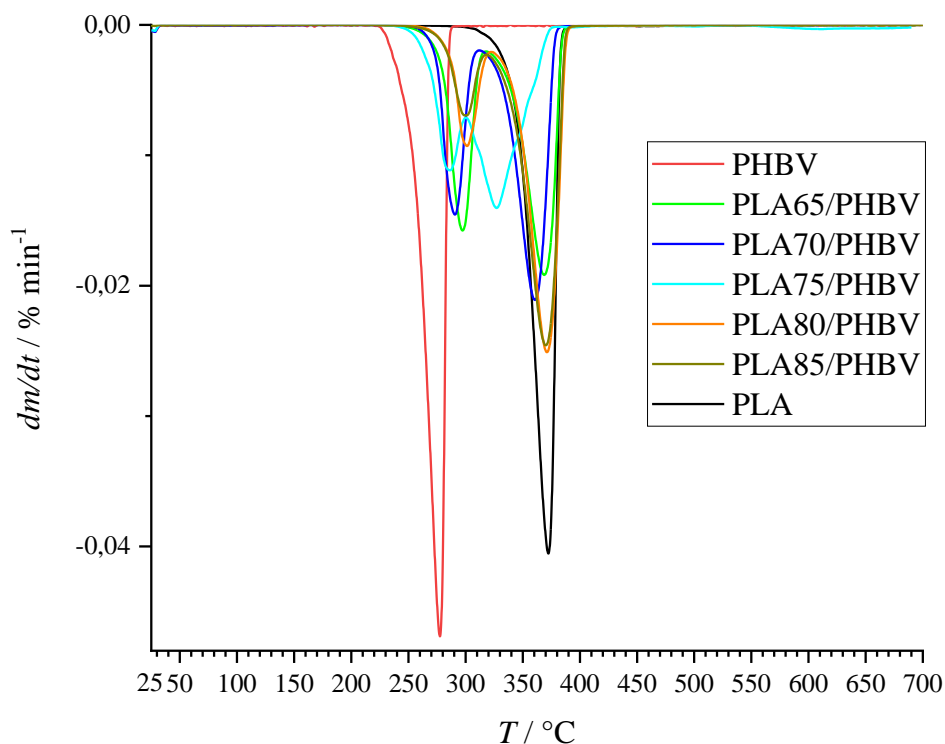
Iz tablice 10. i TG/DTG krivulja (slika 46 i 47) može se promatrati utjecaj dodatka pojedinog polimera na toplinsku stabilnost čistih uzoraka.

Tablica 10. Rezultati TG analize ispitivanih uzoraka

Uzorak	TG					DTG	
	$T_{\text{poč}} /$ °C	$T_{\text{kraj}} /$ °C	$\Delta m$ (PHBV) / %	$\Delta m$ (PLA) / %	$R_{700^\circ\text{C}} /$ %	$T_{\text{max}}$ (PHBV) / °C	$T_{\text{max}}$ (PLA) / °C
PHBV	280,01	311,13	98,73	-	1,27	277,55	-
PLA65/PHBV	249,01	387,11	36,45	62,53	0,65	295,87	367,81
PLA70/PHBV	258,31	379,07	34,51	64,03	0,57	299,33	369,08
PLA75/PHBV	238,33	371,88	37,37	55,33	8,37	296,48	338,12
PLA80/PHBV	281,42	392,08	24,16	75,26	0,40	300,42	369,73
PLA85/PHBV	282,39	391,11	19,42	79,83	0,29	299,73	369,11
PLA	300,08	390,33	-	98,91	0,47	-	370,52



Slika 46. TG krivulje čistih uzoraka PLA i PHBV te polimernih mješavina PLA/PHBV



**Slika 47.** DTG krivulje čistih uzoraka PLA i PHBV te polimernih mješavina PLA/PHBV

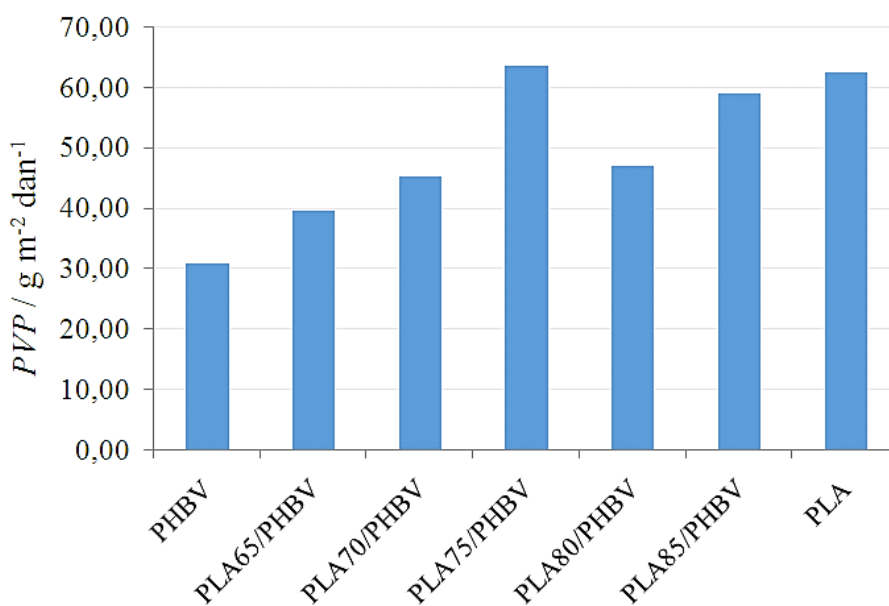
Toplinska razgradnja PLA/PHBV mješavina odvija se u dva stupnja. Prvi stupanj razgradnje pri nižim temperaturama vezan je uz razgradnju PHBV, dok drugi stupanj razgradnje pri višim temperaturama odgovara razgradnji PLA što je u skladu s literaturnim podacima. Također, TG i DTG krivulje polimernih mješavina nalaze se između krivulja čistih uzoraka PLA i PHBV. U teoriji, što je viša početna temperatura razgradnje, toplinska stabilnost materijala je veća. Prema tome je PLA toplinski stabilniji od PHBV. Razlika u početnoj temperaturi toplinske razgradnje PHBV i PLA posljedica je razlike u njihovoj strukturi. Usporedbom mješavina, najvišu temperaturu početka i završetka razgradnje imaju mješavine PLA80/PHBV i PLA85/PHBV pri čemu je mješavina PLA80/PHBV toplinski najstabilnija. Nasuprot tome, najnižu temperaturu početka i završetka razgradnje postiže mješavina PLA75/PHBV koja je toplinski najnestabilnija. Povećanjem udjela PLA (do 75 mas. %) u polimernim mješavinama toplinska stabilnost polimernih mješavina se smanjuje obzirom na smanjenje vrijednosti  $T_{\text{poč}}$  i  $T_{\text{kraj}}$ . Nadalje, najveća temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje vezana za PHBV komponentu postiže se u slučaju polimerne mješavine PLA80/PHBV te iznosi 300,42 °C. S druge strane, povećanjem udjela PHBV u mješavinama vrijednosti temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje vezane uz PLA komponentu potvrđuju smanjenje toplinske stabilnosti PLA u mješavinama obzirom na pad vrijednosti iste

temperature. Evidentno je da PLA doprinosi porastu toplinske stabilnosti PHBV, dok PHBV neznatno smanjuje toplinsku stabilnost PLA. U slučaju polimerne mješavine PLA75/PHBV pikovi na DTG krivulji najslabije su izraženi, odnosno postoji mogućnost da je tijekom obrade taljenjem te mješavine došlo do najbolje kompatibilnosti između komponenata.

Povećanjem udjela PLA u polimernim mješavinama (od 75 mas. % PLA) povećava se gubitak mase koji odgovara PLA, a istovremeno se smanjuje gubitak mase PHBV. Najmanju vrijednost ostatne mase postiže polimerna mješavina PLA85/PHBV te iznosi 0,29 %, dok je najveća u slučaju polimerne mješavine PLA75/PHBV te iznosi čak 8,37 %. To znači da se gotovo cijeli uzorak polimerne mješavine sa 85 mas. % PLA uspio razgraditi u temperaturnom području od 25 °C do 700 °C, dok se onaj sa 75 mas. % PLA najslabije razgradio. Preostali uzorci mješavina gotovo su se potpuno razgradili ( $R_{700^{\circ}\text{C}}$  oko 0,00 %).

#### 4.5. Određivanje barijernih svojstava

Ispitana je propusnost vodene pare čistih uzoraka PLA i PHBV te polimernih mješavina PLA/PHBV kao vrlo važan kriterij za kvalitetu materijala u svrhu pakiranja hrane. Rezultati propusnosti vodene pare (*PVP*) ispitivanih filmova dani su na slici 48.



**Slika 48.** Propusnosti vodene pare (*PVP*) za ispitivane filmove

Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da čisti polilaktid pokazuje visoku vrijednost propusnosti vodene pare (*PVP* je 62,29 g m<sup>-2</sup> dan<sup>-1</sup>) u usporedbi s čistim PHBV, koji pokazuje znatno nižu vrijednost *PVP* (30,85 g m<sup>-2</sup> dan<sup>-1</sup>). Obzirom da su oba polimera semikristalni, kristalni dijelovi strukture polimera otežavaju difuziju vodene pare kroz sam materijal [90]. Nadalje, vrijednosti propusnosti vodene pare svih ispitivanih mješavina PLA/PHBV su između

vrijednosti *PVP* čistog PHBV i PLA. Uzorak PLA65/PHBV ima najnižu vrijednost *PVP*, što se pripisuje najvećem udjelu PHBV u mješavini, dok je najveća *PVP* vrijednost pronađena u mješavini PLA75/PHBV. Više vrijednosti propusnosti vodene pare ukazuju na loša barijerna svojstva. Stoga, najbolja barijerna svojstva pokazuje uzorak PLA65/PHBV, a najlošija PLA75/PHBV. Barijerna svojstva važan su parametar u pakiranju lako kvarljive hrane gdje je poželjno da materijal za pakiranje ima niske vrijednosti propusnosti vodene pare kako bi se spriječio prolaz vlage koja može oštetiti strukturu proizvoda [90]. Generalno, PHBV poboljšava barijerna svojstva PLA. Ta je činjenica u skladu s očekivanjima obzirom da je dobiveni kontaktni kut prijelomne površine PHBV s vodom veći od kontaktnog kuta prijelomne površine PLA s vodom. Vrijednosti *PVP* polimernih mješavina nisu ekstremne zbog čega su PLA i PHBV poželjan materijal u industriji pakiranja hrane.

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

- Iz SEM mikrografija vidljiva je homogena struktura PLA/PHBV polimernih mješavina koja može biti uzrokovana prisutnošću međufazne adhezije između PLA i PHBV.
- Povećanjem udjela PLA u PLA/PHBV polimernim mješavinama dolazi do pomaka apsorpcijskih vrpci FTIR spektara prema većim valnim brojevima kao rezultat međudjelovanja PLA i PHBV.
- Mjerenjem kontaktnog kuta s vodom utvrđen je hidrofobni karakter čistih uzoraka PLA i PHBV, dok se vrijednosti kontaktnih kutova s vodom kod svih uzoraka PLA/PHBV polimernih mješavina nalaze između vrijednosti za čiste uzorke PLA i PHBV stoga su hidofobnog karaktera.
- Čisti uzorak PLA postiže niže vrijednosti slobodne površinske energije od čistog uzorka PHBV dok PLA/PHBV polimerne mješavine postižu veće vrijednosti od oba čista uzorka.
- PLA i PHBV semikristalni su polimeri pri čemu je stupanj kristalnosti čistog PLA manji od stupnja kristalnosti čistog PHBV.
- Dodatak PLA potiče hladnu kristalizaciju PHBV u PLA/PHBV polimernim mješavinama te PHBV pogoduje kristalizaciji PLA, odnosno PHBV djeluje kao nukleacijski agens u PLA/PHBV polimernim mješavinama.
- Toplinska razgradnja čistih uzoraka PLA i PHBV odvija se u jednom stupnju, dok se toplinska razgradnja PLA/PHBV mješavina odvija u dva stupnja.
- PLA je toplinski stabilniji materijal od PHBV, a povećanjem udjela PLA (od 80 mas. % PLA) toplinska stabilnost PLA/PHBV polimernih mješavina se povećava.
- Porastom udjela PHBV (od 25 mas. % PHBV) poboljšavaju se barijerna svojstva PLA/PHBV polimernih mješavina.
- PLA/PHBV mješavine pokazuju dobar potencijal za primjenu u industriji pakiranja hrane (kao ambalažni materijal), ali pri manjem udjelu dodanog PLA.

## 6. LITERATURA

- [1] Agarwal, A., Shaida, B., Rastogi, M., Singh, N. B., Food Packaging Materials with Special Reference to Biopolymers-Properties and Applications, *Chem. Afr.*, 6 (2023) 117–144.
- [2] Jain, R., Tiwari, A., Biosynthesis of Planet Friendly Bioplastics Using Renewable Carbon Source, *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 13 (2015) 1-5.
- [3] Ahmed, T., Shahid, M., Azeem, F., Rasul, I., Shah, A. A., Noman, M., Hameed, A., Manzoor, N., Manzoor, I., Muhammad, S., Biodegradation of Plastics: Current Scenario and Future Prospects for Environmental Safety, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25 (2018) 7287–7298.
- [4] Agarwal, A., Shaida, B., Rastogi, M., Singh, N. B., Food Packaging Materials with Special Reference to Biopolymers-Properties and Applications, *Chem. Afr.*, 6 (2023) 117–144.
- [5] Khan, I., Mansha, M., Jafar Mazumder, M.A., Polymer Blends, u: Jafar Mazumder, M., Sheardown, H., Al-Ahmed, A., Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series, Springer, Cham., 16 (2019) 513–549.
- [6] Gérard, T., Budtova, T., Podshivalov, A., Bronnikov, S., Polylactide/Poly(Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) Blends: Morphology and Mechanical Properties, *EXPRESS Polym. Lett.*, 8 (2014) 609-617.
- [7] Avérous, L., Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications, u: Belgacem, M. N., Gandini, A., Monomers, Polymers, Composites from Renewable Resources, Genoble, Elsevier, Saint-Martin-d'Herès, 21 (2008) 433-450.
- [8] Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L. M., Dash, S. K., Mahanti, N. K., Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review, *J. Packag. Technol. Res.*, 3 (2019) 77–96.
- [9] Haward, M., Plastic Pollution of the World's Seas and Oceans as a Contemporary Challenge in Ocean Governance, *Nat. Commun.*, 9 (2018) 1-3.
- [10] Charis, M. G., Myrto, R., Turki, M. S. A., Iknur, U., Neil, J. R., Innovations and Technology Disruptions in the Food Sector within the COVID-19 Pandemic and Post-lockdown Era, *Trends Food Sci. Technol.*, 110 (2021) 193–200.
- [11] Zia, J., Paul, U. C., Heredia-Guerrero, J. A., Athanassiou, A., Fragouli, D., Low-Density Polyethylene/Curcumin Melt Extruded Composites with Enhanced Water Vapor Barrier and Antioxidant Properties for Active Food Packaging, *Polymer*, 175 (2019), 137–145.



- [12] Arman Alim, A. A., Mohammad Shirajuddin, S. S., Anuar, F. H., A Review of Nonbiodegradable and Biodegradable Composites for Food Packaging Application, *J. Chem.*, 2022 (2022), 1-27.
- [13] Dong, Z., Xu, F., Ahmed, I., Li, Z., Lin, H., Characterization and Preservation Performance of Active Polyethylene Films Containing Rosemary and Cinnamon Essential Oils for Pacific White Shrimp Packaging, *Food Control*, 92 (2018) 37–46.
- [14] He, Y., Fan, G. J., Wu, C. E., Kou, X., Li, T. T., Tian, F., Gong, H., Influence of Packaging Materials on Postharvest Physiology and Texture of Garlic Cloves During Refrigeration Storage, *Food Chem.*, 298 (2019) 125019–125028.
- [15] Vidacs, A., Kerekes, E., Rajko, R., Petkovits, T., Alharbi, N. S., Khaled, J. M., Vágvölgyi, C., Krisch, J., Optimization of Essential Oil-Based Natural Disinfectants Against *Listeria Monocytogenes* and *Escherichia Coli* Biofilms Formed on Polypropylene Surfaces, *J. Mol. Liq.*, 255 (2018) 257–262.
- [16] Yadav, M., Ahmad, S., Chiu, F. C., Graphene Oxide Dispersed Polyvinyl Chloride/Alkyd Green Nanocomposite Film: Processing and Physico-Mechanical Properties, *J. Ind. Eng. Chem.*, 68 (2018) 246–256.
- [17] Zhang, X., Zhang, L., Li, A., Co-Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass and Waste Polyvinyl Chloride for High-Quality Solid Fuel Production: Hydrochar Properties and Its Combustion and Pyrolysis Behaviors, *Bioresour. Technol.*, 294 (2019) 122113–122119.
- [18] Kik, K., Bukowska, B., Sicinska, P., Polystyrene Nanoparticles: Sources, Occurrence in the Environment, Distribution in Tissues, Accumulation and Toxicity to Various, *Environ. Pollut.*, 262 (2020) 1–9.
- [19] Abolghasemi Fakhri, L., Ghanbarzadeh, B., Dehghannya, J., Abbasi, F., Ranjbar, H., Optimization of Mechanical and Color Properties of Polystyrene/Nanoclay/Nano ZnO Based Nanocomposite Packaging Sheet Using Response Surface Methodology, *Food Packag. Shelf Life*, 17 (2018) 11–24.
- [20] Ho, B. T., Roberts, T. K., Lucas, S., An Overview on Biodegradation of Polystyrene and Modified Polystyrene: The Microbial Approach, *Crit. Rev. Biotechnol.*, 38 (2018) 308–320.
- [21] Yang, Y., Yang, J., Wu, W. M., Zhao, J., Song, Y., Gao, L., Yang, R., Jiang, L., Biodegradation and Mineralization of Polystyrene By Plastic-Eating Mealworms: Part 2. Role of Gut Microorganisms, *Environ. Sci. Technol.*, 49 (2015) 12087–12093.

- [22] Park, J.H., Koo, M.S., Cho, S.H., Lyu, M. Y., Comparison of Thermal and Optical Properties and Flowability of Fossil-Based and Bio-Based Polycarbonate, *Macromol. Res.*, 25 (2017) 1135–1144.
- [23] Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifi, R., Beas, I. N., An Overview of Plastic Waste Generation and Management in Food Packaging Industries, *Recycl.*, 6 (2021) 1-25.
- [24] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Biodegradation - Life of Science, *Intech*, Rijeka, 2013., str. 141-185.
- [25] Kumar, A., Karthick, K., Arumugam, K.P., Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 95 (2011) 164-167.
- [26] Lambert, S., Wagner, M., Environmental Performance of Bio-Based and Biodegradable Plastics: The Road Ahead, *Chem. Soc. Rev.*, 46 (2017) 6855–6871.
- [27] Kulkarni Vishakha, S., Butte Kishor, D., Rathod Sudha, S., Natural Polymers – A Comprehensive Review, *Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.*, 3 (2012) 1597-1613.
- [28] Rydz, J., Sikorska, W., Kyulavska, M., Christova, D., Polyester-Based (Bio)Degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development, *Int. J. Mol. Sci.*, 16 (2014) 564-596.
- [29] Mazlan, N. S. N., Zakaria, S., Gan, S., Hua, C. C., Baharin, K. W., Comparison of Regenerated Cellulose Membrane Coagulated in Sulphate Based Coagulant, *Cerne*, 25 (2019) 18-24.
- [30] Thambiraj, S., Shankaran, D. R., Preparation and Physicochemical Characterization of Cellulose Nanocrystals from Industrial Waste Cotton, *Appl. Surf. Sci.*, 412 (2017) 1–37.
- [31] Wu, H., Teng, C., Liu, B., Tian, H., Wang, J., Characterization and Long Term Antimicrobial Activity of the Nisin Anchored Cellulose Films, *Int. J. Biol. Macromol.*, 113 (2018) 487–493.
- [32] Shaikh, S., Yaqoob, M., Aggarwal, P., An Overview of Biodegradable Packaging in Food Industry, *Curr. Res. Food Sci.*, 4 (2021) 503-520.
- [33] Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., Kadier, A., Kalil, M. S., Ibrahim, R., Atikah, M.S.N., Nurazzi, N. M., Nazrin, A., Lee, C. H., Norrrahim, M. N. F., Sari, N. H., Syafri, E., Abral, H., Jasmani, L., Ibrahim, M. I. J., Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and Other Bio-Based Polymers, *Elsevier Inc.*, 8 (2020) 111-138.
- [34] Jordan, J. L., Casem, D. T., Bradley, J. M., Dwivedi, A. K., Brown, E. N., Jordan, C. W., Mechanical Properties of Low-Density Polyethylene, *J. Dyn. Behav. Mater.*, 2 (2016) 411-420

- [35] Shebani, A., Klash, A., Elhabishi, R., Abdsalam, S., Elbreki, H., Elhrari, W., The Influence of LDPE Content on the Mechanical Properties of HDPE/LDPE Blends, *Res. Dev. Mater. Sci.*, 7 (2018) 791-797.
- [36] Contreras, I. N., Bader, J., DuRant, P., Grafman, L., An Analysis of Recycling High Density Polyethylene with Limited Resources, *IJSLE*, 13 (2018) 45-68.
- [37] Rostam, S., Ali, A. K., AbdalMuhammad, F. H., Experimental Investigation of Mechanical Properties of PVC Polymer under Different Heating and Cooling Conditions, *J. Eng.*, 2016 (2016) 1-6.
- [38] Sarfraz, A., Warsi, M. F., Sarwar, M. I., Ishaq, M., Improvement in Tensile Properties of PVC–Montmorillonite Nanocomposites through Controlled Uniaxial Stretching, *Bull. Mater. Sci.*, 35 (2012) 539-544.
- [39] Lianhua, Y., Qiang, C., The Barrier Properties of PET Coated DLC Film Deposited by Microwave Surface-Wave PECVD, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 274 (2017) 1-9.
- [40] Mirjalili, F., Moradian, S., Ameri, F., Enhancing the Dyeability of Polypropylene Fibers by Melt Blending with Polyethylene Terephthalate, *Sci. World J.*, 2013 (2013) 1-11.
- [41] Khalifa, Y.I.M., Effect of the Printing Remedies and Lamination Techniques on Barrier Properties “WVTR and OTR Value” for Polypropylene Film, *EC Nutrition*, 5 (2016) 1089-1099.
- [42] Tetsuya, T., Ishiaku, U. S., Mizoguchi, M., Hamada, H., The Effect of Heat Sealing Temperature on the Properties of OPP/PP Heat Seal. I. Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 97 (2005) 753-760.
- [43] Meenakshi, P., Noorjahan, S. E., Rajini, R., Venkateswarlu, U., Rose, C., Sastry, T. P., Mechanical and Microstructure Studies on the Modification of CA Film By Blending With PS, *Bull. Mater. Sci.*, 25 (2002) 25-29.
- [44] Soundararajan, S., Palanivelu, K., Studies on Mechanical, Thermal, Electrical Properties and Accelerated UV Weathering of PP with HIPS Blends, *IOSR J. Polymer. Text. Eng.*, 1 (2014) 5-8.
- [45] A. Ivonković, K. Željko, S. Talić, M. Lasić, Biodegradable Packaging in the Food Industry, *J. Food Saf.*, 68 (2017) 26-38.
- [46] Ghasemlou, M., Aliheidari, N., Fahmi, R., Shojaee-Aliabadi, S., Keshavarz, B., Cran, M. J., Khaksar, R., Physical, Mechanical and Barrier Properties of Corn Starch Films Incorporated with Plant Essential Oils, *Carbohydr. Polym.*, 98 (2013) 1117-1126.
- [47] Wang, Z., Hu, S., Wang, H., Scale-Up Preparation and Characterization Of Collagen/Sodium Alginate Blend Films, *J. Food Qual.*, 2017 (2017)

- [48] Jost, V., Packaging Related Properties of Commercially Available Biopolymers – An Overview of the Status Quo, *Express Polym. Lett.*, 12 (2018) 429-435.
- [49] Rosa, D. S., Guedes, C. G., Pedroso, A. G., Gelatinized and Nongelatinized Corn Starch/Poly (Epsilon-Caprolactone) Blends: Characterization by Rheological, Mechanical and Morphological Properties, *Polímeros*, 14 (2004) 181-186.
- [50] Samantaray, P. K., Little, A., Haddleton, D., McNally, T., Tan, B., Sun, Z., Huang, W., Ji, Y., Wan, C., Poly (Glycolic Acid) (PGA): A Versatile Building Block Expanding High Performance and Sustainable Bioplastic Applications, *Green Chem.*, 22 (2020) 4055-4081.
- [51] Messin, T., Marais, S., Follain, N., Guinault, A., Gaucher, V., Delpouve, N., Sollogoub, C., Biodegradable PLA/PBS Multinanolayer Membrane with Enhanced Barrier Performances, *J. Membr. Sci.*, 598 (2020), 1-11.
- [52] Farah, S., Anderson, D. G., Langer, R., Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications—A Comprehensive Review, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 107 (2016) 367-392.
- [53] Raza, Z. A., Abid, S., Banat, I. M., Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, Production, Recent Developments and Applications, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 126 (2018) 45-56.
- [54] Sharma, V., Sehgal, R., Gupta, R., Polyhydroxyalkanoate (PHA): Properties and Modifications, *Polymers*, 212 (2021) 1-30.
- [55] Tan, G.-Y. A., Chen, C.-L., Li, L., Ge, L., Wang, L., Razaad, I. M. N., Li, Y., Zhao, L., Mo, Y., Wang, J.-Y., Start a Research on Biopolymer Polyhydroxyalkanoate (PHA): A Review, *Polymers*, 6 (2014) 706-754.
- [56] Chanprateep, S., Current Trends in Biodegradable Polyhydroxyalkanoates, *J. Biosci. Bioeng.*, 110 (2010) 621-632.
- [57] Gumel, A. M., Annuar, M. S. M., Chisti, Y., Recent Advances in the Production, Recovery and Applications of Polyhydroxyalkanoates, *J. Polym. Environ.*, 21 (2013) 580–605.
- [58] Reddy, C. S. K., Ghai, R., Rashmi, V. C. K., Polyhydroxyalkanoates: An Overview, *Bioresour. Technol.*, 87 (2003) 137–146.
- [59] Ke, Y., Liu, C., Zhang, X., Xiao, M., Wu, G., Surface Modification of Polyhydroxyalkanoates toward Enhancing Cell Compatibility and Antibacterial Activity, *Macromol. Mater. Eng.*, 302 (2017) 1-16.
- [60] Chiellini, E., Environmentally compatible food packaging, Woodhead publishing limited, Cambridge England, 8–10.

- [61] Ivanković, A., Željko, K., Talić, S., Martinović Bevanda, A., Lasić, M., Biodegradable Packaging In The Food Industry, *Arch. Lebensmittelhyg.*, 68 (2017) 23-52.
- [62] Vroman, I., Tighzert, L., Biodegradable Polymers, *Mater.*, 2 (2009) 307-344.
- [63] Auras, R., Harte, B., Selke, S., An Overview of Polylactides as Packaging Materials, *Macromol. Biosci.*, 4 (2004) 835–864.
- [64] Hoogsten, W., Postema, A.R., Pennings, A.J., Brinke, G., Zugenmair, P., Crystal Structure, Conformation and Morphology of Solution-Spun Poly(L-Lactide) Fibres, *Macromolecules*, 23 (1990) 634–642.
- [65] Tsuji, H., Ikada, Y., Properties and Morphologies of Poly(L-Lactide): 1. Annealing Effects on Properties and Morphologies of Poly(L-Lactide), *Polymer*, 36 (1995) 2709–2716.
- [66] Rodríguez-Núñez, J. R., Madera-Santana, T. J., Burrola-Núñez, H., Martínez-Encinas, E. G., Composite Materials Based on PLA and its Applications in Food Packaging, u: Cirillo, G., Kozłowski, M. A., Spizzirri, U. G., Composites Materials for Food Packaging, New York, John Wiley & Sons, 12 (2018) 355-399.
- [67] Martin, O., Avérous, L., Poly(Lactic Acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems, *Polymer*, 42 (2001) 6209-6219.
- [68] Bradley, R. L. Jr., Effect of Light on Alteration of Nutritional Value and Flavor of Milk: A Review, *J. Food Prot.*, 43 (1980) 314-320.
- [69] Shao, L., Xi, Y., Weng, Y., Recent Advances in PLA-Based Antibacterial Food Packaging and Its Applications, *Molecules*, 27 (2022) 5953.
- [70] Vayshbeyn, L.I., Mastalygina, E.E., Olkhov, A.A., Podzorova, M.V, Poly(lactic acid)-Based Blends: A Comprehensive Review, *Appl. Sci.*, 13 (2023) 5148.
- [71] Noroozi, N., Schafer, L. L., Hatzikiriakos, S. G., Thermorheological Properties of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)/Polylactide Blends, *Polym. Eng. Sci.*, 52 (2012) 2348–2359.
- [72] Bothoko, O. J., Ramontja, J., Ray, S. S., A New Insight into Morphological, Thermal, and Mechanical Properties of Melt-Processed Polylactide/Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) Blends, *Polym. Degrad. Stab.*, 154 (2018) 84–95.
- [73] Dell’Erba, R., Groeninckx, G., Maglio, G., Malinconico, M., Migliozi, A., Immiscible Polymer Blends of Semicrystalline Biocompatible Components: Thermal Properties and Phase Morphology Analysis of PLLA/PCL Blends, *Polymer*, 42 (2001) 7831–7840.
- [74] Wu, D., Zhang, Y., Zhang, M., Zhou, W., Phase Behavior and Its Viscoelastic Response of Polylactide/Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) Blend, *Eur. Polym. J.*, 44 (2008) 2171–2183.

- [75] Deng, Y., Yu, C., Wongwiwattana, P., Thomas, N. L., Optimising Ductility of Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-CoTerephthalate) Blends Through Co-Continuous Phase Morphology, *J. Polym. Environ.*, 26 (2018) 3802–3816.
- [76] Sritham, E., Phunsombat, P., Chaishome, J., Tensile Properties of PLA/PBAT Blends and PLA Fibre-Reinforced PBAT Composite, *MATEC Web Conf.*, 192 (2018) 03014.
- [77] Jiang, L., Wolcott, M. P., Zhang, J., Study of Biodegradable Polylactide/Poly(Butylene Adipate-Co.-Terephthalate) Blends, *Biomacromolecules*, 7 (2006) 199–207.
- [78] Zhang, M., Thomas, N. L., Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties, *Adv. Poly. Technol.*, 30 (2011) 67-79.
- [79] Anguillesi, I., Cinelli, P., Coltelli, M.-B., Lazzeri, A., Thermal Properties of Plasticized Poly (Lactic Acid) (PLA) Containing Nucleating Agent, *Int. J. Chem. Eng.*, 7 (2016) 85-88.
- [80] Pilla, S., Kramschuster, A., Lee, J., Clemons, C., Gong, S. Q., Turng, L. S., Microcellular Processing of Polylactide-Hyperbranched Polyester-Nanoclay Composites, *J. Mater. Sci.*, 45 (2010) 2732–2746.
- [81] Bota, J., Optimizacija svojstava premazane kartonske ambalaže s obzirom na oblikovanje, doktorski rad, Grafički fakultet, Zagreb, 2017.
- [82] Lučić Blagojević, S., Inženjerstvo površina, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
- [83] Kaczmarek, H., Kwiatkowska, I. V., Preparation and Characterization of Interpreting Network Based on Polyacrylates and Poly(Lactic-Acid), *Express Polym. Lett.*, 6 (2012) 78-94.
- [84] Volova, T. G., Zhila, N. O., Shishatskaya, E. I., Mironov, P. V., Vasil'ev, A. D., Sukovaty, A. G., Sinsky, A. J., The Physicochemical Properties of Polyhydroxyalkanoates with Different Chemical Structures, *Polym. Sci.*, 55 (2013) 427-437.
- [85] Kušić, H., Tenzidi, 3. i 4. predavanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
- [86] Gu, J., Catchmark, J.M., Polylactic Acid Composites Incorporating Casein Functionalized Cellulose Nanowhiskers, *J. Biol. Eng.*, 7 (2013) 31.
- [87] Tebaldi, M.L., Maia, A.L.C., Poletto, F., de Andrade, F.V., Soares, D.C.F., Poly(-3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV): Current Advances in Synthesis Methodologies, Antitumor Applications and Biocompatibility, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, 51 (2019) 115-126.

- [88] Richards, E., Rizvi, R., Chow, A., Naguib, H., Biodegradable Composite Foams of PLA and PHBV Using Subcritical CO<sub>2</sub>, *J. Polym. Environ.*, 16 (2008) 258-266.
- [89] McNeill, I.C., Leiper, H.A., Degradation Studies of Some Polyesters and Polycarbonates - Polylactide: General Features of the Degradation Under Programmed Heating Conditions, *Polym. Degrad. Stab.*, 11 (1985) 267-285.
- [90] Hedenqvist, M., Gedde, U.W., Diffusion of Small-Molecule Penetrants in Semi-Crystalline Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 21 (1996) 299-333.

