

Utjecaj eutektičkih otapala kao plastifikatora na svojstva TPS/celuloza mješavina

Georgiev, Anthea

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:894884>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-14**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anthea Georgiev

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja **Anthea Georgiev**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 24. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, 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: 27. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anthea Georgiev

**UTJECAJ EUTEKTIČKIH OTAPALA KAO
PLASTIFIKATORA NA SVOJSTVA TPS/CELULOZA
MJEŠAVINA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Zagreb, rujan 2024.

SAŽETAK

U današnjem svijetu, problem prekomjernog onečišćenja okoliša plastikom potiče istraživače i industriju da traže alternative tradicionalnim plastikama. U tom kontekstu, ovaj rad istražuje utjecaj eutektičkih otapala kao plastifikatora na svojstva termoplastičnih škrobnih (TPS) i celuloznih mješavina. Fokuseranje na biorazgradive polimere poput škroba i celuloze pruža perspektivu održivih rješenja za problem prekomjerne uporabe plastike.

U prvom dijelu rada detaljno se razmatraju vrste polimera, s posebnim naglaskom na polimerne mješavine i biorazgradive polimere. Škrob i celuloza, kao predstavnici obnovljivih resursa, analiziraju se zbog svojih ekoloških prednosti i mogućnosti prilagodbe kroz modifikacije poput termoplastičnog škroba. Nadalje, istražene su metode karakterizacije polimernih mješavina, uključujući termogravimetrijsku analizu (TGA), diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC), mjerenje propusnosti vodene pare, kontaktni kut i mehanička svojstva mješavina.

Eutektička otapala, koja su mješavine dvaju ili više komponenti s nižom točkom taljenja od pojedinačnih komponenti, predstavljaju inovativan pristup u poboljšanju svojstava biorazgradivih polimera. Njihova uloga kao plastifikatora može značajno utjecati na poboljšanje mehaničkih svojstava, povećanje hidrofobnosti te smanjenje propusnosti vodene pare u polimernim mješavinama.

Eksperimentalni dio rada obuhvaća pripremu uzoraka, provođenje različitih metoda karakterizacije te analizu dobivenih rezultata.

Ovaj rad doprinosi razumijevanju kako upotreba eutektičkih otapala može unaprijediti svojstva biorazgradivih polimernih materijala. Razvijeni materijali s poboljšanim karakteristikama predstavljaju korak naprijed prema smanjenju ekološkog utjecaja plastike, nudeći održiva rješenja za budućnost. Nastavak istraživanja u ovom području mogao bi dodatno optimizirati procese i formulacije, što bi omogućilo širu primjenu biorazgradivih polimera u svakodnevnom životu.

Ključne riječi: eutektička otapala, plastifikatori, TPS, celuloza, biorazgradivi polimeri, karakterizacija, održivi materijali

SUMMARY

In today's world, the problem of excessive environmental pollution caused by plastics is driving researchers and industry to seek alternatives to traditional plastics. In this context, this paper explores the impact of eutectic solvents as plasticizers on the properties of thermoplastic starch (TPS) and cellulose blends. Focusing on biodegradable polymers such as starch and cellulose provides sustainable perspectives to address the issue of plastic overuse.

The first part of the paper extensively discusses polymer types, with a special emphasis on polymer blends and biodegradable polymers. Starch and cellulose, as representatives of renewable resources, are analyzed for their ecological advantages and adaptability through modifications such as thermoplastic starch. Additionally, methods for characterizing polymer blends are examined, such as thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), water vapor permeability, contact angle measurements, and mechanical properties assessment of the blends. Eutectic solvents, which are mixtures of two or more components with a lower melting point than individual components, present an innovative approach to enhancing the properties of biodegradable polymers. Their role as plasticizers can significantly improve mechanical properties, increase hydrophobicity, and reduce water vapor permeability in polymer blends.

The experimental section covers sample preparation, various characterization methods, and analysis of the obtained results. This paper contributes to understanding how the use of eutectic solvents can enhance the properties of biodegradable polymer materials. Developed materials with improved characteristics represent a step forward in reducing the ecological impact of plastics, offering sustainable solutions for the future. Further research in this area could optimize processes and formulations, enabling broader application of biodegradable polymers in everyday life.

Keywords: eutectic solvents, plasticizers, TPS, cellulose, biodegradable polymers, characterization, sustainable materials

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. POLIMERI.....	2
2.2. BIORAZGRADIVI POLIMERI.....	2
2.2.1. Celuloza.....	3
2.2.2. Škrob	4
2.2.3. Termoplastični škrob.....	5
2.3. PLASTIFIKATORI	6
2.4. EUTEKTIČKA OTAPALA	7
2.4.1. Kamfor	7
2.4.2. Mentol	8
2.5. METODE KARAKTERIZACIJE	9
2.5.1. Kontaktni kut	9
2.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)	11
2.5.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	12
2.5.4. Mehanička svojstva.....	13
2.5.4. Propusnost vodene pare	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. Materijali.....	18
3.2. Priprava filmova lijevanjem iz otopine.....	18
3.3. Termogravimetrijska analiza TGA	22
3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC	23
3.5. Određivanje mehaničkih svojstava	23
3.6. Određivanje propusnosti vodene pare.....	24
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	25
4.3. Kontaktni kut	25
4.1. Rezultati termogravimetrijske analize	28
4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	31
4.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava	35
4.5. Ispitivanje propusnosti vodene pare.....	36
5. ZAKLJUČAK.....	39
6. LITERATURA	40

1. UVOD

U posljednjih nekoliko godina sve veća upotreba plastike dovela je do značajnog onečišćenja okoliša. Istraživanja pokazuju kako je proizvodnja plastike u proteklih 60 godina porasla s 1.5 milijuna tona na čak 300 tisuća tona. [1] Zbog toga se sve više provode istraživanja usmjerena na smanjenje količine plastike koja ne utječe samo na onečišćenje okoliša, već i na zdravlje ljudi i životinja. Potrebno je identificirati materijale koji mogu zamijeniti plastiku svojim svojstvima, a istovremeno očuvati okoliš. Jedan od obećavajućih materijala koji se sve više spominje je škrob. Riječ je o potpuno biorazgradivom polimeru kojeg možemo pronaći u prirodi.

Škrob je u ovom radu miješana sa celulozom, također biorazgradivim materijalom te su istraživana njihova svojstva uz dodatak eutektskih otapala koja bi trebala povećati hidrofobnost materijala. Cilj ovog rada je razviti materijal koji će svojim karakteristikama moći zamijeniti plastiku i tako doprinijeti očuvanju okoliša.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POLIMERI

Polimeri su tvari koje se sastoje od prirodnih i sintetičkih polimernih materijala, tj. kemijskih spojeva koji se sastoje od makromolekula. Makromolekule formiraju sustav ponavljajućih jedinica čiji raspored može varirati, stvarajući različite konfiguracije i konformacije. Razlikujemo homopolimere i kopolimere. Homopolimeri su sastavljeni od jedne vrste ponavljajuće jedinice, dok kopolimeri sadrže dvije ili više različitih vrsta monomera. Proizvodnja polimera uključuje proces polimerizacije koji započinje od odgovarajućih monomera. Premda su polimeri uglavnom organskog porijekla, mogu sadržavati i anorganske elemente poput silicija, sumpora, fluora i klora. Polimeri se koriste u različitim područjima kao što su pakiranje, tekstil, medicina, građevinarstvo i automobilska industrija. Razlikujemo mnogo vrsta polimera koji se klasificiraju prema strukturi, izvoru, međumolekulskim silama i vrsti polimerizacije. Osnovna podjela polimera temelji se na njihovom podrijetlu, dijeleći ih na prirodne i sintetičke polimere, kao i na njihovim funkcionalnim svojstvima kao što su plastika, elastomeri, vlakna, premazi i adhezivi. Prirodni polimeri su prisutni u prirodi i čine osnovnu građu živih organizama, poput škroba, celuloze, kaučuka, pamuka i biopolimera. Sintetički polimeri se proizvode iz prirodnih sirovina uz dodatak različitih komponenata. [2]

2.2. BIORAZGRADIVI POLIMERI

Tradicionalna plastika proizvedena iz nafte nije biorazgradiva i otporna je na razgradnju mikroorganizmima što je potaknulo povećani interes za biorazgradivim polimerima, osobito zbog značajnog porasta cijena nafte u posljednjim godinama. Biorazgradivi polimeri mogu se klasificirati prema različitim kriterijima, uključujući kemijski sastav, izvor i metodu sinteze, način obrade, ekonomsku važnost i primjenu. Općenito se dijele na prirodne polimere, koji potječu iz prirodnih izvora i sintetičke polimere, proizvedene od naftnih derivata. [3] Proces biorazgradnje uključuje razgradnju materijala djelovanjem mikroorganizama. Prvi korak je fragmentacija polimera, nakon čega slijedi bioasimilacija pomoću mikroorganizama i na kraju mineralizacija. Na ovaj proces utječu brojni čimbenici, uključujući podrijetlo polimera, kemijsku strukturu, uvjete okoliša i vrstu mikroorganizama. Razumijevanje ovih čimbenika ključno je za optimizaciju upotrebe biorazgradivih polimera u različitim primjenama. [4]

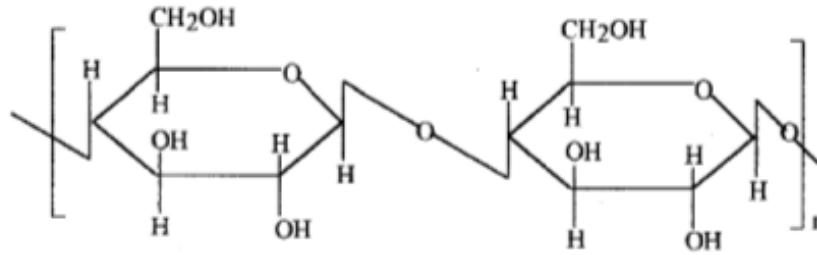
2.2.1. Celuloza

Celuloza je najčešći organski polimer i čini gotovo neiscrpan izvor materijala što je izuzetno važno zbog sve veće potražnje za ekološki prihvatljivim i biokompatibilnim proizvodima. Koristi se kao kemijska sirovina već oko 150 godina. Specifična struktura celuloze daje joj posebnu važnost. Za razliku od ugljikohidrata s niskom molarnom masom, svojstva i reakcije celuloze su određene međumolekularnim interakcijama, umrežavanjem, duljinom lanaca, raspodjelom duljina lanaca te raspodjelom funkcionalnih skupina na ponavljajućim jedinicama i duž polimernih lanaca. Celuloza se razlikuje od sintetičkih polimera zbog svoje polifunkcionalnosti, visoke krutosti lanaca i osjetljivosti na hidrolizu i oksidaciju acetalskih skupina koje čine njene lance, što može utjecati na njeno ponašanje i obradu. [5]

Čvrsta vlaknasta struktura, formirana vodikovim vezama, pridonosi karakteristikama celuloze kao što su visoka vlačna čvrstoća i otpornost na otapanje u većini otapala. U svim svojim oblicima, celuloza se pojavljuje kao visoko kristaliničan polimer s visokom molekularnom masom. Ona je netopljiva i netaljiva u većini otapala, osim u najagresivnijima poput N-metilmorfolin-N-oksida, koji razbijaju vodikove veze. Zbog tih karakteristika, celuloza se često prerađuje u derivate kako bi se olakšala njena obrada. [3]

Sastavljena je od glukočnih jedinica povezanih β -1,4-vezama, što omogućuje formiranje dugih, ravnih lanaca. Ti lanci se povezuju vodikovim vezama, stvarajući vlakna. Vrlo je otporna na izvlačenje, a duljina polimernog lanca varira ovisno o izvoru celuloze. Celuloza se nalazi u staničnoj stijenci biljaka. Tri hidroksilne skupine na atomima C2, C3 i C6 omogućuju stvaranje vodikovih veza unutar i između molekula, što dovodi do agregacije molekula u mikrovlakna koja imaju kristalne i amorfne regije. Mikrovlakna se dalje spajaju u fibrile koje čine celulozna vlakna. U staničnim stijenjkama biljaka koje sadrže lignocelulozu, celuloza je smještena unutar matriksa koji čine hemiceluloza, lignin i ostali ugljikohidratni polimeri. Heksametilceluloza, jedna od dviju vrsta celuloze korištenih u ovom eksperimentu ima sposobnost formiranja gela pri zagrijavanju i izvrsna svojstva stvaranja filma.

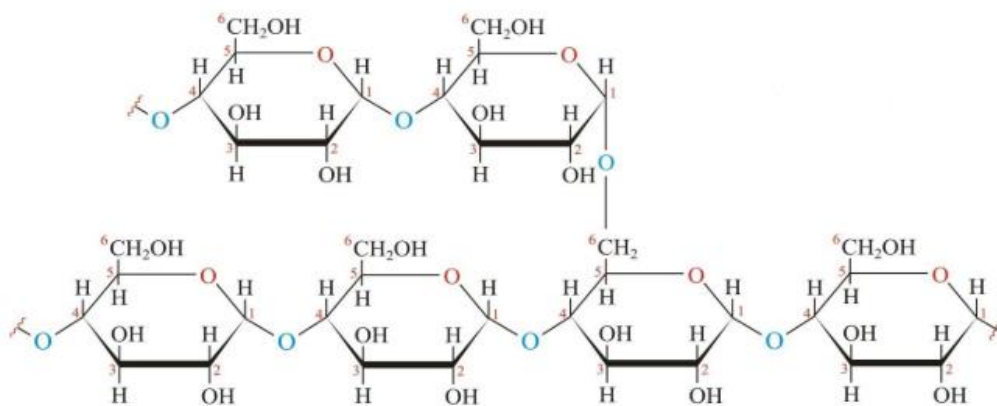
Struktura celuloze prikazana je na Slika 1. [6]



Slika 1. Kemijska struktura celuloze

2.2.2. Škrob

Škrob, važan polisaharid, smatra se drugim najvažnijim obnovljivim resursom nakon celuloze. Bijele je boje, bez okusa, te se može dobiti iz kukuruza, krumpira, kasave i pšenice. Često se pojavljuje u obliku granula različitog oblika i veličine, te ima različite fizikalno-kemijske i funkcionalne karakteristike. Škrob se sastoji od dva homopolimera, amiloze i amilopektina, koji se razlikuju po strukturi i načinu povezanosti molekula. Uz amilozu i amilopektin, većina žitarica također sadrži lipide i fosfolipide. Amiloza je molekula s linearnom strukturom, dok je amilopektin razgranat. Obično amilopektin čini 70-85 %, a amiloza 15-30 % škroba. Prisutnost amilopektina uglavnom je odgovorna za kristalnost granula. Relativna molekulska masa ovih molekula ovisi o vrsti škroba i može utjecati na krajnja svojstva biokompozita. Važno svojstvo škroba je njegova higroskopnost, što uzrokuje bubrenje u kontaktu s vodom zbog prodiranja tekućine u strukturu. Škrob se može koristiti za proizvodnju različitih tvari poput etanola, acetata i polilaktične kiseline (PLA). Da bi se prevladale njegove prirodne karakteristike, kao što su visoka topljivost u vodi, nisko talište i ograničena mehanička svojstva, može se modificirati u termoplastični škrob (TPS) uz dodatak plastifikatora. [1]



Slika 2. Kemijska struktura škroba

2.2.3. Termoplastični škrob

Čisti škrob ima određene nedostatke, poput visoke topljivosti u vodi, lomljivosti i slabih mehaničkih svojstava u usporedbi sa sintetičkim polimerima. Kako bi se poboljšala njegova svojstva, škrob se modificira raznim postupcima, uključujući plastifikaciju, miješanje i graft polimerizaciju. Termoplastični škrob (TPS) dobiva se dodatkom plastifikatora granulama škroba. Plastifikatori povećavaju fleksibilnost i mobilnost lanaca škroba smanjujući jačinu vodikovih veza unutar polimernog lanca.

Mogu biti raznih oblika, kao što su glicerol, urea i fruktoza. [1] U ovom radu kao plastifikator korišten je glicerol. Plastifikacija škroba poboljšava njegovu upotrebljivost u područjima vezanim uz polimere, budući da u prirodnom stanju ne posjeduje odgovarajuća svojstva. Modifikacijom škroba dolazi do transformacije njegove izvorne kristalne strukture u amorfnu, stvarajući termoplastični škrob visoke viskoznosti. Plastifikator povećava pokretljivost lanaca škroba, pri čemu amiloza i amilopektin, osnovne komponente škroba, igraju ključnu ulogu u formiranju vodikovih veza s plastifikatorom. Zahvaljujući linearnosti amiloze, te veze postaju jače. Tijekom procesa stvaranja TPS-a, škrob se podvrgava toplinskoj obradi koja uključuje staklasti prijelaz, kristalizaciju, taljenje i geliranje. Pri višim temperaturama, molekule amiloze i amilopektina pokazuju veću pokretljivost, pružajući polimeru elastična i savitljiva svojstva. Snižavanjem temperature ispod staklastog prijelaza, polimer postaje krutiji i lomljiviji.

Barijerna svojstva TPS filmova od ključne su važnosti za ambalažne proizvode. Propusnost vodene pare, kisika, svjetlosti i aroma važno je ispitati kako bi se odredile karakteristike ovih filmova. Sastav termoplastičnog škroba varira ovisno o vrsti škroba i dodanom plastifikatoru. Unatoč nekim nedostacima, kao što su slaba otpornost na vodu, mehanička svojstva i nisko talište, TPS ima niske troškove i biorazgradiv je, što ga čini atraktivnom zamjenom za plastiku. [7]



Slika 3. Granule termoplastičnog škroba

2.3. PLASTIFIKATORI

Plastifikatori su dodaci koji se koriste u polimerima kako bi poboljšali njihovu fleksibilnost i lakoću obrade. Ovi spojevi smanjuju krutost polimera postavljanjem između lanaca, čime se smanjuju međumolekularne sile i povećava udaljenost među njima. To rezultira savitljivijim materijalima koji se lakše obrađuju, što je važno za mnoge industrijske primjene. Plastifikatori se razvrstavaju prema kemijskoj strukturi i uporabi, a najčešći uključuju ftalate, dikarbonate, fosfate i estere masnih kiselina.

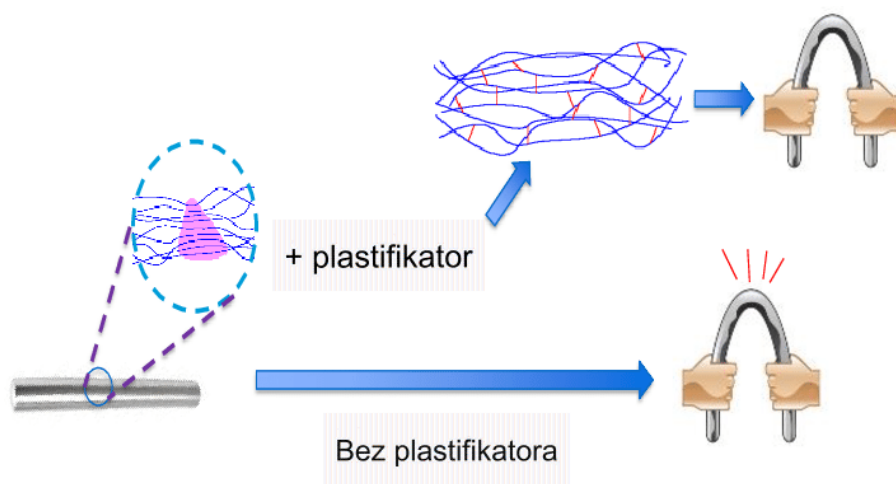
Ftalati se široko koriste u fleksibilnom PVC-u, dok dikarbonati omogućuju oblikovanje pri nižim temperaturama. Fosfati pružaju otpornost na plamen, a esteri masnih kiselina poboljšavaju fleksibilnost gume i vinila, čineći ih idealnim za razne proizvode.

Eutektička otapala, koja su smjese donora i akceptora vodikovih veza, sve su popularnija zbog ekološke prihvatljivosti i prilagodljivosti. Ona imaju nižu točku taljenja i djeluju kao učinkoviti plastifikatori za biopolimere.

Dodavanje plastifikatora znatno mijenja fizikalna i kemijska svojstva polimera, povećavajući njihovu fleksibilnost i duktilnost te smanjujući temperaturu staklastog prijelaza (T_g). To poboljšava obradu polimera pri nižim temperaturama, smanjujući tako potrošnju energije. Plastifikatori također smanjuju krhkost materijala i povećavaju otpornost na pucanje. Eutektička otapala imaju prednosti poput niske hlapljivosti, netoksičnosti i biorazgradivosti, što ih čini prikladnima za biopolimere poput termoplastičnog škroba (TPS).

Plastifikatori se koriste u raznim industrijama. U medicinskoj industriji, omogućuju izradu IV vrećica i fleksibilnih cijevi, dok se u automobilskoj industriji koriste za proizvodnju fleksibilnih crijeva i brtvi. U građevinarstvu poboljšavaju obradivost betona i žbuke, a u potrošačkim proizvodima povećavaju fleksibilnost potplata cipela i izolacije kabela. Konkretno, u TPS-celuloznim mješavinama, plastifikatori pomažu u prevladavanju problema kao što su visoka topljivost u vodi i niska mehanička čvrstoća, poboljšavajući fleksibilnost i obradu materijala.

Uvođenje plastifikatora u termoplastični škrob značajno poboljšava njegova termička i mehanička svojstva. Snižavanjem temperature staklastog prijelaza, plastifikatori omogućuju lakšu obradu pri nižim temperaturama, istovremeno povećavajući fleksibilnost i otpornost na pucanje. Poboljšana duktilnost i otpornost na lomljivost omogućuju širu primjenu ovih materijala u industrijskim i potrošačkim proizvodima. Korištenje eutektičkih otapala doprinosi održivosti u industriji plastifikacije. [8]



Slika 4. Učinkovitost plastifikatora u materijalu

2.4. EUTEKTIČKA OTAPALA

Eutektička otapala su specifični spojevi koji nastaju kombiniranjem određenih komponenti u točno definiranim omjerima i pri specifičnim temperaturama, što rezultira smjesom s najnižom mogućom točkom taljenja. Primjer takve smjese je kombinacija mentola i kamfora, koja se može integrirati u polimernu matricu poput termoplastičnog škroba (TPS) ili celuloze, gdje djeluje kao učinkovit plastifikator. Eutektička otapala značajno snižavaju temperaturu potrebnu za omekšavanje i oblikovanje polimernih materijala, poboljšavajući njihovu fleksibilnost i olakšavajući obradu. Osim toga, ova otapala mijenjaju reološka svojstva, poboljšavaju toplinsku stabilnost i povećavaju otpornost na vlagu. Njihova stabilnost i ekonomičnost, zahvaljujući jeftinim komponentama koje se jednostavno pripremaju, čine ih korisnima u raznim primjenama. Eksperimenti pokazuju da smjesa mentola i kamfora kao eutektičko otapalo u TPS/celuloza mješavinama značajno poboljšava reološka i termomehanička svojstva, povećava fleksibilnost te unapređuje proces obrade. [9]

2.4.1. Kamfor

Kamfor, $C_{10}H_{16}O$, je bijeli, voštani, aromatični kristalni spoj koji se prirodno nalazi u drvetu kamforovca (*Cinnamomum camphora*) te u nekim drugim biljkama. Kamfor ima karakterističan, intenzivan miris i često se koristi u medicini, kozmetici, kao i u industrijskim aplikacijama. Kamfor djeluje kao plastifikator poboljšavajući fleksibilnost i obradivost

polimernih materijala poput termoplastičnog škroba (TPS) i celuloze. Njegova sposobnost snižavanja temperature taljenja polimera omogućuje lakšu obradu i oblikovanje materijala. Kamfor također doprinosi reološkim svojstvima smjese, povećavajući njezinu elastičnost i smanjujući krhkost. Time se omogućuje bolja prilagodba i stabilnost materijala u različitim uvjetima, što je ključno za široku primjenu u industriji. [10]



Slika 5. Kamfor

2.4.2. Mentol

Mentol, $C_{10}H_{20}O$, je organski spoj iz skupine monoterpena, poznat po prisutnosti u eteričnim uljima biljaka roda *Mentha*. Ova čvrsta, bijela kristalna tvar ima snažan, osvježavajući miris i okus. Kao plastifikator, mentol djeluje interakcijom s polimernim lancima, smanjujući međumolekularne sile i povećavajući fleksibilnost polimera. U mješavinama poput TPS/celuloze, mentol snižava točku taljenja i poboljšava obradivost materijala, omogućujući lakše procesiranje pri nižim temperaturama, čime se smanjuje potrošnja energije i povećava učinkovitost proizvodnje.

Mentol također poboljšava reološka svojstva smjese, čineći je elastičnijom i otpornijom na pucanje, što je ključno za primjene koje zahtijevaju fleksibilne i izdržljive materijale. [11]



Slika 6. Mentol kristal

Kombinacija kamfora i mentola kao eutektičkog otapala u TPS/celuloza mješavinama pokazuje se kao učinkovita metoda za poboljšanje svojstava ovih materijala. Sinergijski učinak ovih komponenti rezultira nižom točkom taljenja, većom fleksibilnošću, boljom obradivošću te poboljšanim reološkim i termomehaničkim svojstvima. Njihova stabilnost, jednostavnost pripreme i ekonomičnost čine ih idealnim izborom za različite industrijske primjene, potičući razvoj naprednih polimernih materijala.

2.5. METODE KARAKTERIZACIJE

2.5.1. Kontaktni kut

Mjerenje slobodne površinske energije materijala ključno je za razumijevanje njegovih interakcija s okolinom i procjenu mehaničkih svojstava. Ovaj proces obuhvaća pripremu uzorka, mjerenje kontaktnog kuta kapljice tekućine na površini uzorka i proračun slobodne površinske energije.

Prvo, uzorak materijala mora biti čist i gladak kako bi se izbjegla kontaminacija koja bi mogla utjecati na rezultate. Kontaktni kut je mjeren na pločicama TPS mješavina s kapljicama tekućine poznatih vrijednosti disperzijske i polarne komponente. Matematički modeli koji omogućavaju proračun slobodne površinske energije, temelje se na Youngovoj jednadžbi:

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

gdje γ_s predstavlja površinsku energiju čvrste tvari, γ_{sl} međufaznu napetost između kapljevine i krutine, γ_l površinsku napetost kapljevine, a θ kontaktni kut između kapljevine i krutine.

Za izračunavanje slobodne površinske energije koriste se empirijski modeli poput Owens-

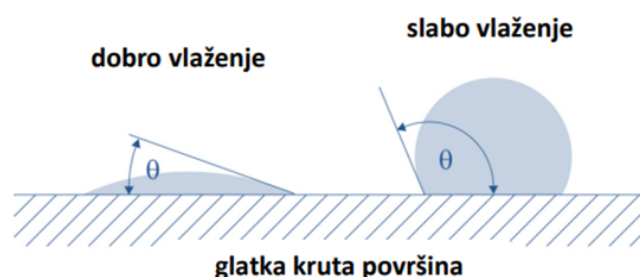
Wendt, van Oss-Good ili Zismanove metode. Ovi modeli proračuna slobodne površinske energije obično zahtijevaju korištenje dvije različite testne tekućine s poznatim vrijednostima napetosti površine i njene disperzijske i polarne komponenta. [15]

Kontaktni kut se geometrijski može definirati kao kut koji formira kapljevina na granici triju faza, gdje se sijeku plin, kapljevina i krutina.

Niži kontaktni kut ukazuje na bolje vlaženje površine, dok viši kontaktni kut sugerira slabo vlaženje i sposobnost da površina odbija kapljevinu.

Jedna od najčešće korištenih metoda za karakterizaciju vlaženja površine je goniometrija s položenom kapljicom. Ova tehnika određuje kontaktni kut na osnovu oblika kapljice i može se primijeniti na raznovrsne materijale, uključujući biološke površine, polimere, metale, keramiku i minerale. Iako se metoda čini jednostavnom, za pouzdane rezultate potrebno je minimalizirati slučajne i sustavne pogreške. [16]

Kontaktni kut služi kao kvantitativna mjera za procjenu vlaženja čvrste površine tekućinom. Manji kontaktni kut pokazuje bolje vlaženje, dok veći kontaktni kut sugerira slabije vlaženje. Teorija kontaktnog kuta temelji se na fizikalnoj teoriji adsorpcije adhezije, koja uključuje sekundarne veze. Ova teorija opisuje kako molekule tekućine privlače molekule na čvrstoj površini, stvarajući adhezijske sile koje utječu na kontaktni kut i sposobnost vlaženja površine.



Slika 7. Vlaženje površine

Prednosti ove metode uključuju njezinu jednostavnost i potrebu za malom količinom uzorka za mjerenje. Ipak, nedostaci obuhvaćaju veću mogućnost kontaminacije podloge ili tekućine, kao i varijabilnost rezultata koja može ovisiti o osobi koja provodi mjerenje.

Na slici 7 je prikazana kapljica vode na površini TPS pločice koja se širi po čvrstoj površini i zatvara kontaktni kut manji od 90° . Takve površine se smatraju hidrofilnim jer se kap širi i povećava površinu kontakta. Kada je kontaktni kut veći od 90° , vlaženje je nepovoljno jer se kap zadržava na malom dijelu površine, što ukazuje na hidrofobnost.

Pri kontaktnom kutu od 0° dolazi do potpunog razlijevanja kapljice na površini, dok kontakti kut od 180° predstavlja situaciju minimalnog kontakta između kapljice i površine. Ova dva slučaja su teoretska jer su u stvarnosti neostvariva zbog ograničenog volumena kapljice i utjecaja gravitacije. [17]

2.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

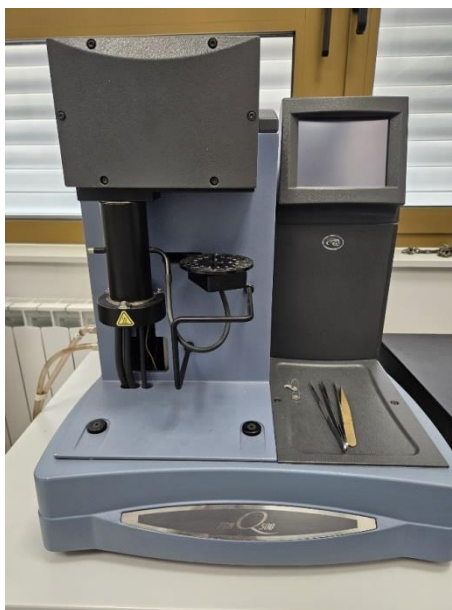
Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda termičke analize koja se provodi postupnim zagrijavanjem materijala kroz širok raspon temperatura kako bi se pratila promjena mase materijala u odnosu na temperaturu. Ova tehnika može otkriti fizičke ili kemijske promjene u materijalu, uključujući apsorpciju ili oslobađanje toplinske energije, a promjene se mogu zabilježiti kao povećanje ili smanjenje mase, kao i promjene u termomehaničkoj ili električnoj vodljivosti. Takve promjene su specifične za ispitivani materijal i omogućuju njegovo detaljno karakteriziranje. Na temelju temperature pri kojoj se te promjene događaju i količine oslobođene ili apsorbirane toplinske energije, moguće je identificirati prisutne spojeve u uzorku.

Termin "termička analiza" obuhvaća različite tehnike koje bilježe određene fizičke parametre sustava ovisno o temperaturi. Među te tehnike ubrajaju se termogravimetrijska analiza, diferencijalna termička analiza, derivativna termogravimetrijska analiza i termometrijske titracije. Svaka od ovih metoda pruža specifične informacije o materijalu, omogućujući dubinsku analizu njegovih svojstava.

U termogravimetrijskoj analizi (TGA), uzorak se važe dok se zagrijava unaprijed određenom brzinom. Težina uzorka bilježi se kao funkcija vremena ili temperature. Postoje tri glavne vrste termogravimetrijske analize:

- Izotermna ili statička termogravimetrija: Uzorak se zagrijava na konstantnoj temperaturi dok se masa bilježi u funkciji vremena.
- Kvazistatička termogravimetrija: Uzorak se zagrijava do postizanja konstantne težine na svakom koraku unutar niza rastućih temperatura.
- Dinamička termogravimetrija: Uzorak se zagrijava konstantnom brzinom. Zahvaljujući razvoju automatskih instrumenata za bilježenje od 1923. godine, većina istraživanja danas se provodi ovom tehnikom. [12]

TGA ne može detektirati fazne prijelaze, polimorfne transformacije ili reakcije u kojima masa ostaje nepromijenjena. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) ili Diferencijalna termalna analiza (DTA) često se koriste u kombinaciji s TGA analizom kako bi pomogli razlučiti DSC graf, pružajući informacije o fizičkim promjenama, od kemijskih promjena. Ova kombinacija metoda omogućuje bolje razumijevanje promjena u materijalu tijekom zagrijavanja ili hlađenja. [13] Na slici 8 prikazan je uređaj za TGA analizu.



Slika 8. Termogravimetar TA Instruments Q500

2.5.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika koja mjeri protok topline u materijalu i iz njega tijekom kontroliranog zagrijavanja ili hlađenja. Ova metoda je korisna za analizu faznih promjena i termodinamičkih svojstava materijala. DSC uređaj sastoji se od dva kalorimetra smještena unutar bloka peći, čime se minimiziraju toplinski gubici i omogućuju mjerenja u temperaturno-linearnom ili temperaturno-moduliranom režimu. Kalorimetar za uzorke sadrži aluminijsku posudicu s temperaturnim senzorom ispod, dok referentni kalorimetar ima identičnu posudicu, ali bez uzorka.

Pomoću DSC analize moguće je pratiti ključne temperaturne točke kao što su staklasti prijelaz, kristalizacija i taljenje. Također, može se procijeniti termička i oksidativna stabilnost materijala, analizirati fazne ravnoteže, reakcije otvrdnjavanja te kompatibilnost polimernih mješavina. Ova metoda je korisna za ispitivanje polimera, metala, anorganskih i keramičkih materijala. Potrebne su samo miligramske količine uzorka, što čini DSC praktičnim i ekonomičnim alatom, posebno kada je uzorak rijedak ili ograničen. [14]

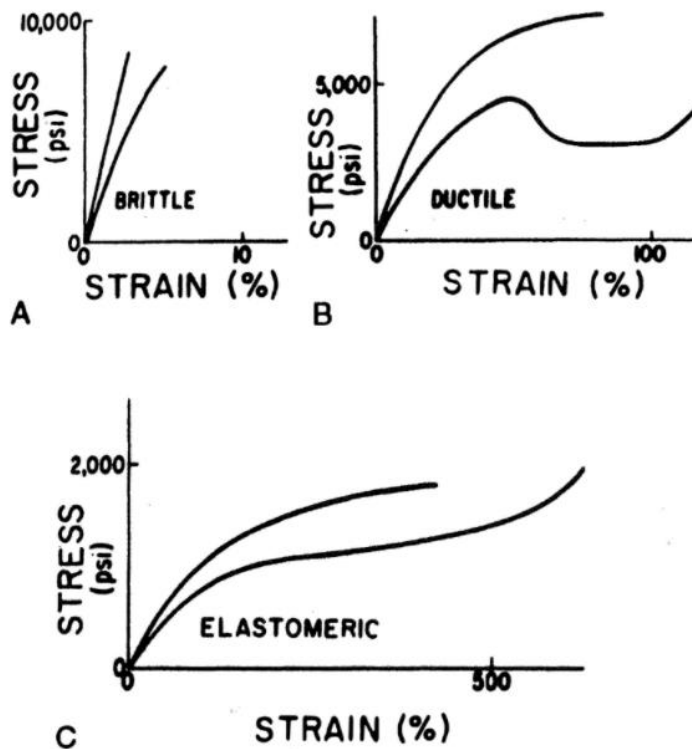
Na slici 9 prikazan je uređaj za DSC analizu.



Slika 9. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo 385e

2.5.4. Mehanička svojstva

Većina plastičnih materijala se koristi zbog svojih povoljnih mehaničkih svojstava i ekonomske isplativosti. Stoga su mehanička svojstva ključna među svim fizičkim i kemijskim karakteristikama visokomolekularnih polimera za većinu njihovih primjena. Svako tko radi s ovim materijalima treba imati barem osnovno razumijevanje njihovog mehaničkog ponašanja i kako to ponašanje može varirati s različitim strukturnim čimbenicima unutar polimera. Polimerni materijali mogu varirati od tekućih i mekih guma do vrlo tvrdih i krutih materijala. U testu napreznja i deformacije obično se mjeri akumulacija sile ili napreznja dok se uzorak deformira pri konstantnoj brzini. Međutim, postoje i modifikacije ovih testova koje mjere deformaciju uzorka dok se sila primjenjuje konstantnom brzinom, što je postalo uobičajeno s razvojem komercijalno dostupnih strojeva za testiranje pod opterećenjem. Testovi napreznja i deformacije tradicionalno su bili najpopularniji i široko korišteni među svim mehaničkim testovima. Ovi testovi su standardizirani prema ASTM standardima kao što su D638 i D882. Međutim, interpretacija rezultata može biti zahtjevna zbog nehomogenog ponašanja napreznja, što može varirati ovisno o materijalu.

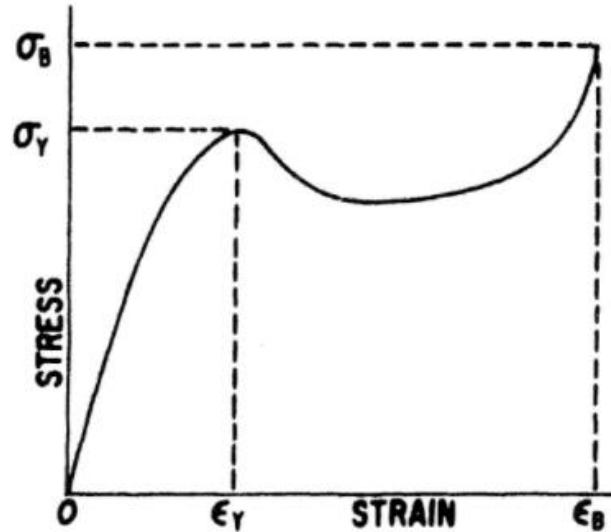


Slika 10. Graf naprezanje-deformacija

Slika 10 ilustrira različita ponašanja naprezanja i deformacije polimera mjerena pri konstantnoj stopi deformacije. Prvi graf (A) opisuje karakteristike tvrdih, lomljivih materijala. Drugi graf (B) prikazuje tipično ponašanje tvrdih, duktilnih polimera. Gornja krivulja na grafikonu duktilnih polimera predstavlja materijal koji se jednolično rasteže, dok donja krivulja ukazuje na materijal s točkom popuštanja, karakteristično za materijale koji se hladno deformiraju s lokalnim sužavanjem presjeka. Krivulje na trećem grafu (C) su tipične za elastične materijale. Slika 11 služi za pojašnjavanje terminologije koja se koristi u testiranju naprezanja i deformacije. Nagib početnog ravnog dijela krivulje predstavlja elastični modul materijala. U testu rastezanja, ovaj modul je poznat kao Youngov modul:

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (2)$$

gdje σ predstavlja naprezanje, a ε deformaciju.



Slika 11. Naprezanje/deformacija

Maksimum na krivulji označava naprezanje pri granici tečenja σ_y , dok ϵ_y označava produženje pri granici tečenja. Kraj krivulje označava otkazivanje materijala, koje se karakterizira čvrstoćom na rastezanje σ_B i maksimalnom deformacijom do loma ϵ_B . Ove vrijednosti se deriviraju iz krivulje naprezanja i deformacije, dok se stvarni eksperimentalni podaci obično prikazuju kao krivulje opterećenja-deformacije. Stoga, eksperimentalne krivulje zahtijevaju transformaciju mjerne skale kako bi se dobile željene krivulje naprezanja i deformacije, što se postiže korištenjem navedenih definicija. Za ispitivanja rastezanja:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

naprezanje σ , se izračunava kao omjer sile (F) i presjeka preko kojeg se primjenjuje sila (A).

Deformacija se definira kao:

$$\epsilon = \frac{L-L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4)$$

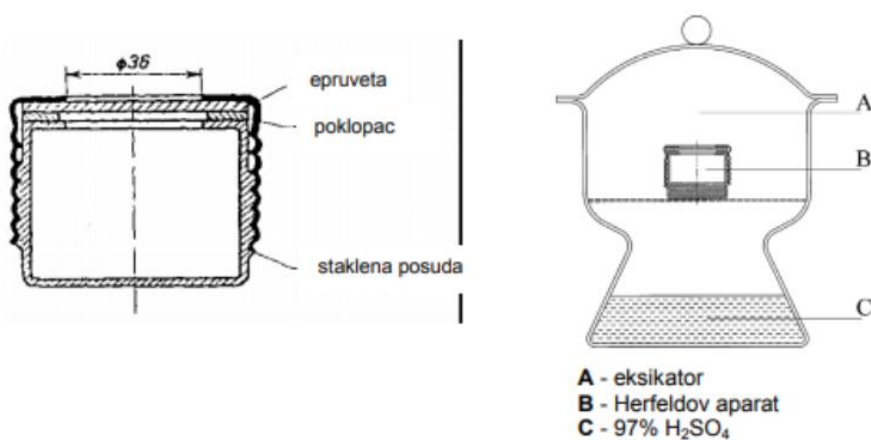
gdje je L_0 originalna duljina uzorka, a L duljina nakon istezanja. [19]

2.5.4. Propusnost vodene pare

Propusnost vodene pare je ključno svojstvo materijala koje određuje barijerna svojstva materijala. Nepovoljni utjecaji na zdravstvenu ispravnost proizvoda proizlaze iz djelovanja plinova, svjetla i vode te mogu rezultirati kraćim vijekom trajanja proizvoda. Kod utjecaja vode ispituje se propusnost vodene pare (PVP) i vlage. Vodena para može dovesti do stvaranja mikroorganizama i promjene teksture zapakiranog proizvoda te utjecati na kvalitetu zapakiranog sadržaja. Ovo svojstvo ima značajan utjecaj na različite industrije, poput tekstilne industrije i proizvodnje zaštitne odjeće. U kontekstu istraživanja mješavine TPS (termoplastični škrob) i celuloze, propusnost vodene pare igra ključnu ulogu u definiranju funkcionalnih svojstava ovih materijala.

Za kvantitativno mjerenje propusnosti vodene pare često se koristi Herfeldov aparat. Ovaj aparat omogućava precizno mjerenje količine vode koja prolazi kroz uzorak materijala tijekom određenog perioda. Postupak uključuje postavljanje uzorka na poklopac staklene posude s kružnim otvorom, koji je zatvoren kako bi se osigurali uvjeti konstantne vlažnosti u eksikatoru s 97 % sumporne kiseline. Mjerenje počinje vaganjem mase aparata s uzorkom i vodom na početku ispitivanja te nakon određenih vremenskih intervala, obično nakon 24 i 48 sati. Razlika u masi omogućava izračun količine vode koja je prošla kroz uzorak, što direktno pokazuje propusnost vodene pare materijala.

Razumijevanje propusnosti vodene pare za mješavinu TPS/celuloza pruža važne uvide u njihovu sposobnost regulacije vlage, održavanje udobnosti i funkcionalnosti u različitim okruženjima. Na primjer, u tekstilnoj industriji, propusnost vodene pare može biti ključna za stvaranje funkcionalne odjeće koja omogućava učinkovito upravljanje vlagom i održava udobnost korisnika.



Slika 12. Aparatura za određivanje propusnosti vodene pare po Herfeldu [20]

Analiza propusnosti vodene pare TPS/celuloza mješavina pruža dublje razumijevanje njihovih svojstava i mogućnosti primjene, kao ambalažnog materijala, što je od velike važnosti za razvoj novih materijala koji zadovoljavaju specifične zahtjeve suvremenih industrijskih i potrošačkih primjena u području kemije i materijala. [18]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

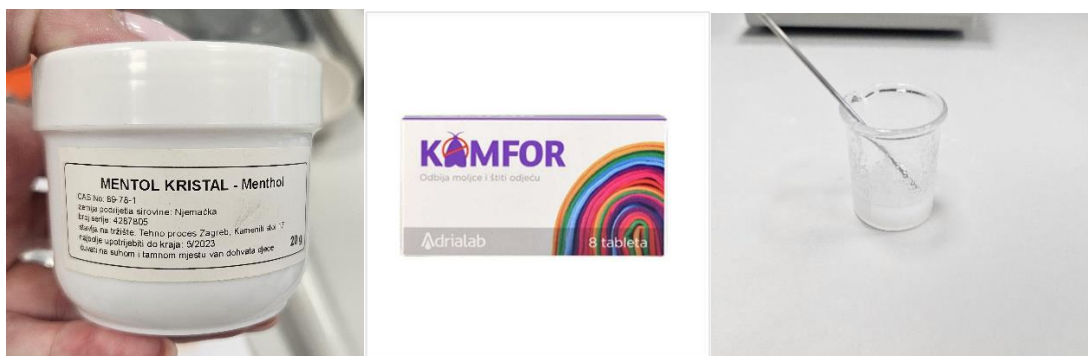
Za pripravu TPS filmova korišten je škrob ekstrahiran iz kukuruza. Kao plastifikatori korišteni su voda i glicerol uz dodatak limunske kiseline, niskotemperaturna eutektička otapala mentol:kamfor.

- Kukuruzni škrob - Denes Natura - 1141, Mađarska (masti 0 g, ugljikohidrati 86 g, bjelančevine 0,5 g)
- deionizirana voda
- glicerol - redestilirani p.a., proizvođač Gram mol, Hrvatska
- limunska kiselina, Tehno proces, Zagreb, Hrvatska
- mentol, Tehno proces, Zagreb, Hrvatska
- kamfor, Adrialab d.o.o., Rijeka, Hrvatska

3.2. Priprava filmova lijevanjem iz otopine

TPS i TPS/AP, TPS/HMC i TPS/MC mješavine pripravljene su postupkom želiranja s vodom uz dodatak određene količine glicerola kao plastifikatora u prisutnosti limunske kiseline, te uz dodatak određene količine pripremljenih niskotemperaturnih eutektičkih otapala kao plastifikatora. Komponente i sastav kompozicija za pripravu TPS polimera i mješavina s različitim plastifikatorima metodom lijevanja iz otopine s vodom i glicerolom kao plastifikatorima dan je u tablici 1. a s niskotemperaturnim eutektičkim otapalima kao plastifikatorima u tablici 2.

Eutektička otapala pripravljena su prema proračunatim molarnim odnosima 1 : 2, miješanjem mentola i kamfora pri sobnoj temperaturi do pojave bistre tekućine, slika 13.



Slika 13. Priprema niskotemperaturnog eutektičkog otapala mentol : kamfor

Tablica 1. Oznake uzoraka, komponente i sastav kompozicija za pripravu TPS-a metodom lijevanja iz otopine s vodom i glicerolom kao plastifikatorima

UZORAK	Plastifikator	SASTAV
AG	voda glicerol (6 % octena kiselina)	škrob voda limunska kiselina 15% glicerol
AG/AP	voda glicerol (6 % limunska kiselina)	škrob voda aru prah 10% limunske kiselina 15% glicerol
AG/HMC10	voda glicerol (6 % limunska kiselina)	škrob voda hidroksimetil celuloza (HMC) 10 % limunska kiselina 15% glicerol
AG/HMC15	voda glicerol (6 % limunska kiselina)	škrob voda hidroksimetil celuloza (HMC) 15 % limunska kiselina 15% glicerol
AG/HMC20	voda glicerol (6 % limunska kiselina)	škrob voda hidroksimetil celuloza (HMC) 20 % limunska kiselina 15% glicerol
AG/MC10	voda glicerol (6 % limunska kiselina)	škrob voda mikro celuloza (MC) 10 % limunska kiselina 15% glicerol
AG/MC15	voda glicerol (6 % limunska kiselina)	škrob voda mikro celuloza (MC) 15 % limunska kiselina 15% glicerol
AG/MC20	voda glicerol (6 % limunska kiselina)	škrob voda mikro celuloza (MC) 20 % limunska kiselina 15% glicerol

Tablica 2. Oznake uzoraka, komponente i sastav kompozicija za pripremu TPS-a s niskotemperaturnim eutektičkim otapalima dobivenim metodom lijevanja iz otopine

UZORAK	Plastifikator	SASTAV
AG eutekt	voda glicerol (6 % octena kiselina) mentol : kamfor 1 : 2	škrob voda limunska kiselina 15% glicerol mentol : kamfor
AG/HMC10 eutekt	voda glicerol (6 % limunska kiselina) mentol : kamfor 1 : 2	škrob voda hidroksimetil celuloza (HMC) 10 % limunska kiselina 15% glicerol mentol : kamfor
AG/HMC15 eutekt	voda glicerol (6 % limunska kiselina) mentol : kamfor 1 : 2	škrob voda hidroksimetil celuloza (HMC) 15 % limunska kiselina 15% glicerol mentol : kamfor
AG/HMC20 eutekt	voda glicerol (6 % limunska kiselina) mentol : kamfor 1 : 2	škrob voda hidroksimetil celuloza (HMC) 20 % limunska kiselina 15% glicerol mentol : kamfor
AG/MC20 eutekt	voda glicerol (6 % limunska kiselina) mentol : kamfor 1 : 2	škrob voda mikro celuloza (MC) 20 % limunska kiselina 15% glicerol mentol : kamfor

Određena količina škroba, vode, glicerola / eutektičkih otapala, uz dodatak 6%-tne limunske kiseline stavljene su u metalnu posudu za miješanje. Najprije su škrob i voda zamiješani na miješalici desetak minuta, a zatim je dodana limunska kiselina i glicerol. Nakon toga, temperatura je povišena na 125°C narednih desetak minuta, a zatim na 160°C uz kontinuirano intenzivno miješanje do nastanka kompaktne smjese, slika 14. Filmovi su dobiveni lijevanjem tako pripremljenih kompozicija TPS-a.



Slika 14. Priprema TPS-a

Dobivena smjesa nanescna je na plastičnu podlogu i sušena na zraku (7 dana) a zatim na 60°C u sušioniku, slika 15. Ukupno je pripremljeno 13 smjesa: pet osnovnih smjesa, tri smjese s mikrocelulozom, četiri smjese s eutekličkim otapalom (bez smjese s aru prahom) i jedna smjesa s eutekličkim otapalom i mikrocelulozom.

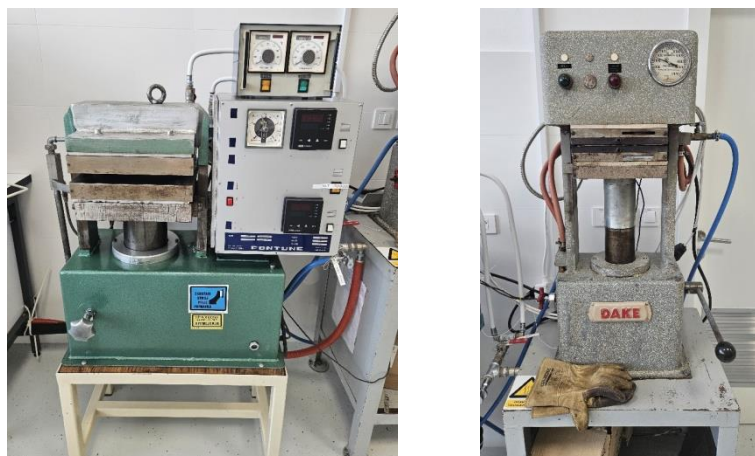
Nakon sušenja, filmovi su narezani na sitne komadiće, slika 16, i prešani na hidrauličkoj preši *Fontune Holland* na temperaturi 145°C ili 160°C (predgrijavanjem materijala 3 min, te prešanjem 7 minuta) pri tlaku od 18 bara. Nakon hlađenja vodom do temperature kalupa 60°C dobivene su pločice dimenzija 100 x 100 mm i debljine 1 mm, koje su korištene za daljnju karakterizaciju.



Slika 15. TPS film nakon sušenja



Slika 16. TPS film narezan i pripremljen za prešanje



Slika 17. Hidraulička preša Fortune i Dake

3.3. Termogravimetrijska analiza TGA

Toplinska stabilnost TPS polimera dobivenih lijevanjem istražena je primjenom termogravimetrijske analize. Mjerenja su provedena neizotermnom metodom na uređaju *TA Instruments Q500*, u temperaturnom području od 25 do 900°C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min, u inertnoj atmosferi N₂ (60 cm³/min) u Pt lončiću. Masa uzorka iznosila je ~10 mg. TGA analiza provedena je praćenjem promjena u masi uzorka tijekom kontroliranog zagrijavanja, omogućujući detaljnu karakterizaciju termičke stabilnosti i sastava materijala.

3.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC

Toplinska svojstva TPS polimera dobivenih lijevanjem određena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Mjerenja su provedena na uređaju *Mettler Toledo DSC 823e*. Ispitivanja su provedena neizotermnom metodom, u inertnoj struji N_2 , $60 \text{ cm}^3/\text{min}$, uz hlađenje hladnjakom (Intracooler), u dva ciklusa zagrijavanje – hlađenje u temperaturnom području -85 do 180°C pri brzini $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na uzorcima mase $\sim 10 \text{ mg}$. Uzorci su stavljani u aluminijske posudice s probušenim poklopcem i zatvoreni pomoću preše. Prvi ciklus proveden je kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreve uzorka i oslobodila prisutna voda. Iz termograma dobivenih u 2. ciklusu zagrijavanja određene su vrijednosti staklišta, T_g .

3.5. Određivanje mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva TPS polimera dobivenih lijevanjem ispitana su na uređaju za mehanička ispitivanja *Zwick1445*. Za mehanička ispitivanja je iz prešanih pločica izrezano 6 trakica dimenzija $10 \times 100 \text{ mm}$ pomoću skalpela. Izmjerene su debljine i širine dobivenih ispitnih tijela pomoću mikrometra, Slika 18.



Slika 18. Priprema ispitnih tijela za određivanje mehaničkih svojstava

Mjerenja su provedena pri brzini $50 \text{ mm}/\text{min}$ i razmaku čeljusti 50 mm na po 5 epruveta, kako bi se dobilo dovoljno podataka za statističku analizu. Prije mjerenja u program su uneseni potrebni podatci: naziv i vrsta materijala, dimenzije ispitnog tijela, temperatura i vlažnost zraka, te uvjeti mjerenja, brzina ispitivanja i razmak čeljusti.

Kao rezultat prikazane su prosječno dobivene vrijednosti mjerenja. Karakteristične vrijednosti, dobivene ovim testom su: rastezni modul ($E(\text{MPa})$), granica razvlačenja ($\sigma_y(\text{MPa})$), prekidna

čvrstoća (σ_R (MPa)) i prekidno istezanje (ε_R (%)) te rad do loma (W (Nm)).

3.6. Određivanje propusnosti vodene pare

Za određivanje propusnosti vodene pare iz pločice TPS uzorka, izrezana su dva kruga korištenjem predloška kruga odgovarajućih dimenzija. Izrezani krugovi su potom pažljivo spremljeni kako bi se spriječilo njihovo oštećenje prije samog ispitivanja, Slika 19.

Mjerenja se provode pomoću Herfeldovom aparature. Propusnost vodene pare se definira kao masa vodene pare (u gramima) koja prođe kroz materijal po četvornom metru tijekom 24 sata, po milimetru debljine pod određenim uvjetima temperature i vlažnosti. Propusnost vodene pare se određuje prema izrazu:

$$PVP = m_0 - \left(\frac{m_2 + m_3}{2} \right) \quad (5)$$

gdje je m_0 masa aparata s vodom i epruvetom na početku, m_2 masa aparata s vodom i epruvetom nakon 24 sata, a m_3 je masa aparata s vodom i epruvetom nakon 48 sati. Kada se PVP proračuna na površinu uzorka rezultat se dobije u $\text{g cm}^{-2} \text{ dan}^{-1}$.

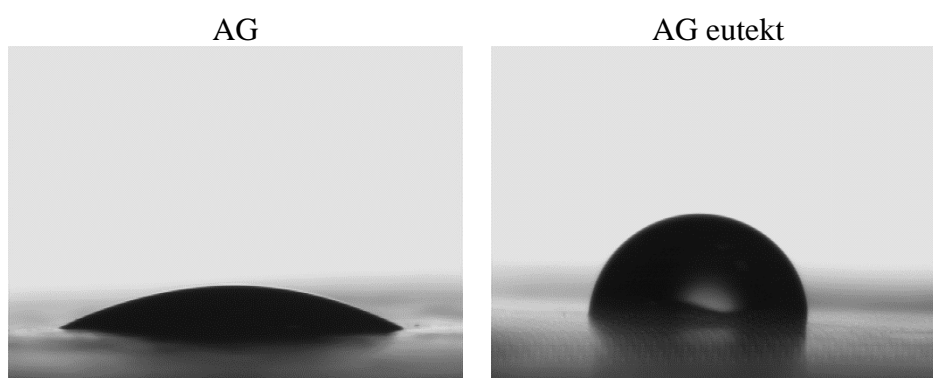


Slika 19. Priprema uzoraka za ispitivanje propusnosti vodene pare

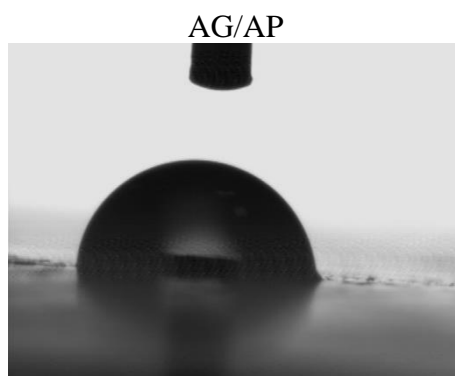
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.3. Kontaktni kut

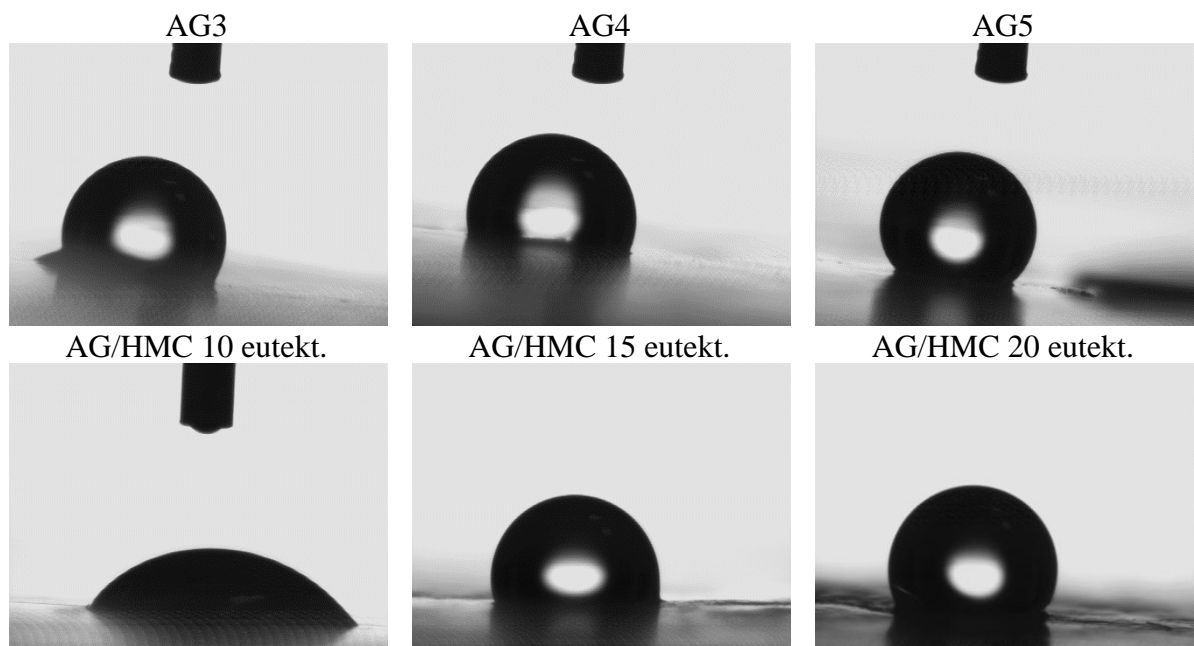
Mjerenje kontaktnog kuta s vodom provedeno je kako bi se ocijenila hidrofilnost i hidrofobnost površina TPS mješavina. Mjerenje je izvedeno pomoću goniometra pri čemu je kao kapljevina korištena voda. Na slikama 20 do 23 dan je prikaz kapljica vode na pločicama TPS mješavina a vrijednosti kontaktnih kutova dane su u tablici 3.



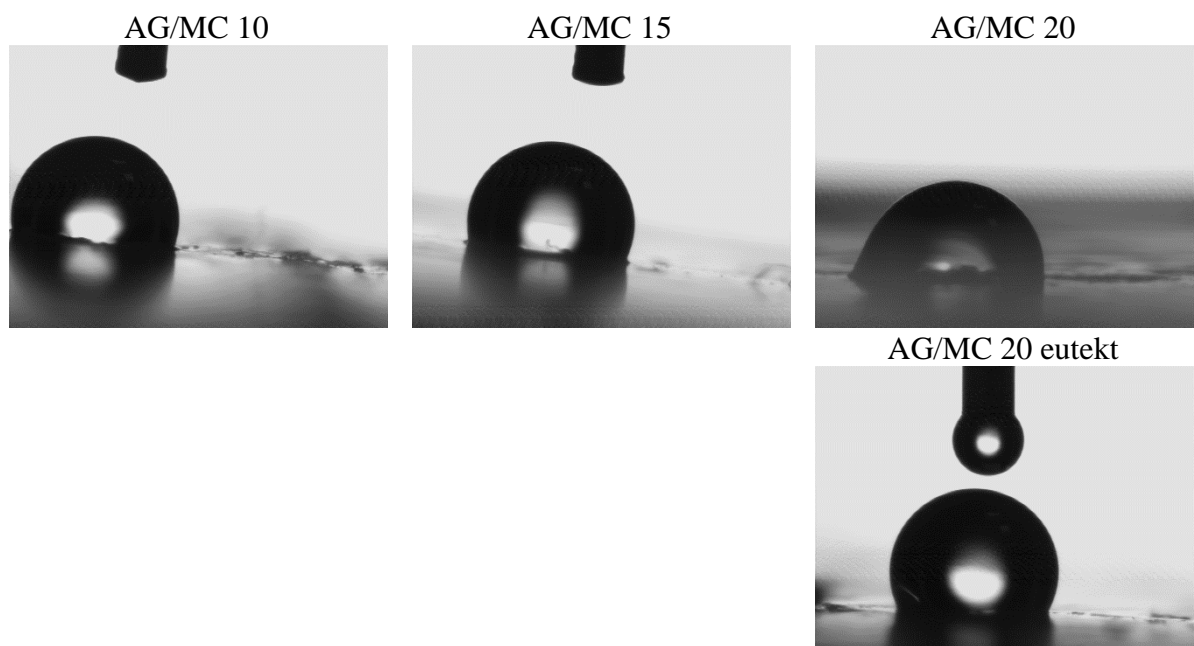
Slika 20. Prikaz kapljice vode na površini TPS mješavine bez, AG i s eutektičkim otapalom AG eutekt



Slika 21. Prikaz kapljice vode na površini TPS mješavine s 10% aru praha, AG/AP bez eutektičkog otapala



Slika 22. Prikaz kapljice vode na površini TPS mješavina s različitim udjelom celuloze HMC, bez, AG/HMC i s eutektičkim otapalom AG/HMC eutekt



Slika 23. Prikaz kapljice vode na površini TPS mješavina s različitim udjelom celuloze MC, bez, i mješavine s 20% MC s eutektičkim otapalom AG/MC 20 eutekt

Tablica 3. Vrijednosti kontaktnog kuta TPS/celuloza filmova s vodom

Oznaka uzorka	Kontaktни kut θ / °
AG	$27,6 \pm 2,9$
AG/AP	$82,8 \pm 2,8$
AG/HMC10	$103,6 \pm 1,9$
AG/HMC15	$103,5 \pm 1,6$
AG/HMC20	$114,8 \pm 5,6$
AG/MC10	$111,0 \pm 4,6$
AG/MC15	$102,7 \pm 2,3$
AG/MC20	-
AG eutekt	$98,5 \pm 2,3$
AG/HMC10 eutekt	$48,4 \pm 1,1$
AG/HMC15 eutekt	$111,6 \pm 4,5$
AG/HMC20 eutekt	$115,9 \pm 7,8$
AG/MC20 eutekt	$104,6 \pm 2,5$

Dobiveni rezultati kontaktnog kuta s vodom na pločici uzorka AG, kao ishodne kompozicije TPS-a bez dodatka celuloze dobivena je niska vrijednost kontaktnog kuta, $\theta = 27,6^\circ$, što ukazuje na visoku hidrofilnost površine.

Dodatkom aru praha, AG/AP aru prah kontaktni kut znatno povećava, $\theta = 82,8^\circ$, što ukazuje na porast hidrofobnosti površine ovog uzorka, odnosno sniženje hidrofilnosti.

Dodatkom heksametil celuloze (HMC), vidljivo je da s porastom udjela HMC znatno raste vrijednost kontaktnog kuta s vodom, AG/HMC10, $\theta = 103,6^\circ$, AG/HMC15, $\theta = 103,5^\circ$, i AG/HMC20, $\theta = 114,8^\circ$, što ukazuje na izraziti porast hidrofobnosti TPS-a.

Dodatak 10 i 15% mikro celuloze (MC) u TPS, AG/MC10, $\theta = 111,0^\circ$, i AG/MC15, $\theta = 102,7^\circ$, također znatno povećava hidrofobnost površine TPS-a.

Iz rezultata je nadalje vidljivo da dodatak eutektičkog otapala, metanol:kamfor, kao plastifikatora, rezultira znatnim promjenama površinskih svojstava. U TPS-u AG, doprinosi znatnom porastu hidrofobnosti, $\theta = 98,5^\circ$, u odnosu na ishodni AG uzorak.

Dodatak, eutektičnog otapala u mješavinu TPS-a s 10% HMC celuloze, vidljivo je znatno sniženje kontaktnog kuta, $\theta = 48,4^\circ$, što ukazuje na porast hidrofilnosti površine. Kod

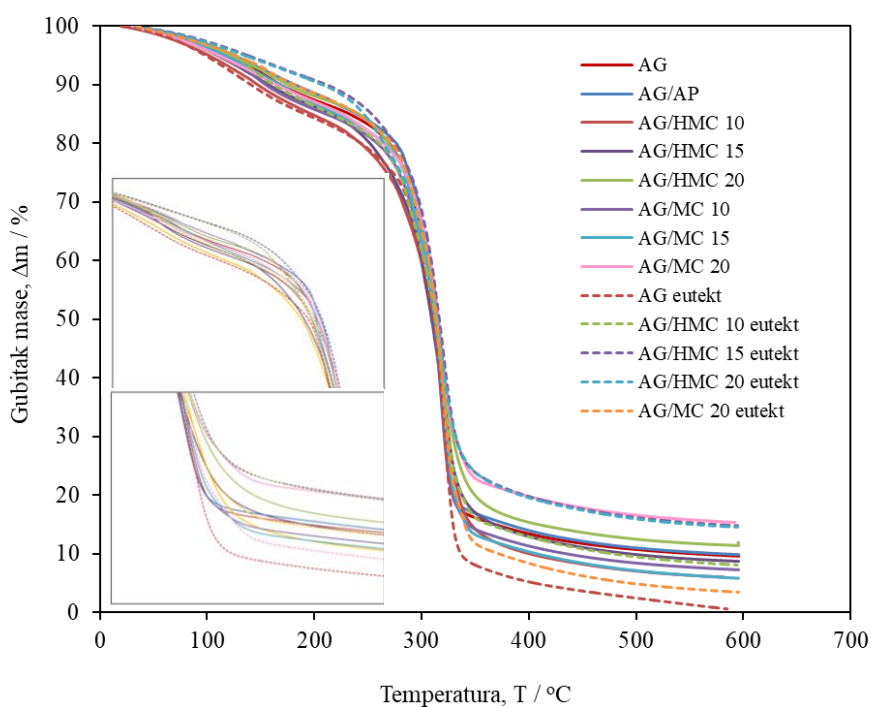
mješavina s većim udjelom 15 i 20% HMC vrijednost kontaktnog kuta se ne mijenja znatno u odnosu na mješavine bez eutektičkog otapala.

Kod mješavina TPS-a s 20% mikro celuloze, AG/MC20, dodatak eutektičkog otapala ne mijenja karakteristike površine i vrijednosti kontaktnog kuta su slične onima bez eutektičkog otapala, tablica 2.

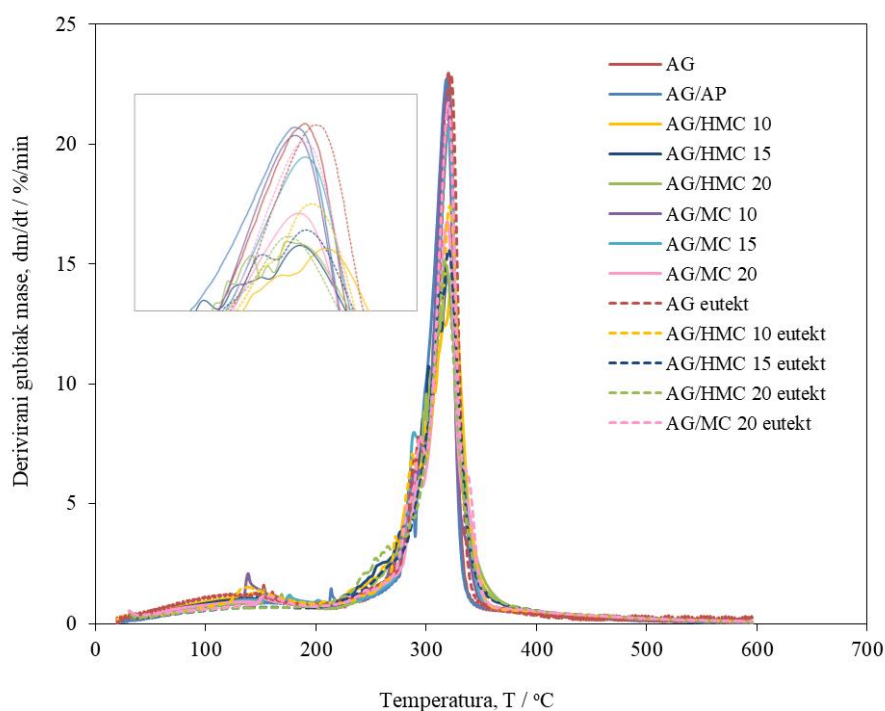
Mjerenja kontaktnog kuta su pokazala da se karakteristike površine znatno mijenjaju dodatkom celuloze, HMC i MC u odnosu na TPS bez celuloze. Dodatkom eutektičkog otapala kao plastifikatora ne mijenja znatno površinske karakteristike TPS mješavina s celulozom izuzev sustava AG/HMC10, gdje se povećava hidrofilnost površine u odnosu na mješavinu bez plastifikatora.

4.1. Rezultati termogravimetrijske analize

Kako bi se ispitala toplinska stabilnost TPS uzoraka, provedena je termogravimetrijska analiza (TGA) a kao rezultat su dobivene TG i DTG krivulje. Ova analiza omogućava praćenje gubitka mase uzoraka tijekom zagrijavanja čime se dobivaju informacije o njihovom termičkom ponašanju na različitim temperaturama. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA) prikazani su u Tablica 4. Na slici 24 i 25 prikazane su usporedne TG i DTG krivulje TPS polimera s različitim plastifikatorima pripremljeni lijevanjem iz otopine.



Slika 24. Usporedne TG krivulje TPS polimera s različitim plastifikatorima pripremljeni lijevanjem iz otopine



Slika 25. Usporedne DTG krivulje TPS polimera s različitim plastifikatorima pripremljeni lijevanjem iz otopine

Iz dobivenih TG krivulja očitane su vrijednosti temperature početka razgradnje ($T_{poč}$) i kraja razgradnje (T_{kraj}), temperature pri kojima je zabilježen gubitak početne mase od 5% (T_5), 50% (T_{50}) i 95% (T_{95}), ostatak na 600°C, dok su iz DTG krivulja očitane temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}). Dobiveni podaci prikazani su u tablici 4.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se TPS polimeri razgrađuju u dva razgradna stupnja. Prvi stupanj razgradnje odvija se u području temperatura od 100 – 250 °C a drugi u području temperatura 250 do 350°C. U prvom stupnju razgradnje gubitak mase je povezan uz oslobađanjem vode i nisko hlapivih komponenata, odnosno plastifikatora. [21] Prema literaturnim navodima [21] početak drugog stupnja razgradnje kod oko 290°C odgovara razgradnji škroba. Glavni stupanj razgradnje TPS polimera odvija se od ~250°C -300°C gdje dolazi do depolimerizacije polisaharida. U ovom području dolazi do pucanja dugih škrobnih lanaca i razaranja prstena glukoze. U literaturi se navodi da toplinske reakcije škroba, koje se odvijaju na oko 300°C, uključuju toplinsku kondenzaciju i dehidraciju hidroksilnih skupina. [22]

Tablica 4. Rezultati termogravimetrijske analize

Uzorak	TG					DTG
	$T_{poč}$ (°C)	T_{kraj} (°C)	T_5 (°C)	T_{50} (°C)	R (%)	T_{max} (°C)
AG	285,3	327,8	118,5	312,9	9,643	320,1
AG/AP	290,6	326,5	125,2	312,1	9,898	319,1
AG/HMC10	286,6	337,3	101,5	309,8	5,953	323,8
AG/HMC15	282,2	334,0	109,4	309,3	8,750	319,0
AG/HMC20	292,2	338,5	121,6	313,8	11,430	317,0
AG/MC10	278,9	328,2	114,5	311,5	7,305	318,9
AG/MC15	293,7	330,8	116,6	312,5	5,859	320,2
AG/MC20	295,9	331,7	110,8	315,7	15,340	319,4
AG eutekt	299,5	331,2	98,3	311,0	0,402	322,4
AG/HMC10 eutekt	286,9	332,9	124,9	312,6	8,117	321,6
AG/HMC15 eutekt	291,5	333,5	138,0	316,5	14,810	320,5
AG/HMC20 eutekt	289,6	332,5	134,6	314,8	14,560	317,2
AG/MC20 eutekt	293,1	331,8	126,4	313,9	3,487	320,0
Mentol	98,3	129,9	76,7	115,8	8,446	127,2
Kamfor	103,0	156,7	81,7	135,2	13,390	145,2

Kod TPS mješavine AG, bez dodataka, glavni stupanj razgradnje odvija se u uskom području temperatura $\Delta T = 42,5^\circ\text{C}$. Dodatkom aru praha u TPS mješavinu početak razgradnje pomiče se na nešto višu temperaturu, a razgradnja se odvija u užem području temperatura, $\Delta T = 35,9^\circ\text{C}$. Dodatkom celuloze HMC, rezultira postupnim pomakom početne temperature razgradnje prema višim temperaturama, osobito kod mješavine s 20% HMC (AG/HMC20), gdje se početak razgradnje pomiče za 7°C u odnosu na ishodni TPS, AG. AG/HM TPS mješavine također se razgrađuju u uskom području temperatura ($\Delta T = 50,7^\circ\text{C}$; $\Delta T = 51,8^\circ\text{C}$, $\Delta T = 46,3^\circ\text{C}$). Dodatkom mikro celuloze MC, AG/MC mješavine, početak razgradnje se izuzev s 10% MC pomiče prema višim vrijednostima u odnosu na ishodni TPS, AG a razgradnja se odvija u nešto užem području temperatura u odnosu na prethodno razmatrane uzorke s HMC celulozom, te se s 20% MC razgrađuje u najužem području temperatura ($\Delta T = 49,3^\circ\text{C}$; $\Delta T = 37,1^\circ\text{C}$, $\Delta T = 35,8^\circ\text{C}$).

Mentol i kamfor započinju razgradnju kod znatno nižih temperatura u odnosu na TPS i celulozu. Mentol se razgrađuje u uskom području temperatura $\Delta T = 31,6^\circ\text{C}$ u jednom stupnju razgradnje, pri znatno nižim temperaturama u odnosu na TPS, $T_{poč} = 98,3^\circ\text{C}$ i $T_5 = 76,7^\circ\text{C}$, $T_{50} = 115,8^\circ\text{C}$, što ukazuje na prisutnost lako hlapivih komponenti. Kamfor se također razgrađuje u jednom stupnju, u uskom području temperatura, $\Delta T = 53,7^\circ\text{C}$, pri nižim temperaturama ali koje su više

u odnosu na mentol. Ostatak nakon razgradnje metanola i kamfora je dosta visok i iznosi 8,5% za mentol i 13,4% za kamfor.

Dodatak mentol : kamfor plastifikatora u ishodni TPS, AG, pomiče početak razgradnje na znatno višu temperaturu, za 14,2° C u odnosu na ishodni AG, tablica 4. U mješavinama TPS-a s HMC i MC celulozom dodatak metanol : kamfor plastifikatora ne mijenja znatno početne temperature razgradnje u odnosu na mješavine bez plastifikatora.

Bolji uvid u toplinsku razgradnju moguće je pratiti ako usporedimo vrijednosti temperatura kod 5, 50 i 95% gubitka mase.

Temperatura koja odgovara 5 % gubitka mase, T_5 dodatkom HMC i MC celuloze pomiče se na nižu temperaturu u odnosu na ishodni TPS, AG. Dodatkom 10% aru praha T_5 se pomiče na višu temperaturu (oko 8°C) u odnosu na ishodni TPS. Dodatak plastifikatora metanol:kamfor, T_5 smanjuje se za ishodni TPS, AG doks se kod mješavina s celulozom HMC i MC znatno povećava, što ukazuje na bolju toplinsku stabilnost TPS.

Temperatura koja odgovara 50 % gubitka mase, T_{50} najviša je za TPS mješavinu s HMC celulozom, AG/HMC 20, $T_{50} = 313,8$ °C i mješavinu s MC celulozom, AG/MC20, $T_{50} = 315,7$ °C što ukazuje da dodatak većeg udjela celuloze povećava toplinsku stabilnost ishodnog TPS-a, AG, $T_{50} = 312,9$ °C. Dodatak mentol:kamfor plastifikatora re rezultira promjenom T_{50} u odnosu na mješavine bez plastifikatora.

Temperatura maksimalne brzine razgradnje, T_{max} , ne mijenja se znatno niti dodatkom celuloze niti dodatkom plastifikatora, što ukazuje da dodatci nisu utjecali na brzinu razgradnje TPS-a. Ostatak nakon razgradnje je najviši za TPS mješavine s većim udjelom celuloze, AG/HMC20 i MC celuloze, AG/MC20 bez i s plastifikatorom.

Na osnovi iznesenog vidljivo je da HMC i MC celuloza doprinose porastu toplinske stabilnosti ishodnog TPS-a, osobito uz dodatak plastifikatora mentol:kamfor.

4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva TPS mješavina bez i s plastifikatorom određena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije. S obzirom da je TPS amorfan određivana je temperatura staklastog prijelaza, (T_g), koja daje uvid u promjene u strukturi dodatkom celuloze i plastifikatora. Ispitivanja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja. Prvi ciklus je proveden kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreve uzorka i oslobodila prisutna voda.

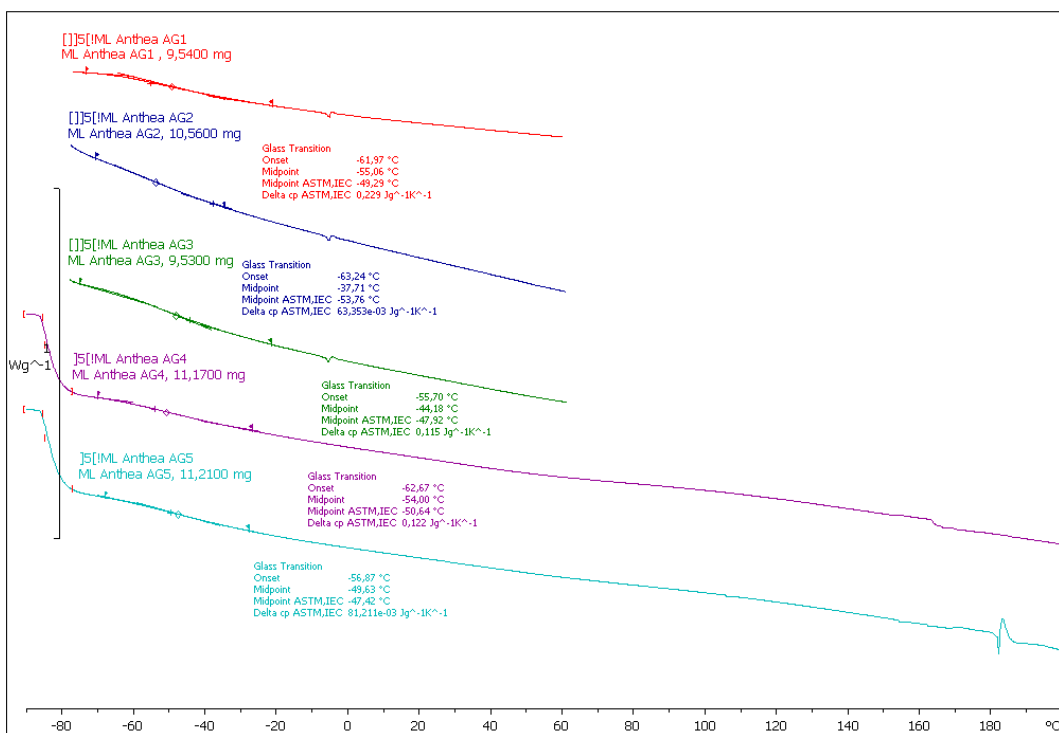
Vrijednosti staklišta (T_g) određene su iz termograma dobivenih u 2. ciklusu zagrijavanja i dani

su u tablici 5.

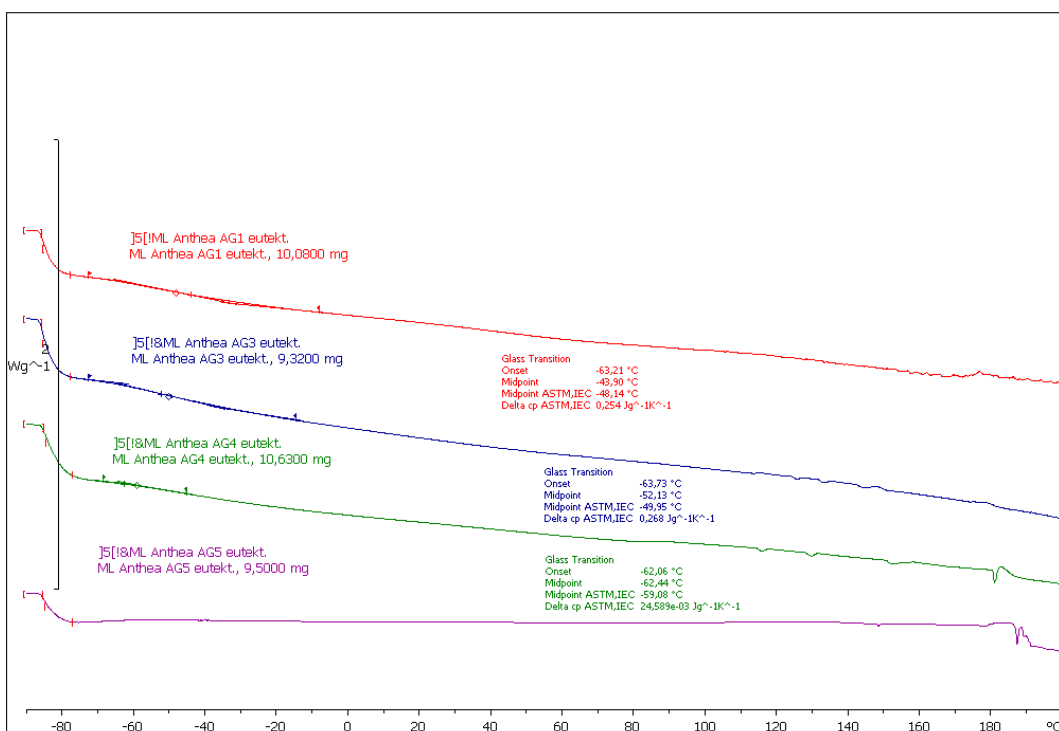
Temperatura staklastog prijelaza (T_g) definira prijelaz iz staklastog u viskoelatično stanje. Važan je parametar koji određuje mehanička svojstva amorfnih polimera. U literaturnim navodima istražen je utjecaj vode na T_g vrijednosti amiloze i amilopektina te je utvrđeno da visoko razgranati amilopektin ima nešto nižu temperaturu staklastog prijelaza od amiloze. Na temelju literaturnih spoznaja utvrđeno je da se škrob koji sadrži vodu nalazi u staklastom stanju što ga čini krivim materijalom.[23]

Tablica 5. Vrijednosti staklišta TPS mješavina

Oznaka uzorka	$T_g/ ^\circ\text{C}$
AG	-49,3
AG/AP	-53,8
AG/HMC10	-47,9
AG/HMC15	-50,6
AG/HMC20	-47,4
AG/MC10	-51,6
AG/MC15	-51,8
AG/MC20	-48,6
AG eutekt	-48,1
AG/HMC10 eutekt	-50,0
AG/HMC15 eutekt	-59,1
AG/HMC20 eutekt	-53,2
AG/MC20 eutekt	-48,6



Slika 26. DSC analiza TPS mješavina bez eutektičkog otapala



Slika 27. DSC analiza TPS mješavina s dodatkom eutektičkog otapala

TPS mješavine AG do AG/HMC 20 kojima nije dodan plastifikator eutektičkog otapala pokazuju temperature staklastog prijelaza (T_g) koje se kreću u rasponu od $-49,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-53,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Najniže staklište dobiveno je za mješavinu s aru prahom, TPS/AP ($T_g = -53,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) što ukazuje na veću pokretljivost lanaca u donosu na ostale TPS mješavine.

S druge strane, mješavine kojima je dodano 20% celuloze HMC i MC, uzorci AG/HMC20 i AG/MC20 imaju više vrijednosti staklišta u odnosu na ishodni TPS, $T_g = -47,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $T_g = -47,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, što ukazuje na manju gibljivost molekula i porast krutosti TPS-a dodatkom celuloze.

Dodatak mentol:kamfor plastifikatora u mješavine s HMC celulozom pomiče staklište TPS-a na znatno nižu temperaturu u odnosu na ishodni TPS što je direktan pokazatelj zadovoljavajuće plastifikacije. Kod ishodnog TPS-a i mješavina s MC celulozom ne dolazi do promjene staklišta dodatkom mentol:kamfor plastifikatora.

Evidentno je da dodatak heksametil celuloze, HMC rezultira manjom fleksibilnošću dok dodatak mentol:kamfor plastifikatora u HMC mješavine, AG/HMC rezultira znatno većoj fleksibilnosti. Rezultat DSC analize ukazuje da je mentol:kamfor eutektičko otapalo odgovarajući plastifikator za TPS mješavine u kojima se nalazi HMC celuloza dok u ishodnom TPS-u i mješavini s mikro celulozom nema utjecaja.

4.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Ispitivanje mehaničkih svojstava provedeno je kako bi se ispitala otpornost uzoraka na naprezanje i deformaciju.

Mehanička svojstva polimernih materijala ovise znatno o strukturi osnovnog polimera i dodaci koji se dodaju u polimer. Tako svojstva TPS znatno ovise o staklištu, stupnju kristalnosti, količini amiloze, vrsti i udjelu plastifikatora te uvjetima skladištenja.[24] Ispitivanjem mehaničkih svojstava dobivene su vrijednosti maksimalnog naprezanja σ_M (N/mm²), maksimalnog istezanja ε_M , naprezanja pri lomu σ_R , deformacije pri lomu ε_R , sekantnog modula E_{sek} i rad W .

Dobiveni rezultati očitani iz krivulja naprezanje – istezanje dani su tablici 6.

Tablica 6. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

Uzorak	σ_M (MPa)	ε_M (%)	σ_R (MPa)	ε_R (%)	E_{sek} (MPa)	W (Nm)
AG	1,47±1,57	12,33±3,98	0,84±0,59	12,15±8,98	50,51±38,81	0,03±0,03
AG/AP	0,7±0,14	8,77±4,30	0,36±0,09	17,76±9,40	19,74 ± 5,94	0,06±0,03
AG/HMC10	0,6±0,20	1,68±1,53	0,36 ± 0,06	2,33±1,70	31,87±35,78	0,01±0,01
AG/HMC15	0,74±0,25	6,14±3,70	0,39±0,17	8,25±5,22	22,86±11,43	0,03±0,02
AG/HMC20	0,81±0,34	4,07±1,21	0,38±0,17	5,92 ± 1,20	68,70 ±11,81	0,03±0,01
AG/MC10	1,21±0,20	25,74± 6,17	0,53±0,05	45,18±6,34	32,40 ± 6,26	0,27±0,06
AG/MC15	1,55±0,46	6,11±2,01	1,02± 0,42	6,30 ±4,22	63,33 ± 3,63	0,06±0,03
AG/MC20	0,92 ±0,05	2,30±1,51	0,69±0,27	3,32±2,01	12,24 ±14,40	0,02 ± 0,01
AG/HMC10 eutekt	0,14±0,11	4,29 ±1,40	0,13±0,05	7,33±6,00	5,11±1,81	0,00±0,00
AG/HMC15 eutekt	0,52±0,09	6,02±1,25	0,26 ±0,09	8,96±2,49	21,09±1,62	0,02±0,01
AG/MC20 eutekt.	1,22 ±0,28	32,04 ±4,92	0,75± 0,41	52,98±13,75	20,13± 4,39	0,31± 0,13

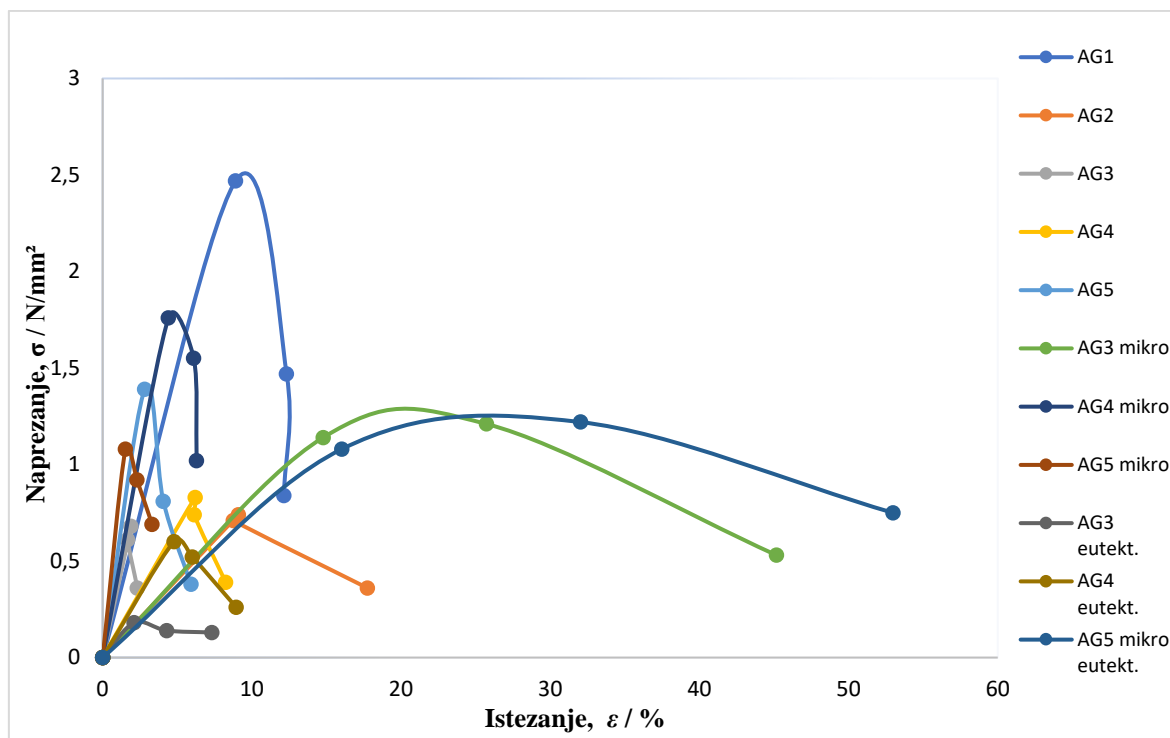
Na osnovi dobivenih rezultat vidljivo je da ishodna mješavina TPS, AG ima nisku vrijednost prekidne čvrstoće uz relativno nisko istezanje, tablica 6. Dodatkom aru praha, AG/AP smanjuje se čvrstoća TPS-a uz istovremeno sniženje TPS-a.

Dodatak HMC celuloze doprinosi sniženju čvrstoće TPS-a uz sniženje istezljivosti dok dodatkom mikroceluloze MC nema znatne promjene čvrstoće u odnosu n ishodni TPS, AG.

Dodatak mentol:kamfor plastifikatora u mješavine s HMC i MC celulozom rezultira znatnim

snižanjem čvrstoće TPS-a.

Na Sliku 20 prikazan je grafički prikaz ovisnosti naprezanje/istezanje ispitivanih uzoraka.



Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti naprezanje/deformacija TPS/celuloza mješavina.

4.5. Ispitivanje propusnosti vodene pare

Mjerenja propusnosti vodene pare provedena su na pločicama TPS mješavina debljine 1 mm dobivenih lijevanjem. Mjerenja su provedena u vremenu od 24 i 48 sati, a dobiveni rezultati prikazani su Tablica 7.

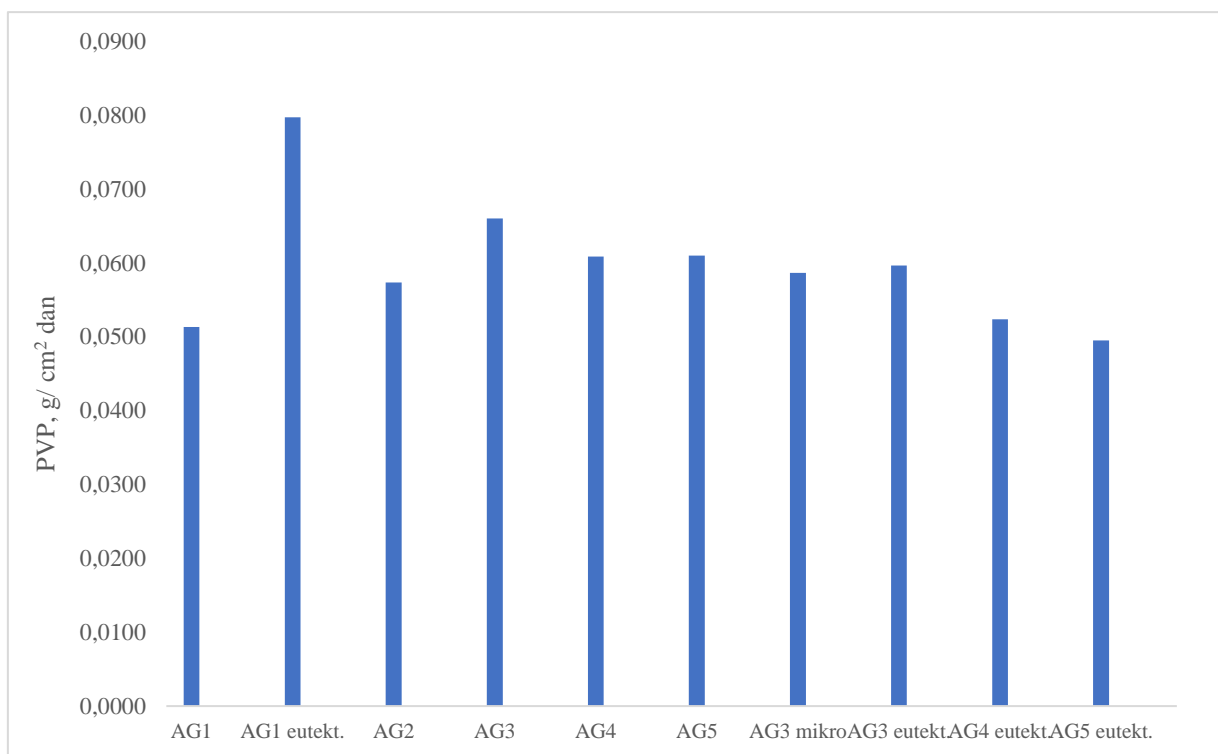
Tablica 7. Rezultati ispitivanja propusnosti vodene pare mješavina TPS/celuloza

Uzorak	PVP, g	PVP, g/ cm² dan
AG	0,5227	0,0514
AG eutekt	0,8116	0,0797
AG/AP	0,5839	0,0574
AG/HMC10	0,6723	0,0660
AG/HMC15	0,6195	0,0609
AG/HMC20	0,6210	0,0610
AG/MC10	0,5970	0,0587
AG/MC10 eutekt.	0,6071	0,0596
AG/HMC15 eutekt	0,5333	0,0524
AG/HMC20 eutekt	0,5042	0,0495

Iz rezultata je vidljivo da svi TPS polimeri imaju visoke vrijednosti propusnosti vodene pare koja se kreće od 51,4 – 79,7 g m⁻² što upućuje na loša barijerna svojstva TPS filmova. Niže vrijednosti odnosno manja propusnost vodene pare vidljiva je za TPS mješavine plastificirane s mentol:kamfor plastifikatorom.

Kod TPS mješavine s celulozom HMC vidljiv je znatan trend sniženja PVP vrijednosti, s porastom udjela celuloze, tablica 7. Mentol:kamfor plastifikator ima hidrofobna svojstva što ima za posljedicu manju propusnost vodene pare. Dobiveni rezultati su u dobrom slaganju s rezultatima mjerenja kontaktnog kuta. Naime za TPS polimere s glicerolom utvrđena je manja

polarnost površine u odnosu na uzorke s eutektičkim otapalima, što ukazuje na manju sposobnost apsorpcije molekula vode ovih filmova. Dok je za TPS polimere s eutektičkim otapalima utvrđena veća polarnost površine a time i veća sposobnost apsorpcije molekula vode.



Slika 29. Grafički prikaz rezultata ispitivanja propusnosti vodene pare za TPS/celuloza mješavine.

5. ZAKLJUČAK

- Uzorci s heksametilcelulozom i dodatkom eutektičkih otapala pokazuju višu početnu temperaturu razgradnje te veći postotak ostatka nakon razgradnje, što ukazuje na poboljšanu termičku stabilnost u usporedbi s uzorcima koji sadrže samo heksametilcelulozu.
- Uzorci koji sadrže mikrocelulozu pokazuju višu termičku stabilnost u usporedbi s uzorcima s heksametilcelulozom.
- Uzorci s eutektičkim otapalom pokazuju nižu temperaturu staklastog prijelaza (T_g) u odnosu na uzorke bez otapala. Ovo ukazuje na povećanu fleksibilnost i elastičnost tih materijala pri niskim temperaturama. Eutektička otapala mogu smanjiti krutost materijala što može biti korisno u primjenama koje zahtijevaju poboljšanu fleksibilnost pri niskim temperaturama.
- Uzorci s eutektičkim otapalom većinom pokazuju povećanu hidrofobnost u odnosu na osnovne uzorke osim u slučaju AG3 eutekt. koji pokazuje povećanu hidrofilnost.
- Smanjena propusnost vodene pare dodatkom eutektičkog otapala - materijal postaje manje propustan za vlagu- bolja otpornost materijala na vlagu.
- Smanjena propusnost vodene pare kod uzoraka sa mikrocelulozom - bolja otpornost materijala na vlagu.
- Uzorci s mikrocelulozom pokazuju veću čvrstoću, elastičnost, otpornost na lom i bolju duktilnost, što ukazuje na poboljšanu mehaničku otpornost i fleksibilnost materijala u odnosu na uzorke sa heksametilcelulozom.
- Dodatak eutektičkog otapala smanjuje čvrstoću, elastičnost, otpornost na lom i duktilnost materijala, što ukazuje na smanjenu mehaničku otpornost i fleksibilnost uzoraka.

6. LITERATURA

- [1] Z.N.Diyana, R.Jumaidin, M.Z. Selamat, I. Ghazali, N. Julmohammad, N. Huda, R. Ilyas, Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends: A review, (2021)
- [2] Čatić I., Barić G., Cvjetičanin N., Galić K., Godec D., Grancarić A. M., Katavić I., Kovačić T., Raos P., Rogić A., Rujnić-Sokele M., Vranješ N., Vrsaljko D., Andričić B., Polimeri - od prapočetka do plastike i elastomera, Polimeri, 31 (2010)
- [3] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Biodegradable Polymers, Chamy, R., Biodegradation - Life of Science, (2013)
- [4] I. Vroman, L. Tighzert, Biodegradable Polymers, (2009)]
- [5] D. Klemm, B. Heublein, H. Fink, A. Bohn., Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, (2005)
- [6] M. M. Kabir, H. K. T. Wang, F. Cardona, Chemical treatments on plantbased natural fibre reinforced polymer composites: An overview, Composites Part B: Engineering, 43(2012) 7, 2883-2892
- [7] Altayan, M. M., Al Darouich, T., Karabet, F.; Thermoplastic starch from corn and wheat: a comparative study based on amylose content; Polymer Bulletin (2020)].
- [8] URL: <https://advancedplastiform.com/what-are-plasticizers/>, (pristup 28.6. 2024.)
- [9] Fischer, V., Properties and Applications of Deep Eutectic Solvents and Low –Melting Mixtures, Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universitat Regensburg, (2015)
- [10] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Camphor> (pristup 24.6. 2024.)
- [11] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Menthol> (pristup 24.6.2024.)
- [12] V. K. Ahluwalia, Instrumental Methods of Chemical Analysis, Chapter 11; Thermogravimetric Analysis, (2023)
- [13] N. Saadatkah, A. Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G. Patience, J. Chaouki, Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis, (2019)
- [14] P. Apostolidis, M. Elwardany , A. Andriescu, D. J. Mensching, J. Youtcheff , Study of phase behavior of epoxy asphalt binders using differential scanning calorimetry, (2023)
- [15] Owens, D.K., Wendt, R.C. "Estimation of the surface free energy of polymers." Journal of Applied Polymer Science, 1969
- [16] Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & Ras, R. H. A., Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. Nature Protocols, 2018., 13(7), 1521 – 1538
- [17] Y. S. Lipatov, Polymer Reinforcement, ChemTec Publising (1995)

- [18] Silvestre, C., Duraccio, D., Cimmino S., Food packaging based on polymer nanomaterials. *Prog Polym Sci*, 36 (2011) 1766–1782
- [19] L. E. Nielsen, R. F. Landel, *Mechanical properties of polymers and composites*, (1993)