

Pregled kompozita i mješavina na bazi polihidroksisalkanoata

Mašić, Kaja

Undergraduate thesis / Završni 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:149:973477>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-20**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ**

Kaja Mašić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja Kaja Mašić

Predala je izrađen završni rad dana: 10. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Martina Miloloža, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 13. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Kaja Mašić

**PREGLED KOMPOZITA I MJEŠAVINA NA BAZI
POLIHIDROKSIALKANOATA**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović

dr. sc. Martina Miloloža

dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić (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).

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Vesni Ocelić Bulatović na predloženoj temi te pomoći i savjetima pri pisanju završnog rada.

Zahvaljujem se prijateljima i kolegama na pomoći i podršci.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj obitelji koja je uvijek vjerovala u mene i bila moj najveći oslonac.

SAŽETAK

Polihidroksialkanoati (PHA) su poliesteri koji privlače veliku pažnju zbog svoje biorazgradivosti i biokompatibilnosti, što ih čini vrlo primjenjivima u različitim industrijama. Kako bi se poboljšala svojstva i smanjili troškovi proizvodnje, intenzivno se razvijaju kompoziti i mješavine na bazi PHA. PHA se mogu kombinirati s raznim polimerima, aditivima i punilima kako bi se postigla šira paleta svojstava i funkcionalnosti. Razvoj ovih materijala proširuje primjenu PHA te promiče održivost i ekološku svijest u društvu.

U ovom preglednom radu razmatrane su mješavine PHA s polimerima poput polilaktidne kiseline (PLA), polikaprolaktona (PCL), polibutilen sukcinata (PBS) i poliamida (PA), koje omogućuju prilagodbu mehaničkih i termičkih svojstava prema specifičnim zahtjevima primjene. Pored toga, istraženi su kompoziti PHA s različitim punilima, uključujući škrob, kitozan, celulozu i drvo, kako bi se poboljšala čvrstoća, elastičnost i smanjili troškovi konačnih materijala. Rad naglašava važnost daljnjih istraživanja u razvoju i optimizaciji ovih materijala, kako bi PHA postao široko primjenjiv u industrijama koje zahtijevaju održive i ekološki prihvatljive opcije.

Ključne riječi: PHA, biorazgradivost, polimerne mješavine, polimerni kompoziti

ABSTRACT

Polyhydroxyalkanoates (PHA) are polyesters that have attracted a lot of attention due to their biodegradability and biocompatibility, making them highly applicable in various industries. In order to improve properties and reduce production costs, PHA-based composites and blends are being intensively developed. PHAs can be combined with various polymers, additives and fillers to achieve a wider range of properties and functionalities. The development of these materials expands the application possibilities of PHA and promotes sustainability and environmental awareness in society.

In this review, blends of PHA with polymers such as polylactic acid (PLA), polycaprolactone (PCL), polybutylene succinate (PBS) and polyamide (PA) were considered, which allow tailoring of mechanical and thermal properties to specific application requirements. In addition, PHA composites with various fillers, including starch, chitosan, cellulose and wood, were investigated to improve the strength and elasticity and reduce the cost of the end products. The paper highlights the importance of further research to develop and optimise these materials so that PHA can be widely used in industries that require sustainable and environmentally friendly options.

Keywords: PHA, biodegradability, polymers blends, polymer composites

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. POLIMERI	2
2.1 BIORAZGRADIVI POLIMERI.....	3
3. POLIHIDROKSIALKANOATI (PHA)	5
3.1 OTKRÍČE I RAZVOJ PHA.....	7
3.2 SINTEZA PHA	8
3.3 BIORAZGRADNJA PHA	11
3.4 MEHANIČKA I TOPLINSKA SVOJSTA PHA.....	13
3.5 PRIMJENA PHA	14
4. KOMPOZITI I MJEŠAVINE NA BAZI PHA	16
4.1 MJEŠAVINE NA BAZI PHA	17
4.1.1 POLIHIDROKSIALKANOAT/POLILAKTIDNA KISELINA (PHA/PLA)	17
4.1.2 POLIHIDROKSIALKANOAT/POLIKAPROLAKTON (PHA/PCL)	20
4.1.3 POLIHIDROKSIALKANOAT/POLIBUTILEN SUKGINAT (PHA/PBS)	22
4.1.4 POLIHIDROKSIALKANOAT/POLIAMID (PHA/PA).....	24
4.2 KOMPOZITI NA BAZI PHA.....	25
4.2.1 POLIHIDROKSIALKANOAT/ŠKROB.....	25
4.2.2 POLIHIDROKSIALKANOAT/KITIZAN	26
4.2.3 POLIHIDROKSIALKANOAT/CELULOZA.....	29
4.2.4 POLIHIDROKSIALKANOAT/DRVO	31
5. ZAKLJUČAK	34
6. LITERATURA	36

1. UVOD

U današnje doba svjedoci smo rastućeg problema ekološkog onečišćenja uzrokovanog upotrebom konvencionalnih plastika. U potrazi za održivim alternativama, ključno rješenje leži u biorazgradivim polimerima, posebno u polihidroksialkanoatima (PHA). PHA polimeri često pokazuju ograničene mehaničke osobine, kao što su krutost i krtost te relativno visoke troškove proizvodnje, što ograničava njihovu komercijalnu upotrebu. Polihidroksialkanoati pružaju ekološki prihvatljivu alternativu dosad korištenim plastikama, a razvoj kompozita i mješavina na bazi PHA predstavlja korak bliže prema ostvarivanju ovog cilja. Razvojem kompozita i mješavina na bazi PHA poboljšavaju se njihova svojstva te polihidroksialkanoati dobivaju široku primjenu, od pakiranja do medicinskih uređaja. Ključni aspekt daljnjeg napretka je smanjenje cijene i povećanje dostupnosti PHA. Smanjenjem troškova proizvodnje i povećanjem dostupnosti, PHA će postati konkurentniji na tržištu, potičući širu upotrebu i smanjenje ovisnosti o neodrživim alternativama. U ovom radu dan je kratak pregled kompozita i mješavina na bazi PHA. Jedan od najistraživanijih pristupa uključuje miješanje PHA s polilaktidnom kiselinom (PLA), još jednim popularnim biorazgradivim polimerom. Kombiniranjem PHA i PLA moguće je postići dobru ravnotežu između fleksibilnosti i čvrstoće, čime se dobivaju materijali pogodni za širok raspon primjena, uključujući medicinske uređaje, ambalažu i tekstilne proizvode. Dodavanjem kompatibilizatora dodatno se poboljšava međupovršinska adhezija i homogenost mješavine, što rezultira boljim mehaničkim svojstvima. PHA/PCL (polihidroksialkanoat/polikaprolakton) mješavina koristi se za povećanje biorazgradivosti, što ju čini pogodnom za primjene u poljoprivredi. Mješavina PHA/PBS (polihidroksialkanoat/polibutilen sukcinat) poboljšava termičku stabilnost i elastičnost, dok PHA/PA (polihidroksialkanoat/poliamid) mješavina pruža visoku otpornost na mehanička naprezanja i toplinu. Osim mješavina, kompoziti na bazi PHA također su predmet intenzivnih istraživanja. PHA/škrob kompoziti predstavljaju ekonomičniju i biorazgradiviju alternativu, no suočavaju se s izazovom slabe kompatibilnosti između PHA i škroba. PHA/kitozan kompoziti, s druge strane, imaju poboljšana antimikrobna svojstva, čineći ih pogodnima za medicinske primjene, dok PHA/celuloza kompoziti nude poboljšanu čvrstoću i termičku stabilnost. Posebno zanimljivi su kompoziti PHA/drvo, gdje se drvene čestice ili vlakna dodaju PHA matrici kako bi se poboljšala mehanička svojstva i smanjila cijena proizvodnje.

2. POLIMERI

Polimeri su visokomolekularni spojevi koji se sastoje od mnogo atomskih skupina povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama. Ponavljane atomske skupine tvore konstitucijske ili strukturne jedinice koje se nazivaju ponavljane jedinice ili mere. [1]

Makromolekule se formiraju povezivanjem monomernih molekula u kemijskim reakcijama, a proces kojim se to postiže poznat je kao polimerizacija. Na primjer, polimerizacija etilena stvara polietilen. Tipičan uzorak može sadržavati 50 000 atoma ugljika povezanih u lanac. Ova dugačka lančana priroda razlikuje polimere od drugih materijala i dovodi do njihovih karakterističnih svojstava. Iako je većina makromolekula linearna, postoje i one nelinearne strukture.

Ciklički polimeri, koji su također poznati kao prstenasti polimeri, nemaju krajeve lanca te pokazuju svojstva koja se znatno razlikuju od njihovih linearnih varijanti. Razgranati polimeri, s druge strane, sadrže bočne lance ili grane značajne duljine koje su vezane uz glavni lanac na točkama razgranavanja i definiraju se prema broju i veličini tih grana. Umreženi polimeri formiraju trodimenzionalne strukture u kojima je svaki lanac međusobno povezan s drugima preko niza točaka razgranavanja i drugih lanaca, a opisuju se njihovom gustoćom umreženosti, odnosno stupnjem umreženja. Najčešći način klasifikacije polimera je podjela u tri skupine: termoplasti, elastomeri i duromeri. Termoplasti se dodatno dijele na kristalne i amorfne. [2]

Polimeri se mogu podijeliti prema porijeklu na prirodne i sintetske. Neki od prirodnih polimera su celuloza, lignin, škrob, bjelančevine i kaučuk, a danas se proizvodi i na stotine sintetskih polimera od kojih su poznatiji polistiren (PS) i polietilen (PE). [1]

2.1 BIORAZGRADIVI POLIMERI

Biorazgradnja je kemijska razgradnja materijala potaknuta djelovanjem mikroorganizama, bakterija, gljivica i algi. Biorazgradnja može biti aerobna (1) i anaerobna (2) kako je prikazano u nastavku.

Aerobna razgradnja:



Anaerobna razgradnja:



Uz prisutnost kisika, događa se aerobna biorazgradnja i kao produkt nastaje ugljikov dioksid. Ako kisik nije prisutan, dolazi do anaerobne razgradnje, pri čemu umjesto ugljikovog dioksida nastaje metan. Biorazgradivi materijali imaju sposobnost razgradnje u okolišu gdje se materijal odlaže, unutar jedne godine, putem prirodnih bioloških procesa u netoksičnu biomasu, vodu ili ugljikov dioksid. [3]

Proces biorazgradnje polimera ovisi o različitim čimbenicima, uključujući strukturu, morfologiju polimera, kemijsku obradu i molekulsku masu. U nastavku su razjašnjeni neki od navedenih čimbenika

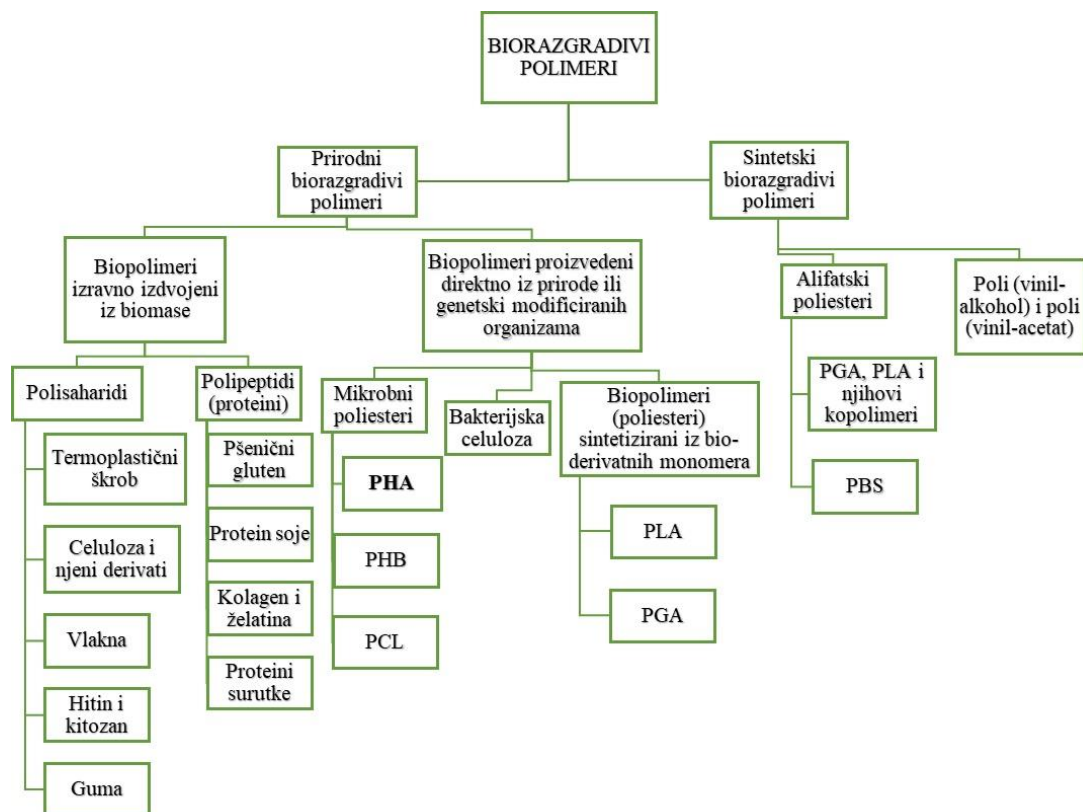
1. Struktura polimera: Biorazgradivi polimeri sadrže hidrolizabilne veze duž polimernog lanca koje su podložne razgradnji u prisutnosti mikroorganizama hidrolitičkih enzima. Polimeri koji sadrže hidrofobne i hidrofilne strukture lakše su razgradivi od polimera koji sadrže samo hidrofobne ili samo hidrofilne strukture.

2. Morfologija polimera: Enzimi lakše napadaju amorfne regije u polimerima u odnosu na kristalne regije jer su molekule u amorfnim regijama udaljenije jedna od druge, što ih čini podložnijima razgradnji. Enzimska razgradnja polimera uvjetovana je temperaturom taljenja polimera. Biorazgradnja polimera manje je izražena kod polimera koji imaju višu temperaturu taljenja.

3. Kemijska obrada: Cijepanje i umrežavanje polimera uzrokovano je radikalima i/ili ionima proizvedenim fotolizom polimera UV i γ -zrakama. Oksidacija dodatno mijenja sposobnost polimera za biorazgradnju.

4. Molekulska masa: Biorazgradivost polimera smanjuje se povećanjem molekulske mase polimera. [4]

Biorazgradivi polimeri mogu se kategorizirati prema njihovom podrijetlu i metodi sinteze, kemijskom sastavu, ekonomskom značaju, metodi obrade i primjenama. Prema svome podrijetlu dijele se na prirodne biorazgradive polimere i na sintetske biorazgradive polimere kako je prikazano na slici 1. Prirodni biopolimeri potječu iz obnovljivih ili bioloških izvora kao što su životinje, biljke, morski organizmi i mikroorganizmi, dok se sintetski biorazgradivi polimeri proizvode kemijskim procesima. Prirodni biorazgradivi polimeri dijele se na biopolimere koji su izravno izdvojeni iz biomase te na biopolimere proizvedene direktno iz prirode ili iz genetski modificiranih organizama. PHA koji je mikrobnii poliestar pripada biopolimerima koji su proizvedeni direktno iz prirode ili genetski modificiranih organizama. [4]



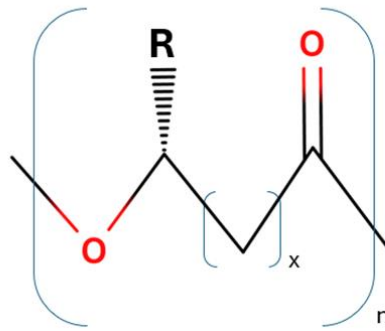
Slika 1. Shematski prikaz podjele biorazgradivih polimera prema podrijetlu [4]

3. POLIHIDROKSIALKANOATI (PHA)

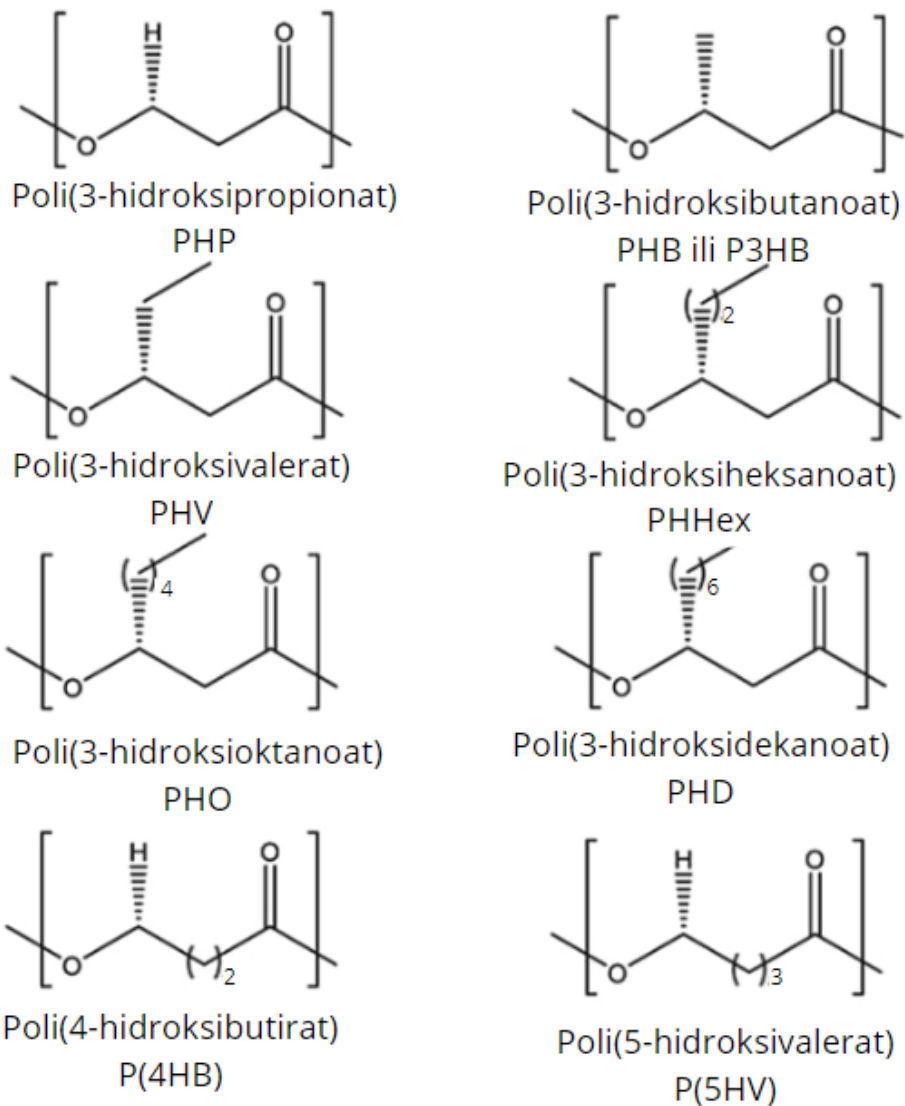
Polihidroksialkanoati (PHA) su poliesteri koji se sintetiziraju gram-pozitivnim i gram-negativnim bakterijama iz najmanje 75 različitih rodova. Nakupljaju se unutar stanice do razina visokih 90% suhe stanice u uvjetima nedostatka hranjivih tvari i djeluju kao rezerva ugljika i energije. PHA koji ne djeluju kao rezerva ugljika i energije, a imaju nisku molekulsku masu, kao na primjer poli(3-hidroksibutirat) (PHB), otkriveni su u citoplazmatskoj membrani i citoplazmi *Escherichia coli*. Molekulska masa PHA je u rasponu od 50 000 do 1 000 000 Da, a monomerne jedinice sve su u D(-) konfiguraciji zbog stereospecifičnosti biosintetskih enzima. PHA su netoksični, biokompatibilni i biorazgradivi te se mogu proizvesti iz obnovljivih izvora. Imaju visok stupanj polimerizacije, visoku kristalnost, optički su aktivni i izotaktični, piezoelektrični i netopljivi u vodi. Ove karakteristike čine ih izuzetno konkurentnim s polipropilenom. Osim što pokazuju potencijal kao plastični materijal, PHA se mogu koristiti i kao stereoregularni spojevi koji mogu poslužiti kao kiralni prekursori za kemijsku sintezu optički aktivnih spojeva. [5]

PHA sintetizirani unutar stanične strukture mikroorganizama pojavljuju se granulastoj strukturi s promjerom između 0,2 i 0,5 μm . Karakteristike PHA mogu varirati od krutih termoplasta do žilavih elastomera ovisno o vrsti izvora ugljika, bakterijskom domaćinu i uvjetima fermentacije. Ovisno o duljini lanca PHA se dijele na polimere kratkog lanca (scl-PHA) koji se sastoje od 3 do 5 atoma ugljika te na polimere srednjeg lanca (mcl-PHA) koji se sastoje od 6 do 14 atoma ugljika. Scl-PHA relativno su kruti i tvrdi zbog svoje kristalne strukture (obično 55-80 % kristalnosti) te se ulaže mnogo truda u modificiranje i poboljšanje svojstava scl-PHA. [6] Masovna proizvodnja PHA fermentacijom bakterija još uvijek je skupa. Prije su PHA bili 15 do 17 puta skuplji od sintetičkih plastika. Unatoč naporima da se smanje troškovi proizvodnje, cijena PHA je i dalje pet puta viša od proizvodnje plastika na bazi nafte. Procijenjeni trošak proizvodnje PHA iznosi 5 eura po kilogramu, dok je taj trošak za konvencionalne plastike samo 1 euro po kilogramu. Najkonkurentnija alternativa za smanjenje troškova je korištenje biljaka koje djeluju kao prirodni bioreaktori. [6]

Na slici 2 prikazana je opća struktura PHA gdje R označava alkilnu skupinu, x se odnosi na broj metilen grupa u sastavu monomera i kreće se od 1 do 8, a n se odnosi na ponavljajuće jedinice polimernog lanca i kreće se od 100 do 1000. [7] Na slici 3 prikazane su strukture najčešćih polihidroksialkanoata (PHA), a na slici 4 prikazan je PHA u obliku granula.



Slika 2. Opća struktura PHA [7]



Slika 3. Strukture najčešćih polihidroksialkanoata [4]



Slika 4. PHA u obliku granula [8]

3.1 OTKRIĆE I RAZVOJ PHA

Polihidroksialkanoate prvi put je mikroskopom uočio Martinus W. Beijernick 1888. godine, ali oni su opisani kao lipidi te se daljnja istraživanja nisu provela. Tek 35 godina kasnije, 1923. godine, Maurice Lemoigne pokazao je nastajanje polihidroksibutirne kiseline (PHB) u *Bacillus megaterium* u uvjetima nedostatka hranjivih tvari te u anaerobnim uvjetima. Iako je PHB otkriven u ranim 1920-ima, malo istraživanja provedeno je u tom području tijekom sljedeća tri desetljeća. Ključno pitanje koje je ostalo neodgovoreno do sredine 20. stoljeća bilo je je li PHB rezerva ili otpadna tvar. [9] Macrae i Wilkinson su u svome radu 1958. g. odredili uvjete pri kojima se formira ili razgrađuje PHB. [10] Koristili su *Bacillus cereus* i *B. megaterium* te su proučavali učinke različitih supstrata, inhibitora i plinovitih sredina. Primijetili su da se PHB nakuplja kada je omjer ugljika i dušika visok, dok se njegova razgradnja događala kada nije prisutan izvor ugljika u mediju. [10] Stanier, Doudoroff i suradnici 1959. godine prvi put su opisali reakcije za proizvodnju PHB-a i preliminarni put za formiranje PHB-a u fotosintetskoj bakteriji *Rhodospirillum rubrum*. [11] Njihovo značajno otkriće pokazalo je kako okolišni uvjeti mogu utjecati na biosintezu PHB-a. [11] Industrija tada nije pokazivala velik interes za bioplastiku zbog jeftine proizvodnje plastike na bazi nafte. Međutim, tvrtka *W. R. Grace & Co.* patentirala je proizvodnju i ekstrakciju PHB-a 1962. godine, a godinu dana kasnije patentirali su proizvodnju oblikovanih proizvoda sličnih plastici koji sadrže PHB. [9]

Povijesni preokret u istraživanju PHA dogodio se otkrićem PHA različitih od PHB sredinom 1970-ih godina. Ideja o iskorištavanju aktivnog mulja za proizvodnju ovih spojeva pojavila se 1972. godine, kada su Wallen i Davis iznijeli inovativnu ideju za proizvodnju biopolimera. [12]

Nakon toga su se počeli pojavljivati različiti kopolimeri PHA, a istraživanja o svojstvima PHB-a su se intenzivirala krajem sedamdesetih i tijekom osamdesetih godina. Komercijalizacija PHB-a postala je moguća početkom 1980-ih, potaknuta naftnom krizom sedamdesetih. *Imperial Chemical Industries (ICI)* uspio je proizvesti PHB sa svojstvima sličnim polipropilenu, što je označilo početak komercijalizacije PHA. Ovaj napredak otvorio je put za daljnji razvoj PHA kao ekološki prihvatljivih alternativa konvencionalnim plastikama. [9]

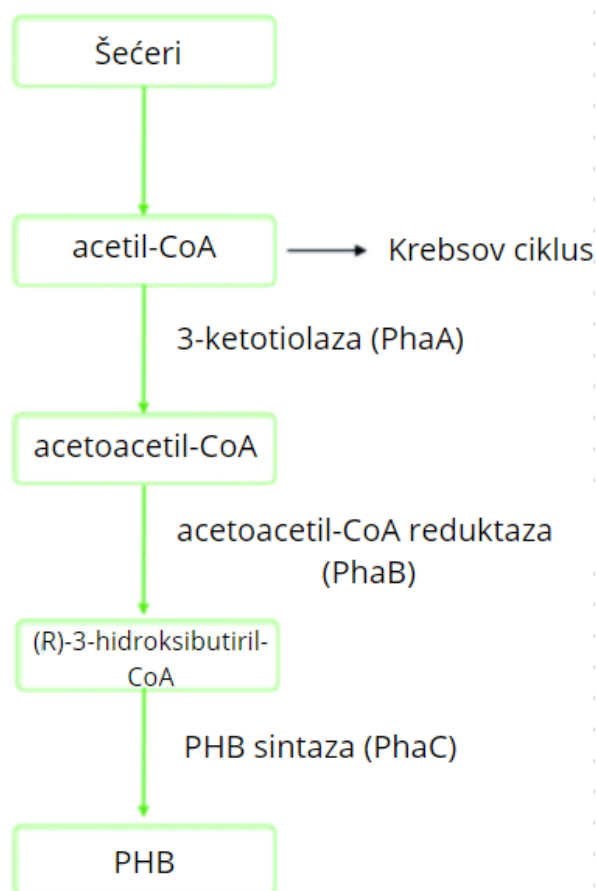
3.2 SINTEZA PHA

Mikroorganizmi koji proizvode PHA obuhvaćaju velik broj gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija. Postoje dvije različite klasifikacije bakterija kod sinteze PHA. Prva skupina zahtijeva stresne uvjete poput ograničenja ili iscrpljenja ključnih hranjivih tvari (npr. dušika, fosfora) dok izvora ugljika ima u suvišku. Pripadnici ove skupine su *Cupriavidus necator* i *Pseudomonas oleovorans*. Kod druge skupine ovakvi uvjeti ograničenja hranjivih tvari nisu potrebni te se PHA nakupljaju tijekom faze rasta. Navedenoj skupini pripadaju rekombinantni *Escherichia coli*, *Alcaligenes latus*, mutirani soj *Azotobacter vinelandii*. [13]

Metaboličko inženjerstvo ključno je za poboljšanje proizvodnje PHA te za optimizaciju genetskih modifikacija koje povećavaju nakupljanje PHA u mikroorganizmima. Metaboličko inženjerstvo također se primjenjuje za poboljšanje kvalitete PHA tako što se mogu kontrolirati svojstva poput duljine lanca, monomerni sastav i molekulska masa. Idealni proizvođač PHA treba imati visoku stopu rasta te se metaboličko inženjerstvo koristi za ubrzanje rasta. [14]

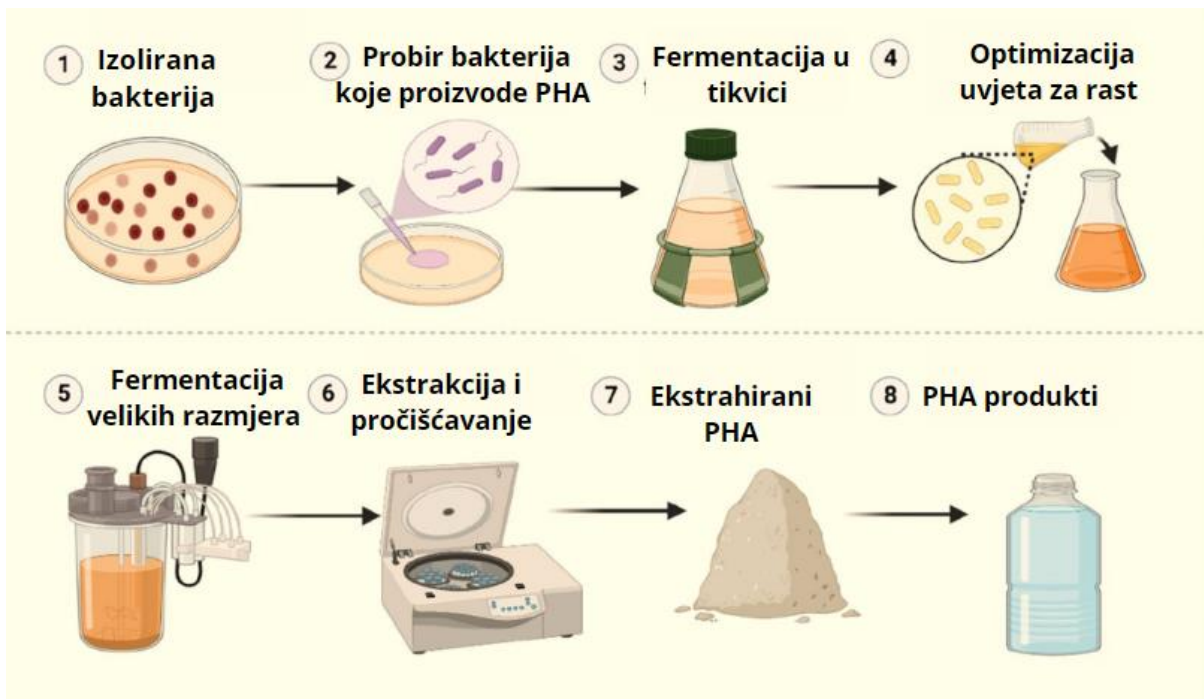
Važna je optimizacija metaboličkih putanja, pri čemu bi aktivnost PHA enzima trebala biti dovoljno velika kako bi omogućila brzu sintezu polimera, uz pažljivo uravnoteženje kako bi se izbjeglo formiranje međuproizvoda ili nastajanje metaboličkog tereta za stanicu. Jedna od konkurentnih reakcija je razgradnja polimera do koje dolazi zbog enzima depolimeraze (phaZ). Rekombinantna proizvodnja PHA izbjegava depolimerizaciju PHA budući da modelnim mikroorganizmima poput *E. coli* nedostaje gen phaZ. Osim što je potrebno optimizirati putanju i eliminirati konkurentne reakcije važno je i povećati dostupnost prekursora, a glavni prekursor kod većine putanja PHA je acetil koenzim A (acetil-CoA). Na slici 5 prikazan je metabolički put nastajanja PHB iz šećera. Osim proizvodnje iz čistih kultura sve se više upotrebljavaju

miješane mikrobne zajednice (MMC-mixed microbial cultures). Moguće je koristiti širok spektar ugljikovih izvora poput poljoprivrednih i industrijskih otpadaka te je manji broj parametara kontrole procesa u odnosu na procese proizvodnje iz čistih kultura. Kod miješanih mikrobnih zajednica mikrobna zajednica izložena je izmjeničnim fazama obilja i gladi. Vanjski izvor ugljika obilno se pruža tijekom faze obilja, a postaje oskudan tijekom faze gladi. Tijekom faze gladi, izražavanje enzima povezanih s rastom smanjuje se, a kada organske tvari postanu ponovno dostupne, bakterijski sojevi koji su sposobni sintetizirati PHA kao skladište ugljika, nalaze se u superiornom položaju i postaju dominantni. Ovaj korak poznat je kao obogaćivanje kulture. Obogaćivanje kulture vrlo je važno jer dominantni mikroorganizmi mogu utjecati na prinos i sastav PHA. Parametri poput sastava sirovine, stope organskog opterećenja (OLR) i omjera obilja i gladi (F/F omjer) značajni su u koraku obogaćivanja kulture. Nakon što su uzgojeni mikroorganizmi koji su sposobni skladištiti PHA, sljedeći korak je nakupljanje PHA te je potrebno izlaganje biomase produljenoj fazi obilja. Višak ugljičnog supstrata omogućava se dok se dopunjavanje drugim hranjivim tvarima poput dušika ili fosfora ograničava, a pohrana PHA se održava visoko dok se ne dostigne zasićenje. Cilj ograničenja hranjivih tvari je preusmjeravanje metaboličkih puteva od rasta stanica prema proizvodnji PHA. [13]



Slika 5. Metabolički put nastajanja PHB iz šećera [15]

Razni čimbenici utječu na učinkovitost i isplativost proizvodnje PHA, kao što su odabir ugljičnih supstrata, izbor bakterijskih sojeva, trajanje fermentacije, razine pH i održavanje optimalnih uvjeta rasta. Istraživanja ističu značaj korištenja jeftinijih izvora ugljika za poboljšanje učinkovitosti proizvodnje, pri čemu se koriste razne tehnike s organskim otpadnim materijalima. Procesi pročišćavanja imaju ključnu ulogu u poboljšanju čistoće PHA i smanjenju troškova proizvodnje, pri čemu metode poput termičke obrade i ekstrakcije otapalom daju visokokvalitetni PHA. Uzimajući u obzir raznolike mikrobnе sojeve dostupne za proizvodnju PHA, odabir najprikladnijeg soja ključan je za optimizaciju proizvodnje biopolimera. Različite bakterije, poput *Cupriavidus necator* i vrsta *Pseudomonas*, pokazuju visok potencijal za akumulaciju PHA kada im se osiguraju odgovarajući ugljični supstrati. Korištenjem organskih otpadnih materijala kao izvora ugljika, navedeni pristup doprinosi smanjenju troškova proizvodnje. Metode uzgoja igraju ključnu ulogu u maksimiziranju prinosa proizvodnje PHA, naglašavajući važnost kontroliranja parametara fermentacije kao što su pH, temperatura i brzina miješanja kako bi se poboljšao rast bakterija i akumulacija polimera. Na slici 6 nalazi se shematski prikaz proizvodnje PHA. [16]



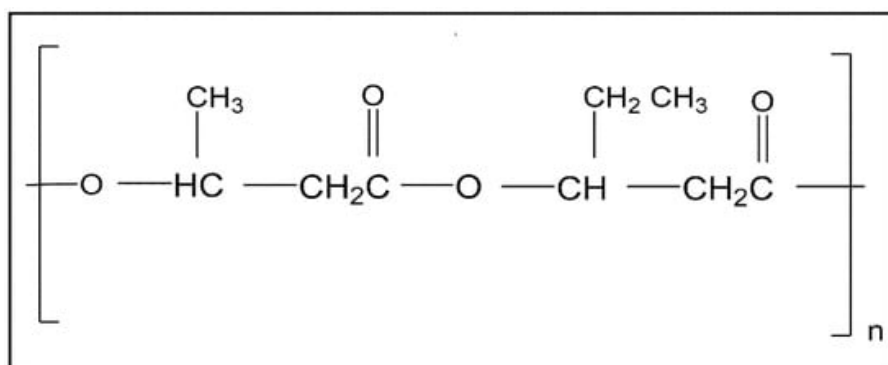
Slika 6. Shematski prikaz proizvodnje PHA [16]

3.3 BIORAZGRADNJA PHA

Jedna od najvažnijih karakteristika PHA je biorazgradnja. Vanjski čimbenici, poput temperature, vlage, pH vrijednosti i mikrobiološke aktivnosti okoliša, imaju značajan utjecaj na brzinu razgradnje. Mikroorganizmi proizvode enzime koji razgrađuju polimer u molekularne građevne blokove (hidroksilne kiseline), a koriste se kao izvor ugljika za rast. Glavni enzim za razgradnju PHA je PHA depolimeraza. PHA depolimeraza je enzim kojeg luče bakterije i gljivice. Polimeri koji se sastoje od jedne vrste monomera (npr. PHB) razgrađuju se brže od njihovih kopolimera (npr. PHBV). [17]

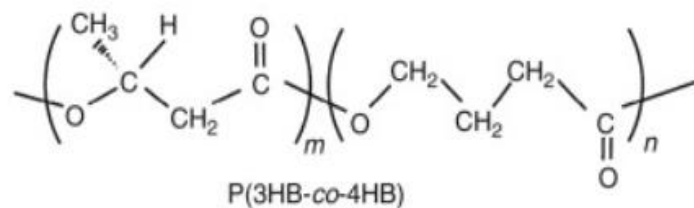
Jendrossek i Handrick pokazali su da je strukturni oblik PHA važan faktor koji utječe na proces intracelularne i ekstracelularne razgradnje. [18] PHA koji se nalazi u bakterijama je amorfan, dok je u prirodnom okruženju polikristalan. Stoga, u slučaju PHA polimera, faktori koji utječu na razgradnju su kristalnost i vanjski faktori. [18] Volova i suradnici istraživali su razgradnju četiri vrste PHA koristeći 35 bakterijskih izolata iz 16 rodova. *Streptomyces* bakterije uspjele su razgraditi sve PHA polimere. [19]

Feng i suradnici istraživali su kako enzimatska hidroliza utječe na poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) P(3HB-co-3HV) polimere s različitim udjelima frakcija 3-hidroksivalerata (3HV) i 3-hidroksibutirata (3HB). [20] Njihovi rezultati pokazali su da se stopa razgradnje povećava s većim udjelom 3HV, postizući maksimalnu stopu pri oko 40% 3HV, što odgovara najnižem stupnju kristalnosti. [20] Na slici 7 prikazana je struktura P(3HB-co-3HV).



Slika 7. Struktura poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerata) [21]

Doi i suradnici proveli su analizu i usporedili enzimatsku i hidrolitičku razgradnju kopolimera poli(3-hidroksibutirat-ko-4-hidroksibutirata) P(3HB-co-4HB) i poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerata) P(3HB-co-3HV). [22] Enzimatska razgradnja izvršena je u otopini pri pH-vrijednosti 7,5 i temperaturi od 37 °C sadržavajući P(3HB) depolimerazu dobivenu iz *Alcaligenes faecalis*. Primijećeno je da je stopa enzimatske razgradnje puno brža od hidrolitičke razgradnje. Kao rezultat enzimatske razgradnje, smanjila se molekularna masa kopolimera, ali i masa uzoraka. Utvrđeno je da kod hidrolitičke i enzimatske razgradnje, prisutnost 4-hidroksibutirat (4HB) jedinica u poliesterima povećava stopu razgradnje materijala. [22] Na slici 8 prikazana je struktura P(3HB-co-4HB).



Slika 8. Struktura P(3HB-co-4HB) [23]

Chuah i suradnici istraživali su biorazgradnju kopolimera s različitim udjelima 5-hidroksivalerata (5HV). 5HV homopolimer podvrgava se enzimatskoj razgradnji pod utjecajem lipaza. Dokazano je da udio 5HV u strukturi kopolimera smanjuje kristalnost i podržava proces enzimatske razgradnje. [24]

Oblik PHBV-a, bilo da se radi o filmu ili vlaknima, utječe na brzinu procesa razgradnje. Proces razgradnje filma i elektroispredenih vlakana u simuliranom aerobnom kompostiranju komunalnog otpada testiran je tijekom 100 dana u radu Kaniuka i suradnika. [17] Proces razgradnje vlaknastih membrana bio je brži nego u slučaju filmova zbog veće specifične površine i visoke poroznosti materijala. [17] Yuan i suradnici proveli su test razgradnje PHBV vlakana. [25] Vlakna su inkubirana u fosfatnom puferu (PBS) nadopunjenom s PHB depolimerazom ili tripsinom. Kod enzimatskih reakcija koristeći PHB depolimerazu, vlakna su ozbiljno oštećena, dok su u otopini tripsina primijećene samo blage promjene u morfologiji vlakana, čak i nakon dvostruko dužeg vremena razgradnje. [25] Velik broj istraživanja usmjeren je na proučavanje razgradnje PHA polimera jer je ekološka osviještenost sve važnija,

a odlaganje otpada predstavlja velik problem. [17-20] Razgradnja PHA boce u tlu, prikazana je na slici 9.



Slika 9. Razgradnja PHA boce u tlu tijekom 2 mjeseca [26]

3.4 MEHANIČKA I TOPLINSKA SVOJSTA PHA

U usporedbi s drugim biorazgradivim poliesterima, PHB ima visoku temperaturu taljenja koja se kreće između 173 °C i 180 °C, dok je temperatura staklastog prijelaza otprilike pri 5 °C. Osim toga, PHB je vrlo kristalan i karakterizira ga visoka krtoš i krutost u odnosu na konvencionalne termoplaste. Svojstva PHB-a mogu se usporediti s onima sintetskih termoplasta, poput izotaktičkog polipropilena (PP). U tablici 1 uspoređena su svojstva PHB-a i PHBV-a. Iako PHBV nudi određena poboljšanja u odnosu na PHB, PHBV pokazuje visoku krtoš, značajnu hidrofobnost, nisku otpornost na udarce i lošu toplinsku stabilnost u odnosu na polimere na bazi nafte. PHBV je kruti i prilično kruti biopolimer s nižom temperaturom taljenja u usporedbi s PHB-om te se može otopiti u kloriranim otapalima. [15]

Tablica 1. Usporedba fizikalnih svojstava PHB-a i PHBV-a [15]

SVOJSTVA	PHB	PHBV
Gustoća (g cm ⁻³)	1,25	1,25
Youngov modul (GPa)	0,93	2,38
Istezanje pri prekidu (%)	5,2–8,4	1,4
Temperatura staklastog prijelaza (°C)	–10	–1
Temperatura taljenja (°C)	161	153

PHA srednje duljine lanca su kristalni elastomeri te stoga imaju vrlo različita mehanička svojstva od PHA kratkog lanca. Mcl-PHA su fleksibilniji i elastičniji i imaju nisku kristalnost (25%), niske temperature taljenja i T_g ispod sobne temperature, nisku vlačnu čvrstoću i veliko istežanje pri prekidu. Scl-PHA su kruti i krti te imaju visoku kristalnost (60-80%). Postoje i iznimke, na primjer, u slučaju scl-PHA, P(3HB) ima vlačni modul od 3,5 GPa, vlačnu čvrstoću od 40 MPa i istežanje pri prekidu od 6%, dok P(4HB) ima vlačni modul od 0,15 GPa, vlačnu čvrstoću od 104 MPa i istežanje pri prekidu od oko 1000%. Oba scl-PHA imaju isti broj ugljika u svojim lancima; međutim, imaju prilično različita mehanička svojstva. Položaj R-skupine u lancu predstavlja glavnu razliku između njih. Ova glavna razlika mijenja 3D strukturu polimera, kristalnost i mehanička svojstva polimera. [27]

3.5 PRIMJENA PHA

Polihidroksialkanoati upotrebljavaju se u poljoprivredi, pakiranjima, premazima papira, ljepilima, filmovima. Zbog svoje otpornosti na vodu, odličan su materijal za pakiranja pelena, kartona za mlijeko, higijenskih uložaka. Industrija papira također koristi biopolimere kao premaze kako bi zamijenila postojeće sintetičke premaze. Sve veću primjenu polihidroksialkanoati pronalaze u poljoprivredi. Koriste se kao biorazgradive folije za plastenike, vreće za uzgoj, zaštitne mreže. Folije za tlo pomažu u kontroli onečišćenja, zadržavanju vlage i suzbijanju korova. Također, koriste se za zaštitu usjeva od prirodnih klimatskih fluktuacija, insekata i ptica te za izbjegavanje pregrijavanja. Moguće je izravno odlaganje na tlo i, za razliku od plastičnih mreža, lako se razgrađuju. Vreće za uzgoj na bazi PHA koriste se jer ne ispuštaju štetne toksine tijekom razgradnje. Mogu djelovati kao matrica za mikrobn rast, omogućavati denitrifikaciju vode i nisu štetne za korijenje. [28] Najčešće primjene PHA prikazane su na slici 10. [29]

Castro-Mayorga i suradnici sintetizirali su antimikrobni polihidroksialkanat koji je sadržavao srebrne nanočestice, što je inhibiralo rast *Salmonelle enterica*. [30] Navedeni antimikrobni polihidroksialkanoat nudi antimikrobnu alternativu polietilenu za primjene u pakiranju hrane. [30]

Budući da su PHA biorazgradivi, biokompatibilni i netoksični, važnu primjenu imaju u medicini. PHB i PHBV pružaju antimikrobne učinke na površini titanskih (Ti) implantata opterećenih antibioticima namijenjenih sprječavanju infekcija. PHA se mogu koristiti za razvoj

kirurških mrežica, medicinskih uređaja, ortopedskih igala, kirurških šavova, stentova, srčanih zalistaka, spajalica i vijaka jer ne stvaraju reakcije imunološkog sustava. [28]

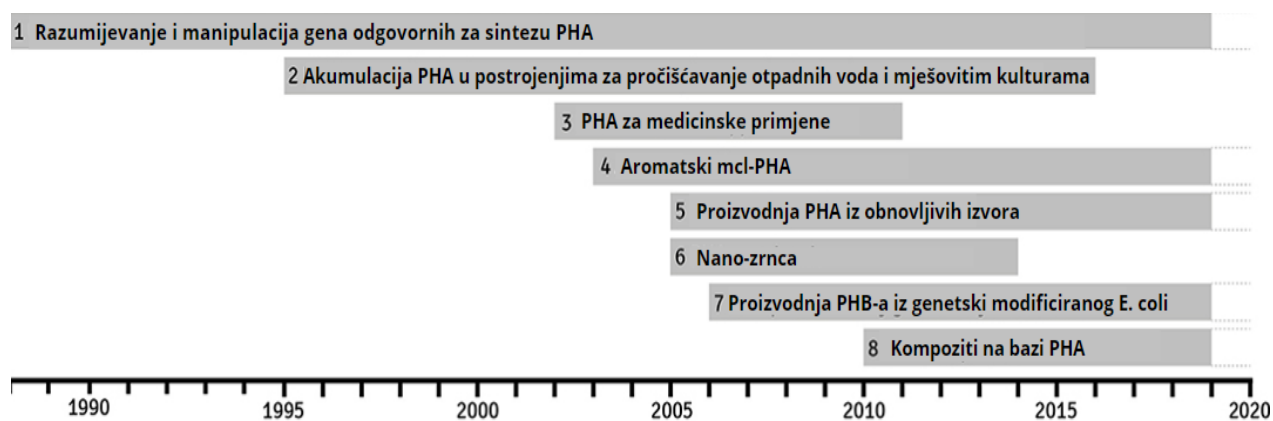
Visoka kompatibilnost u ljudskom organizmu ključna je kad se strani objekt uvodi u ljudsko ili životinjsko tijelo. Biokompatibilnost ovisi o faktorima kao što su oblik, površinska svojstva, kemijski sastav materijala te okolina u kojoj se materijal nalazi. PHA materijali pokazuju veliki potencijal u medicinskim primjenama jer su dijelovi PHA već prisutni u ljudskom tijelu poput (R)-3-hidroksibutirne kiseline iz PHB-a koja je već prisutna u ljudskoj krvi. Također, dokazano je da PHA materijali potiču rast i regeneraciju stanica te smanjuju bakterijske infekcije. Zbog svoje biokompatibilnosti i sposobnosti biorazgradnje, PHA se također ističe kao mogući nosač lijekova. Svoju upotrebu PHA pronalaze i u regenerativnoj medicini kao materijali za inženjerstvo tkiva. [31]



Slika 10. Najčešće primjene polihidroksialkanoata [29]

4. KOMPOZITI I MJEŠAVINE NA BAZI PHA

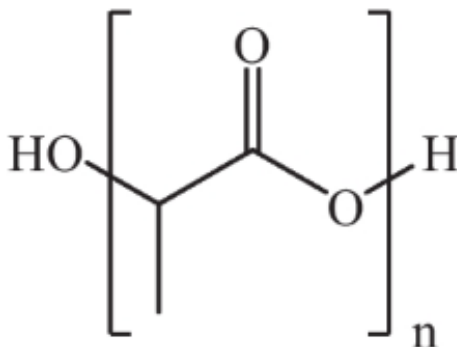
Miješanje polimera dobro je poznata tehnika koja se koristi kada je potrebno modificirati svojstva. Uobičajeni cilj miješanja dva ili više polimera je stvaranje mješavine koja ima poboljšana svojstva. Budući da je većina prirodnih polimera topljiva u vodi, voda se koristi kao otapalo, sredstvo za disperziju i plastifikator u obradi mnogih mješavina prirodnih polimera. Proteini i polisaharidi glavni su sastojci prirodnih polimera, a njihova interakcija s vodom i međusobno u vodenom mediju definira odnose strukture i svojstava u tim materijalima. Analiza temperature staklastog prijelaza i toplinskog profila pokazuje ulogu vode u prirodnim polimerima. Kompoziti ojačani prirodnim vlaknima jedan su od uspješnih primjera poboljšanja svojstava polimera. [32] Guzik i suradnici u svome preglednom radu navode trendove u istraživanju PHA od 1988. do 2019. godine koji su prikazani na slici 11. [33] Trendovi otkriveni u istraživanjima o polihidroksialkanoatima u razdoblju od 1988. do 2019. godine temelje se na najvažnijim pojmovima pronađenim tijekom analize frekvencije pojmova i inverzne frekvencije dokumenata (TF-IDF) u publikacijama. Trend se pojavljuje kada prosječan broj članaka premaši određenu razinu koju su odredili stručnjaci u određenom vremenskom razdoblju. Kako je vidljivo na prikazu, 2010. godine kreće trend istraživanja kompozita na bazi PHA. [33]



Slika 11. Trendovi u istraživanju PHA od 1988. do 2019. godine [33]

4.1 MJEŠAVINE NA BAZI PHA

4.1.1 POLIHIDROKSIALKANOAT/POLILAKTIDNA KISELINA (PHA/PLA)

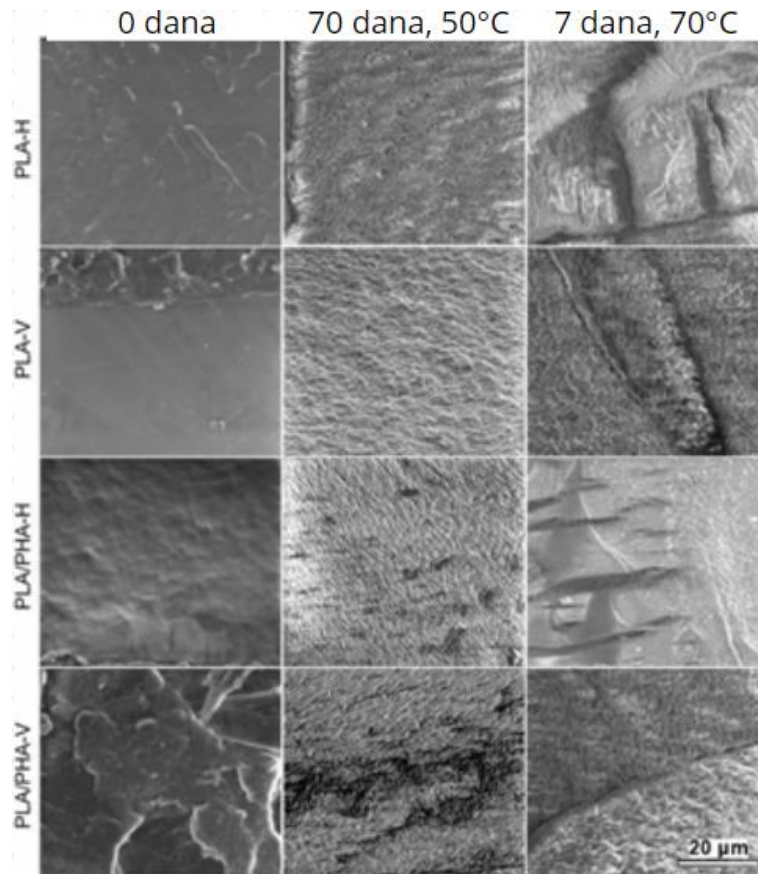


Slika 12. Struktura polilaktidne kiseline (PLA) [34]

Ausejo i suradnici miješali su PHA i PLA kako bi poboljšali mehanička svojstva i prilagodili biorazgradnju. [35] Autori su prikazali 3D printanje mješavine PHA/PLA kao biokompatibilnog materijala za potencijalne biomedicinske primjene. Filament za 3D printanje sadržavao je PHA s pretežno 3-hidroksibutiratskim jedinicama i malom količinom 3-hidroksivaleratskih jedinica, što je utvrđeno višestupanjskom masenom spektrometrijom (ESI-MSn). Istraživanje je pokazalo da svojstva 3D printanih uzoraka, prije i tijekom abiotne razgradnje, ovise o orijentaciji printanja. 3D printani uzorci pokazali su dobru biokompatibilnost s ljudskim embrionalnim bubrežnim stanicama (HEK293), što sugerira njihov veliki potencijal kao biološke skele za inženjerstvo tkiva. Uvjeti obrade imali su značajan utjecaj na toplinska i mehanička svojstva te profil razgradnje PLA/PHA uzoraka. Vertikalni uzorci imali su poboljšana mehanička svojstva u usporedbi s horizontalnim, zahvaljujući homogenijoj mješavini i kristalizacijskom efektu. [35]

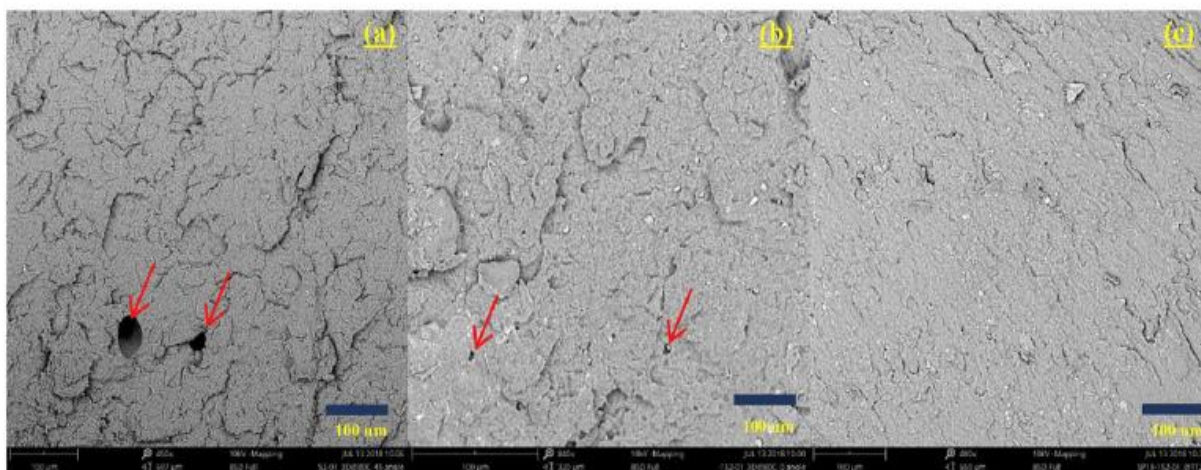
Hidrolitička razgradnja mješavina PHA/PLA ispitivana je na 50 i 70°C u demineraliziranoj vodi (pH = 5,6) tijekom 70 dana prema ISO 527 normi, a toplinska i mehanička svojstva ispitivana su nakon razgradnje. Vizualna procjena nakon hidrolitičke razgradnje pri različitim temperaturama i vremenskim intervalima za čisti PLA i PLA/PHA mješavinu (u obliku utega) pokazala je eroziju kroz pucanje uzoraka, koja je započela trećeg dana za sve uzorke razgrađene na 70 °C, a nakon 42. dana za one na 50°C. Dezintegracija uzoraka počela je sedmog dana za sve uzorke razgrađene na 70°C. Erozijski proces zbog apsorpcije vode tijekom razgradnje utega na 50 i

70 °C primijećena je u morfologiji površine materijala pomoću SEM-a, kao što je prikazano na slici 13. Razgradnja na temperaturi iznad temperature staklenog prijelaza PLA dovela je do većeg pucanja površine, što je također vidljivo na slici 13. [35]



Slika 13. SEM mikrografije uzoraka PLA u horizontalnom i vertikalnom smjeru te mješavina PLA/PHA u horizontalnom i vertikalnom smjeru [35]

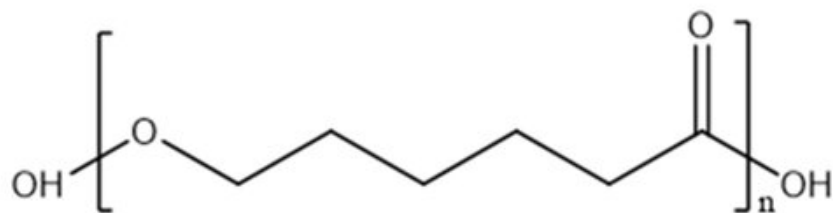
Ecker i suradnici miješali su PLA s amorfnim PHA kopolimerom kako bi poboljšali njegovu udarnu čvrstoću. [36] Mehanička svojstva PLA i PLA/PHA mješavina pripremljenih 3D printanjem uspoređena su s onima dobivenim za iste materijale pripremljene injekcijskim prešanjem. Utvrđeno je da dijelovi PLA/PHA proizvedeni 3D printanjem pokazuju veću udarnu čvrstoću u usporedbi s dijelovima pripremljenim injekcijskim prešanjem. SEM mikrografije površine PLA/PHA mješavine obrađene 3D printanjem i injekcijskim prešanjem otkrile su čak i grublju površinu u usporedbi s čistim PLA obrađenim tehnikom injekcijskog prešanja što je prikazano na slici 14. Dobra disperzija amorfnog PHA uočena je u svim PLA/PHA mješavinama, pri čemu su amorfne regije PHA bile veličine 4–5 μm. [36]



Slika 14. SEM mikrografije prijelomnih površina PLA/PHA 3D printa pod različitim kutovima: (a) sloj na 45°; (b) sloj na 0°; (c) PLA/PHA pripremljena injekcijskim prešanjem [36]

Miješanje PHA i PLA kombinira povoljne osobine oba biorazgradiva polimera, kao što su biokompatibilnost PHA i kompostabilnost PLA. Kako bi se mješavini poboljšala svojstva, moguća je ugradnja punila te stvaranje kompozita. Gülben Torğut i suradnici istraživali su utjecaj nanopunila na svojstva mješavina PHA/PLA, pokazujući poboljšanja u toplinskoj stabilnosti i mehaničkim svojstvima. [37] Ugradnja nanopunila poput montmorilonita (MMT) utječe na ključne karakteristike, kao što su prozirnost i ponašanje pri razgradnji, što ukazuje na prilagodljivost ovih mješavina za specifične primjene. Električna svojstva PHA/PLA-MMT nanokompozita pokazala su obećavajuće rezultate za primjene u elektroničkoj industriji. Ispitivanje dielektričnih svojstava s obzirom na frekvenciju i sadržaj nanopunila sugerira potencijalnu primjenu u kondenzatorima, pozivajući na daljnja istraživanja kako bi se u potpunosti iskoristile mogućnosti mješavina PHA/PLA u poboljšanju električnih svojstava. [37]

4.1.2 POLIHIDROKSIALKANOAT/POLIKAPROLAKTON (PHA/PCL)

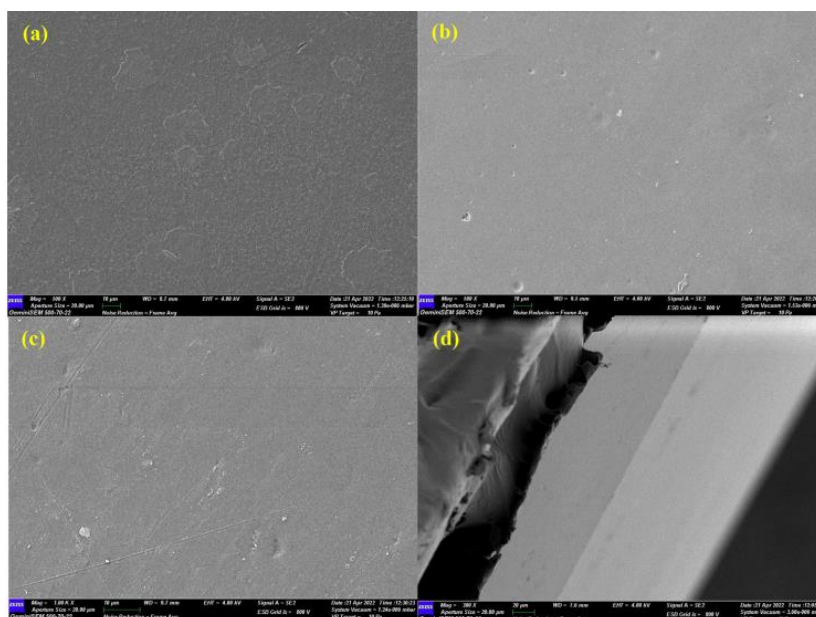


Slika 15. Struktura polikaprolaktona (PCL) [38]

Nishida i suradnici u svome istraživanju pokazali su da miješanje PHA s polikaprolaktonom (PCL), posebno u omjeru 50 mas.%, može značajno poboljšati ukupna mehanička svojstva dobivenih mješavina. [39] Ugradnja umrežavala i graft kopolimera dodatno poboljšava molekularnu mobilnost i mehanička svojstva mješavina što ukazuje na važnost istraživanja različitih aditiva i kompatibilizatora kako bi se poboljšala svojstva mješavina PHA/PCL za specifične primjene. Korištenje naprednih analitičkih tehnika poput NMR spektroskopije u čvrstom stanju i mikro-fokusne rendgenske CT slike pružilo je vrijedne uvide u molekularne strukture i morfološke promjene unutar mješavina, doprinoseći dubljem razumijevanju njihovog ponašanja u različitim uvjetima. [39]

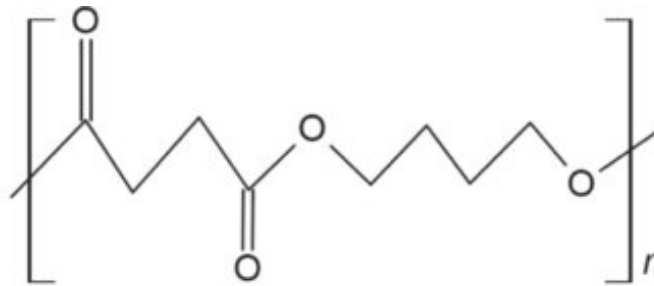
Othman i suradnici u svome istraživanju fokusirali su se na pripremu biorazgradivog dvoslojnog filma za malčiranje na bazi polihidroksialkanoata (PHA) i polikaprolaktona (PCL). [40] Glavni cilj je bila priprema folije za malčiranje s većom biorazgradivošću za klijanje sjemena riže. Uobičajene plastične folije za malčiranje uglavnom nisu lako biorazgradive i ostaju kao ostatak u tlu vrlo dugo, što dovodi do povećanja sadržaja soli i smanjenja prodiranja vode i hranjivih tvari u tlu. Na taj način poljoprivredno zemljište postaje neupotrebljivo za poljoprivredne svrhe. PHA i PCL bili su idealne opcije jer oboje imaju svoje prednosti koje se međusobno nadopunjuju kada se stvaraju dvostruki slojevi i ono najvažnije biorazgradivi su. Novitet kod ovog istraživanja je povezivanje PHA i PCL kao dvosloja u različitim omjerima što nudi veći postotak biorazgradivosti. Dvoslojni film sastoji se od PHA kao prvog sloja i mješavine PHA i PCL u različitim omjerima kao drugog sloja. Omjeri korištenih PHA/PCL su bili 90:10, 70:30 i 50:50. Dvoslojni film pripremljen je tehnikom vrućeg prešanja, a kasnije je umrežen uporabom zračenja elektronskim snopom kako bi se osigurala jaka povezanost između

dva sloja. Mješavina PHA/PCL filmova u različitim omjerima, te PHA i PCL čisti film bili su podvrgnuti testu biorazgradivosti zakapanjem u tlo. Čisti PHA i PCL film pokazali su najviši postotak razgradnje, gotovo 48% u samo pet tjedana. Zatim je karakterizacija provedena na čistim dvoslojnim PHA/PCL filmovima zbog njihove veće tendencije razgradnje. Temeljito su testirana svojstva, morfologija, termička stabilnost, kemijski sastav i mehanička svojstva dvoslojnog PHA/PCL filma. Termička svojstva oba pojedinačna sloja PHA i PCL pokazala su dobru stabilnost, dok je dvoslojni PHA/PCL film pokazao lošu termičku stabilnost. Test biorazgradivosti zakapanjem u tlo treba produžiti do njegovog punog potencijala, a ostale karakteristike kao što su propusnost vode, propusnost svjetla, kristalnost i očuvanje topline također treba istražiti. Površinska morfologija PHA sloja, sloja PCL i dvosloja PHA/PCL prikazana je na slici 9. Film PHA sloja pokazao je nepravilnu i grubu površinu, što je u skladu s visokom krtosti PHA polimera. Površina PCL sloja je glatka i homogena. Površina PHA/PCL dvosloja je glatka, kompaktna, gusta i homogena, a presjek PHA/PCL dvosloja jasno pokazuje ravnomjerne slojeve. Opažanja dokazuju vrlo ravnomjerno i čvrsto povezivanje PHA i PCL. [40]



Slika 16. SEM mikrografije za: (a) jednoslojni PHA film; (b) jednoslojni PCL film; (c) dvoslojni PHA/PCL film i (d) presjek dvoslojnog PHA/PCL filma [40]

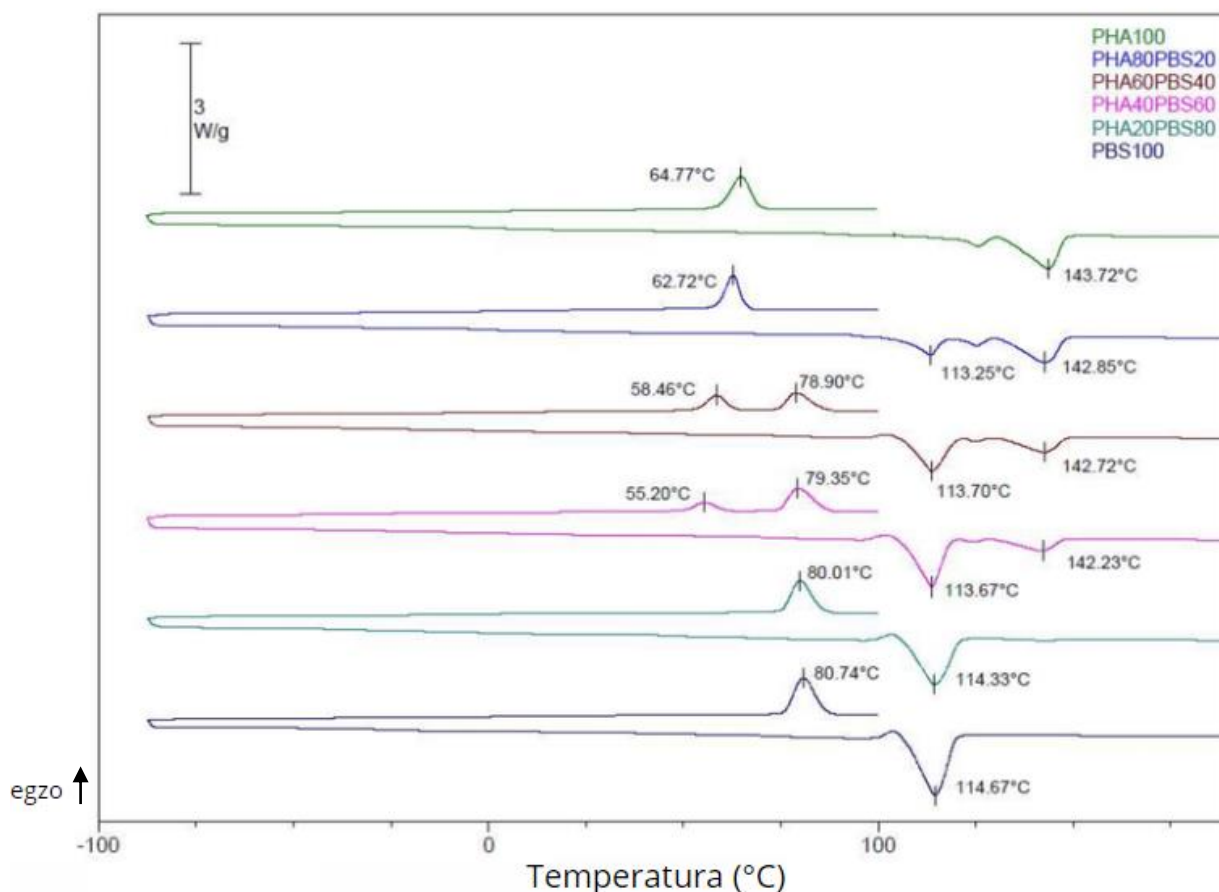
4.1.3 POLIHIDROKSIALKANOAT/POLIBUTILEN SUKcinAT (PHA/PBS)



Slika 17. Struktura polibutilen sukcinata (PBS) [41]

Jordá-Reolid i suradnici proučavali su kompatibilnost komponenata mješavine PHA/PBS pomoću dvije komplementarne tehnike. [42] Prva tehnika je diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) kojom su se odredili fazni prijelazi, temperature staklastog prijelaza, temperature taljenja te izračunat stupanj kristalnosti materijala nakon početnog tretmana zagrijavanjem kako bi se eliminirala toplinska povijest u fazama obrade materijala (ekstruzija, peletiranje i injektiranje). Dodatno je korištena pretražna elektronska mikroskopija (SEM) koja je omogućila promatranje različitih faza smjese te njihove interakcije. Prvo zagrijavanje provedeno je kako bi se izbrisala toplinska povijest materijala, zatim je proveden ciklus hlađenja i drugi tretman zagrijavanjem kako bi se procijenili toplinski prijelazi svake komponente smjese. [42]

Slika 18 prikazuje termograme PHA i PBS mješavina. Temperature taljenja i temperature kristalizacije za svaku komponentu mogu se promatrati prema količini PHA i PBS u svakoj mješavini. Osim toga, izračunate su entalpije taljenja i stupanj kristalnosti svake komponente za svaku formulaciju. Vrijednosti temperature, entalpije taljenja i stupanj kristalnosti za PHA/PBS mješavine prikazane su u tablici 2. [42]



Slika 18. DSC krivulje PHA/PBS mješavina [42]

Tablica 2. Vrijednosti temperature taljenja, entalpije taljenja i stupanj kristalnosti PHA/PBS mješavina [42]

Uzorci	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m1}/\text{Jg}^{-1}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m2}/\text{Jg}^{-1}$	$\chi(\text{PBS})/\%$	$\chi(\text{PHA})/\%$
PHA100	-	-	143,72	46,28	-	31,63
PHA80/PBS20	113,25	14,71	142,85	30,23	66,68	25,83
PHA60/PBS40	113,70	36,63	142,75	12,78	83,02	14,56
PHA40/PBS60	113,67	37,37	142,23	12,77	56,47	21,82
PHA20/PBS80	114,33	42,05	143,14	1,58	47,65	5,40
PBS100	114,67	59,17	-	-	53,64	-

U istraživanju je istaknuta temperatura taljenja PHA 143,72 °C, a temperatura taljenja PBS-a 114,67 °C. Dodatkom PBS-a u PHA, temperatura taljenja PHA je malo promijenjena; varijacije su bile oko 1 °C. Temperatura taljenja PBS-a također je pomaknuto prema nižim vrijednostima. Stoga, budući da su oba tališta održana, male varijacije u temperaturama taljenja nisu pokazale dobru interakciju između polimera. Stupanj kristalnost PHA je smanjena s povećanjem udjela PBS-a, iznoseći 5,40% sa sadržajem PBS-a od 80 mas.%. Dodatkom PBS-a u PHA, opaženo je smanjenje Youngovog modula (E) kako je prikazano u tablici 3. [42]

Tablica 3. Youngovog modula za čisti PHA, čisti PBS te mješavine PHA/PBS [42]

Uzorci	E (MPa)
PHA100	1090 \pm 73
PHA80/PBS20	907 \pm 58
PHA60/PBS40	766 \pm 61
PBS100	607 \pm 18

U navedenom radu uočeno je da dodavanje PBS-a u PHA poboljšava elastičnost PHA. Međutim, uočen je nedostatak kompatibilnosti između PBS-a i PHA polimera koji je uzrokovao smanjenje otpornosti mješavine na udarce. [42]

4.1.4 POLIHIDROKSIALKANOAT/POLIAMID (PHA/PA)

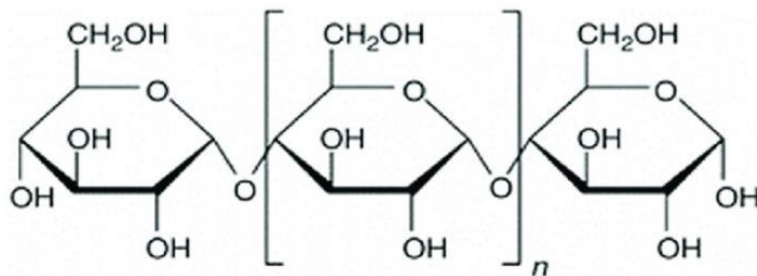
Biorazgradivi poliamid (PA) umješava se s PHA kako bi se poboljšala fleksibilnost i otpornost na udarce, što povećava mogućnosti industrijske primjene. PA je smola koja sadrži monomere amida povezane peptidnim vezama, a može se proizvoditi postupkom sinteze u čvrstoj fazi ili polimerizacijom u koracima. Biorazgradiva PA smola može se proizvesti od visokog ulja (*tall oil*) kroz procese dimerizacije i polikondenzacije. Visoko ulje je viskozna tamnožuta tekućina koja se dobiva iz borovih stabala te predstavlja nusproizvod u industriji papira i celuloze. Ovaj biorazgradivi PA karakterizira visoka fleksibilnost, niska temperatura omekšavanja, visoka viskoznost i nizak udio vode. Biorazgradivi PA široko se koristi u industrijskim primjenama kao što su ljepila, veziva za tinte i premazi. Miješanje PHA s biorazgradivim PA istraženo je prvenstveno kako bi se poboljšala čvrstoća PHA. [43]

Serijska mješavina biorazgradivog PA i PHB mehanički je miješana u različitim omjerima u ekstruderu. Eksperimenti s malim amplitudama oscilacijskog smicanja korišteni su za proučavanje utjecaja miješanja na viskoelastična svojstva kao funkciju sastava mješavine i kutne frekvencije. Mehanička, toplinska i morfološka svojstva mješavina analizirana su pomoću dinamičke mehaničke analize, diferencijalne pretražne kalorimetrije, termogravimetrijske analize, skenirajuće elektronske mikroskopije i ispitivanja mehaničkih svojstava. Kompleksna viskoznost mješavina značajno je porasla s povećanjem koncentracije PHA i dostigla maksimalnu vrijednost za mješavinu koja sadrži 80 mas.% PHA. Uz to, vlačna čvrstoća mješavina znatno je povećana kako se udio PHA povećavao. Kod mješavina koje su sadržavale više od 50 mas.% PA, uzorci su se slomili tek nakon vrlo velikog istezanja (do

465%) bez značajnog smanjenja vlačne čvrstoće. Veličina čestica dispergirane faze znatno se povećala, a mješavine su postale krte s povećanjem koncentracije PHA. Također, koncentracija PA imala je značajan utjecaj na temperaturu relaksacije navedenih mješavina. Rezultati su pokazali da se termomehanička i reološka svojstva PHA/PA mješavina mogu prilagoditi za specifične primjene te da ove mješavine mogu zadovoljiti mehaničke zahtjeve potrebne za fleksibilne, na udarce otporne biorazgradive polimere. [43]

4.2 KOMPOZITI NA BAZI PHA

4.2.1 POLIHIDROKSIALKANOAT/ŠKROB



Slika 19. Struktura škroba [4]

Miješanjem škroba i PHA poboljšavaju se fizikalno-kemijska svojstva. Sun i suradnici primijetili su da kompozitna folija od hidroksipropil-diškrob-fosfata (HPDSP) i PHA pokazuje homogenu teksturu, povećanu kristaliničnost te smanjenu propusnost za kisik i vlagu. Osim toga, kompozitna folija ima veću toplinsku stabilnost, visoku elastičnost i veliku vlačnu čvrstoću. [44]

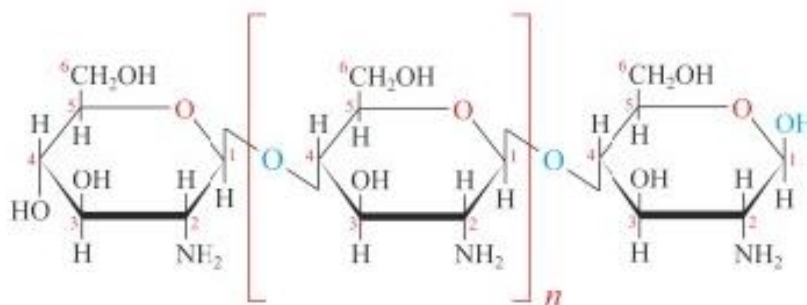
Garcia i suradnici primijetili su da upotreba tehnike puhanja za proizvodnju bio-plastike na bazi mješavine škroba i PHA povećava vlačnu čvrstoću i modul elastičnosti. [45] Miješanjem škroba i PHA poboljšavaju se mehanička svojstva te vodonepropusnost u usporedbi s filmovima čistog škroba. Međutim, kompatibilnost između škroba i PHA je loša zbog razlika u polaritetima; škrob je hidrofilan dok je PHA hidrofoban. [45]

Škrob nije pravi termoplast, ali u prisutnosti plastifikatora (voda, glicerol, sorbitol, itd.) na visokim temperaturama (90 – 180°C), lako se topi i teče, što omogućava njegovu uporabu kao materijala za injekcijsko prešanje, ekstrudiranje ili puhanje, slično većini konvencionalnih sintetičkih termoplastičnih polimera. Termoplastični škrob ima dva glavna nedostatka u usporedbi s većinom plastika koje su trenutno u upotrebi: uglavnom je topiv u vodi i ima loša mehanička svojstva. [46]

Zhang i suradnici proučavali su mješavine poli(3-hidroksibutirata) (PHB) i škrobnog acetata (SA) i otkrili su da su PHB i SA nemješljivi. [47] Entalpija taljenja PHB faze u mješavini bila je blizu vrijednosti za čisti PHB. Temperature staklastog prijelaza PHB-a u mješavinama ostale su nepromijenjene. FTIR apsorpcije hidroksilnih skupina SA i karbonilnih skupina PHB pokazale su se neovisnima o pojedinoj komponenti. Kristalizacija PHB-a bila je pod utjecajem dodatka SA komponente. Temperatura i entalpija neizotermne kristalizacije PHB-a u mješavinama bile su znatno niže od čistog PHB-a. [47]

Willett i suradnici koristili su grafitirane kopolimere škroba i glicidil metakrilata (škrob-g-PGMA) kako bi poboljšali mehanička svojstva kompozita s PHBV-om. [48] Vlačna i savojna čvrstoća kompozita bila je veća sa škrob-g-PGMA u usporedbi s netretiranim škrobom te se povećavala s povećanjem udjela graftiranja. Graftiranje nije značajno promijenilo Yangov modul i istezanje ovih mješavina. Svim uzorcima povećala se masa nakon uranjanja u vodu tijekom 28 dana. Vlačna čvrstoća i Yangov modul smanjili su se s apsorpcijom vode, dok se žilavost značajno povećala s graftiranim škrobom. SEM snimke kriogenih lomnih površina pokazale su poboljšanu adheziju između modificiranog škrob-g-PGMA i PHBV matrice. [48]

4.2.2 POLIHIDROKSIALKANOAT/KITIZAN



Slika 20. Struktura kitozana [49]

Kitozan je linearni polisaharid koji sadrži deacetilirane i acetilirane jedinice. Acetilirana jedinica sadrži N-acetil-D-glukozamin, dok deacetilirana jedinica sadrži β -(1,4) D-glukozamin. Kitozan se najčešće dobiva tretiranjem materijala dobivenog od rakova s alkalnom tvari kao što je natrijev hidroksid. Odnosno, kitozan je polisaharid ekstrahiran iz rakova. Njegovo kemijsko ime je 2-amino-2-deoksi- β -D-glukopiranoza s molekularnom formulom $(C_6H_{11}O_4N)_n$. Svojstva kitozana su biokompatibilnost, biorazgradivost, hidrofilnost, netoksičnost i antimikrobna aktivnost. Kitozan se smatra idealnim za ojačavanje polimernih matrica zbog prisutnosti funkcionalnih skupina kao što su amino, amidne i hidroksilne skupine. [50]

Ikejima i suradnici razvili su filmove od mješavina poli(3-hidroksibutirne kiseline) (PHB) s alfa-hitinom i kitozonom kao potpuno biorazgradive poliestar/polisaharidne kompozite. [51] DSC analiza otkrila je da se kristalizacija PHB-a u tim mješavinama smanjuje kada se poveća udio polisaharida. Isti trend bio je vidljiv i iz intenziteta FTIR apsorpcije karbonila iz PHB-a. Otkriveno je da kitozan ima jaču sposobnost smanjenja kristalizacije PHB-a od alfa-hitina. ^{13}C NMR spektroskopija pokazala je da je PHB u mješavinama zarobljen u "staklastom" okruženju polisaharida. [51]

Kristalizacija i biorazgradivost istraženi su za filmove od mješavina poli(3-hidroksibutirne kiseline) (PHB) s hitinom i kitozonom. Mješavine filmova pokazale su pikove rendgenske difrakcije (XRD) koji potječu od kristalne komponente PHB-a. U mješavinama PHB/hitina i PHB/kitozana, temperatura staklišta PHB-a, opažene dinamičkom mehaničkom analizom, bile su gotovo iste kao kod čistog PHB-a. Filmovi od mješavina PHB/hitina i PHB/kitozana razgradili su se u okolišnom mediju te su pokazali bržu biorazgradnju nego čiste komponente polimera. [52]

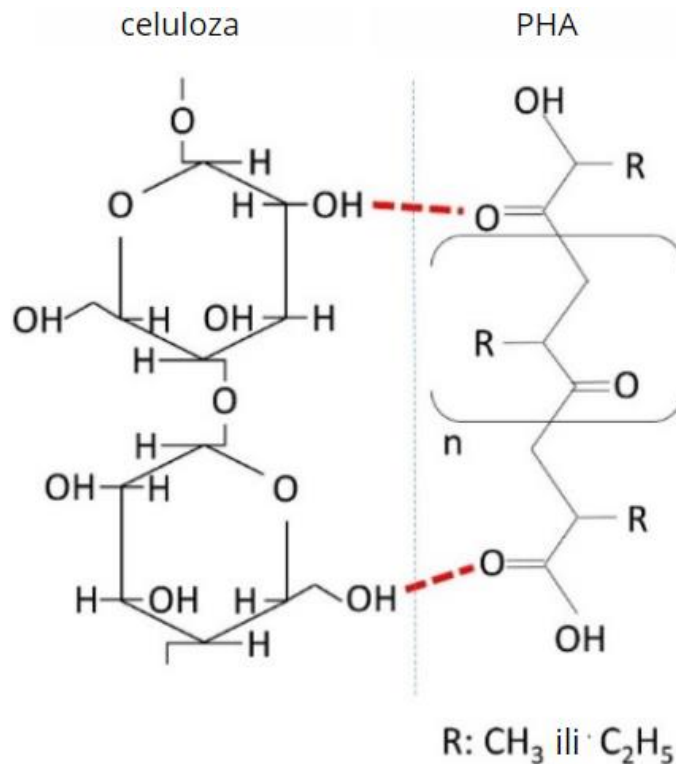
Karbasi i suradnici pripremili su mješavinu PHB-a i kitozana koristeći trifluorooctenu kiselinu kao otapalo, a zatim su izradili nosivu strukturu (konstrukt) kao trodimenzionalni supstrat u inženjerstvu hrskavičnog tkiva. [53] Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) pokazala je da se kristalizacija PHB-a u ovim mješavinama smanjuje kako se koncentracija kitozana povećava od 10 do 40 mas. %. Apsorpcija vode nosive strukture povećavala se s povećanjem koncentracije kitozana. Istraživanje razgradnje in vitro pokazalo je da je brzina razgradnje nosive strukture od mješavine PHB-a i kitozana bila veća nego kod čistog PHB, a otapanje kitozana moglo je neutralizirati kiselost proizvoda. Dobiveni rezultati

sugeriraju da bi ovaj novi pristup razvijanja nosive strukture od mješavine PHB-a i kitozana mogle poslužiti kao trodimenzionalni supstrat u inženjerstvu hrskavičnog tkiva. [53]

Zhuikova i suradnici u svome radu pružaju sveobuhvatan pregled razvoja i istraživanja biokompozitnih materijala temeljenih na poli(3-hidroksibutiratu) (PHB) i kitozanu, s posebnim naglaskom na njihovu primjenu u biomedicinskom i ekološkom području. [54] PHB je privukao značajnu pažnju zbog svoje biorazgradivosti i biokompatibilnosti, što ga čini pogodnim za razne biomedicinske primjene, poput nosive strukture za inženjerstvo tkiva i kao materijala za šavove. Međutim, PHB ima određene nedostatke, uključujući krtost i relativno nisku toplinsku stabilnost. Uvođenjem kitozana u PHB matricu, istraživači nastoje poboljšati nedostatke PHB—a kao i proširiti primjenu PHB-a. Kitozan je poznat po svojim antibakterijskim svojstvima, biokompatibilnosti i sposobnosti oblikovanja filmova. Njegovo uključivanje u PHB matricu može značajno poboljšati mehanička svojstva kompozita, poput elastičnosti i čvrstoće, a također poboljšava antibakterijska svojstva kompozita, što je ključno za medicinske primjene. Osim toga, kitozan može utjecati na razgradnju PHB-a, omogućujući kontroliranu biorazgradnju koja je korisna u medicinskim implantatima i sustavima za kontrolirano otpuštanje lijekova. Zhuikova i suradnici u svome radu opisuju različite metode pripreme kompozita PHB-kitozan, uključujući otapanje u zajedničkom otapalu, taloženje miješanjem i elektroispredanje. [54] Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i nedostatke, a izbor metode može značajno utjecati na svojstva konačnog materijala. Na primjer, taloženje miješanjem se pokazalo kao učinkovito u homogenom miješanju komponenti, dok elektroispredanje omogućuje proizvodnju nanovlakana s velikom specifičnom površinom, što je korisno u biomedicinskim primjenama. Biokompoziti PHB/kitozan imaju širok spektar potencijalnih primjena. U medicini se mogu koristiti kao materijali za šavove, nosači za regeneraciju tkiva, sustavi za kontrolirano otpuštanje lijekova te kao antibakterijski filmovi za rane. Njihova biokompatibilnost i mogućnost prilagodbe razgradnje čine ih idealnim za ove svrhe. Unatoč brojnim prednostima, još uvijek postoje izazovi u razvoju i komercijalizaciji PHB/kitozan kompozita. Ključni izazovi uključuju postizanje homogenosti u miješanju komponenti, osiguranje konzistentnih mehaničkih svojstava i optimizaciju procesa proizvodnje za industrijsku primjenu. Nadalje, troškovi pri proizvodnji ovih kompozita također predstavljaju izazov, s obzirom na relativno visoke cijene PHB-a i kitozana u usporedbi s konvencionalnim polimerima. [54]

4.2.3 POLIHIDROKSIALKANOAT/CELULOZA

Marmol i suradnici u svome radu istražili su upotrebu celuloznih mikrovlakana (MF) dobivenih jednostavnom vodenom disperzijom kraft papira za ojačavanje filmova polihidroksialkanoata (PHA). [55] Na slici 21. prikazano je spajanje PHA i celuloze. S jedne strane, korištenje mikrovlakana (MF) iz kraft celuloze stvara put za uključivanje recikliranog papira u kompozitnu proizvodnju, što povećava održivost i smanjuje troškove proizvodnje. S druge strane, mikrovlakna (MF) mogu pomoći u poboljšanju prijanjanja između polimerne matrice i ojačanja od prirodnih vlakana. Celuloza je prirodni polimer koji je izuzetno čvrst i krut pa se očekivalo da će njezino dodavanje poboljšati mehanička svojstva PHA. Istraživanje je provedeno kroz seriju pokusa u kojima su proizvedeni kompoziti od PHA s različitim udjelima CMF-a, a zatim su analizirana njihova svojstva, uključujući čvrstoću, elastičnost i toplinsku stabilnost. Rezultati su pokazali da dodatak CMF-a značajno poboljšava mehanička svojstva PHA kompozita. Konkretno, povećanje udjela CMF-a dovelo je do povećanja vlačne čvrstoće i modula elastičnosti kompozita, što ukazuje na poboljšanu krutost i otpornost materijala. Termička analiza pokazala je da CMF doprinosi povećanju toplinske stabilnosti PHA. To je važno za proširenje potencijalne primjene PHA u industrijama gdje su potrebni materijali otporni na toplinu. Iako je dodatak CMF-a poboljšao neka svojstva PHA, istraživanje je također otkrilo izazove u postizanju homogenosti materijala, što može utjecati na ponovljivost svojstava i proizvodni proces. Također, prekomjerni udio CMF-a može dovesti do krhkosti kompozita, što bi moglo ograničiti njihovu primjenu u određenim područjima. [55]



Slika 21. Shematski prikaz spajanja celuloze i PHA [55]

Zaharia i suradnici temeljito su analizirali kompozite bakterijske celuloze (BC) i PHA kako bi se utvrdila njihova struktura, mehanička svojstva i termička stabilnost. [56] Koristili su pretražnu elektronsku mikroskopiju (SEM), infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom (FTIR) te termogravimetrijsku analizu (TGA). Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) pokazala je homogenu distribuciju PHA unutar osnovnog materijala bakterijske celuloze, potvrđujući uspješnu integraciju dva materijala. FTIR analizom potvrđene su kemijske interakcije između BC i PHA, što je ključno za stabilnost i funkcionalnost kompozita. Rezultati TGA pokazali su da dodavanje PHA poboljšava termičku stabilnost kompozita, što je važno za primjene u medicini gdje su potrebni materijali koji mogu izdržati različit raspon temperatura. Testovi mehaničkih svojstava pokazali su da kompoziti PHA/BC imaju poboljšanu čvrstoću i elastičnost u usporedbi s čistom BC. Ova poboljšanja su ključna za njihovu primjenu kao nosači u inženjerstvu tkiva jer osiguravaju strukturalni integritet i otpornost na fizičke stresove unutar tijela. [56] Biološka evaluacija provedena je in vitro, koristeći stanice ljudskog podrijetla kako bi se ispitala sposobnost kompozita da podrže rast i diferencijaciju stanica. Kompoziti nisu pokazali znakove citotoksičnosti, što ukazuje na njihovu sigurnost za upotrebu u tijelu. Također, stanice su uspješno proliferirale na površini

kompozita, dokazujući da materijal podržava rast stanica, što je ključno za regeneraciju tkiva te su zadržale svoju prirodnu morfologiju tijekom vremena, što dodatno potvrđuje biokompatibilnost kompozita. Istraživanje je pokazalo da PHA/BC kompoziti imaju značajan potencijal za primjenu u inženjerstvu tkiva, posebno u regeneraciji kostiju i hrskavice. Kombinacija mehaničkih svojstava, biokompatibilnosti i biorazgradivosti čini ih idealnim kandidatima za nosače koje bi mogli zamijeniti ili podržati regeneraciju oštećenog tkiva. [56]



Slika 22. Proizvodnja bakterijske celuloze [57]

4.2.4 POLIHIDROKSIALKANOAT/DRVO

Kompoziti od drva i plastike (WPC) odnose se na bilo koje kompozite koji sadrže drvo (u bilo kojem obliku) i polimer (termoset ili termoplast). Prvi WPC-ovi potječu iz ranih 1900-ih i sastojali su se od fenol-formaldehida (termoset) i drvenog brašna, a prodavani su pod trgovačkim imenom Bakelit. Primjer bakelita prikazan je na slici 23. Danas se većina WPC-ova fokusira na kompozite drva i termoplasta. Rast industrije WPC-a uključivao je povezivanje dviju industrija koje su povijesno malo znale jedna o drugoj i imale vrlo različite stručnosti i perspektive. Industrija plastike posjeduje znanje o preradi plastike, dok industrija proizvoda od drva ima više iskustva i resursa u tržištima građevinskih i papirnih proizvoda. Stoga su prerađivačima plastike često nedostajala znanja o drvu i nisu željeli zamijeniti postojeća punila (staklo ili ugljen) drvenim vlaknima, iako dolaze iz obnovljivih izvora, jeftinija su, lakša i manje abrazivna za preradu. Glavni problemi povezani s drvenim brašnom/vlaknima bili su niska gustoća, niska toplinska stabilnost iznad 200 °C i sklonost upijanju vlage. Međutim, ti su problemi postupno riješeni. Odabrani su termoplasti koji se tope ili mogu biti obrađivani na

temperaturama ispod temperatura toplinske razgradnje drvenih vlakana, kao što su specifične vrste polipropilena (PP), polietilena (PE) i poli(vinil-klorida) (PVC). Napredak u tehnologiji miješanja omogućio je lakšu preradu i smanjio upijanje vlage. [58]



Slika 23. 1953 Tesla Talisman radio od bakelita [58]

Kompoziti drvo-PHA mogli bi smanjiti troškove ulaska na tržište na 21% cijene čistog PHA. Međutim, trenutni nedostatak kompozita drvo-PHA je niska deformacija pri lomu, što rezultira lošijom otpornošću na udarce i ograničava područje primjene. Iako su komercijalno dostupni WPC-ovi tijekom posljednjeg desetljeća poboljšali svoju deformaciju pri lomu, ta poboljšanja još nisu postignuta za kompozite drvo-PHA. Dodatni izazov je što, iako kompoziti drvo-PHA donose 21% smanjenje troškova u usporedbi sa sličnim čistim PHA proizvodima, njihovi troškovi još uvijek su viši u odnosu na WPC-ove na bazi nafte. [58]

Chan i suradnici proveli su usporedno istraživanje koje je proučavalo mehaničku stabilnost biokompozita temeljenih na polihidroksialkanoatu (PHA) i drvnom brašnu s 50% udjela drva u stvarnim uvjetima, uključujući unutarnje, vanjske i uvjete u tlu. [59] Na slici 24 prikazano je drveno brašno. Kompoziti od polilaktidne kiseline (PLA) i polietilena (PE) korišteni su kao referentni materijali za usporedbu. Istraživanja starenja tijekom 12 mjeseci pokazala su da su PHA kompoziti bili mehanički stabilni u unutarnjim uvjetima. Smanjenje mehaničke stabilnosti uočeno je pri izloženosti vanjskim uvjetima. U tlu, biokompoziti su se kontinuirano razgrađivali do potpunog gubitka mehaničkih svojstava, za razliku od kompozita na bazi PLA i PE. Općenito, brzina apsorpcije vode i brzina biorazgradnje polimera su ključni faktori koji utječu na mehaničku stabilnost tijekom vremena. Navedeni faktori potiču nastanak pukotina i šupljina, što oslabljuje svojstva materijala pod mehaničkim opterećenjem. Bez

nastanka pukotina, kompoziti su zadržali mehanička svojstva tijekom vremena starenja. Rezultati pružaju osnovu za razmatranje strateških primjena WPC-a temeljenog na PHA-u u slučajevima gdje su potrebni dugotrajni ili vremenski ograničeni mehanički učinci. [59]

Istraživanja starenja koja su proučavala izloženost okolišnim uvjetima tijekom razdoblja od 12 mjeseci sugeriraju da su nepremazani kompoziti PHA/drveno brašno (WF) ostali mehanički stabilni u unutarnjim uvjetima. Na otvorenom, izloženost različitim elementima i prodor vlage, uz kolonizaciju bakterijama i plijesnima, povećava rizik od pogoršanja mehaničkih svojstava uzoraka. Inkubacija u tlu dovela je do bržeg ulaska vlage i mikrobiološki posredovane enzimske razgradnje kod nepremazanih PHA/WF biokompozita, što je rezultiralo potpunim gubitkom mehaničkih svojstava unutar 12 mjeseci. Nasuprot tome, promjene svojstava kod kompozita na bazi PE i PLA bile su mnogo manje. Rezultati sugeriraju da je stupanj enkapsulacije higroskopskog drvnog brašna ključan faktor koji kontrolira mehaničku izdržljivost kompozitnih materijala u vanjskom okruženju, neovisno o vrsti polimernog osnovnog materijala. U tlu, osim štete uzrokovane vlagom, brzina biorazgradnje polimernog osnovnog materijala bila je ključna za određivanje mehaničke stabilnosti WPC-a. Kombinirani učinci difuzije vlage i biorazgradnje PHA doveli su do nastanka pukotina i šupljina. S interkonekcijom pukotina i oštećenja, kompoziti su mogli podnijeti samo minimalna opterećenja. [59]



Slika 24. Drveno brašno [60]

5. ZAKLJUČAK

- ✓ Mješavine PHA i PLA polimera koriste se za kombiniranje prednosti oba materijala. PLA je krut, ali krhak materijal, dok PHA pridonosi fleksibilnosti. Korištenjem PLA u kombinaciji s PHA postiže se poboljšanje obradivosti i bolja toplinska stabilnost mješavina.
- ✓ Mješavine PHA/PCL pružaju poboljšanu kombinaciju svojstava, gdje PHA osigurava biorazgradivost, dok PCL doprinosi glatkoći i elastičnosti materijala. Ovisno o omjerima u mješavini, može se postići optimalna ravnoteža između mehaničke čvrstoće i fleksibilnosti, što ove materijale čini posebno pogodnima za primjene poput folija za malčiranje i biorazgradivih ambalažnih materijala.
- ✓ PBS je biorazgradivi poliestar koji se koristi za poboljšanje elastičnosti PHA. Mješavine PHA/PBS omogućuje bolju toplinsku stabilnost i elastičnost u usporedbi s čistim PHA. Navedene mješavine koriste se u proizvodnji fleksibilnih ambalažnih materijala te drugih proizvoda gdje je potrebna kombinacija fleksibilnosti i biorazgradivosti.
- ✓ Mješavine PHA s poliamidom (PA) koriste se za poboljšanje mehaničkih svojstava PHA, posebno čvrstoće i otpornosti na udarce. Poliamid pridonosi čvrstoći i otpornosti na toplinu, što PHA/PA mješavine čini pogodnim za tehničke primjene gdje je potrebna visoka otpornost na mehanička naprezanja i toplinu.
- ✓ Mješavine PHA i škroba pokazuju poboljšana mehanička svojstva kao što su vlačna čvrstoća i modul elastičnosti u odnosu na filmove izrađene od čistog škroba. Kombinacija škroba i PHA povećava vodonepropusnost, čime se poboljšavaju svojstva u usporedbi s čistim škrobom. Međutim, kompatibilnost između škroba i PHA je oslabljena zbog njihovih različitih polariteta.
- ✓ Kitozan je prirodni polimer s antimikrobnim svojstvima koji se koristi kao punilo u PHA kompozitima. Kompoziti PHA/kitozan imaju poboljšana antimikrobna svojstva i biorazgradivost, što ih čini prikladnima za medicinske primjene, uključujući sustave za kontrolirano otpuštanje lijekova. Ključni izazovi u komercijalizaciji PHA/kitozan kompozita uključuju postizanje homogenosti, osiguranje konzistentnih mehaničkih svojstava i optimizaciju procesa proizvodnje za industrijsku primjenu.
- ✓ Celuloza se koristi kao punilo u PHA kompozitima kako bi se poboljšala mehanička svojstva, uključujući čvrstoću i krutost. Kompoziti PHA/celuloza imaju dobru termičku stabilnost i biorazgradivost. Međutim, izazov je postići dobru kompatibilnost između PHA i celuloze, što se može poboljšati kemijskim modifikacijama. Kompoziti bakterijska

celuloza/PHA imaju značajan potencijal za primjenu u inženjerstvu tkiva, posebno u regeneraciji kostiju i hrskavice.

- ✓ Kompoziti PHA/drveno brašno s 50 mas. % udjela drva pokazuju različitu mehaničku stabilnost ovisno o uvjetima izloženosti. Dok u unutarnjim uvjetima zadržavaju stabilnost, izloženost vanjskim uvjetima smanjuje njihovu mehaničku otpornost, a u tlu se potpuno razgrađuju u roku od 12 mjeseci. Prednost ovih kompozita je smanjenje troškova proizvodnje na 21 % cijene čistog PHA, ali nedostatak je niska deformacija pri lomu, što rezultira slabijom otpornošću na udarce.

6. LITERATURA

- [1] Kovačić, T. Struktura i svojstva polimera. Sveučilište u Splitu, Split, 2010., str. 1.
- [2] Young, R.J., Lovell, P.A. Introduction to Polymers (3rd ed.). CRC Press, 2011.
- [3] Leja, K., Lewandowicz, G. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. Polish Journal of Environmental Studies, 19(2) (2010), 255-266.
- [4] Samir, A., Ashour, F.H., Hakim, A.A.A., et al. Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. Nature Partner Journals Materials Degradation, 6 (2022), 68.
- [5] Reddy, C.S.K., Ghai, R., Rashmi, Kalia, V.C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. Bioresource Technology, 87 (2003), 137-146.
- [6] Aghaali, Z., Naghavi, M.R. Biotechnological Approaches for Enhancing Polyhydroxyalkanoates (PHAs) Production: Current and Future Perspectives. Current Microbiology, 80 (2023), 1-11.
- [7] Vicente, D., Proença, D.N., Morais, P.V. The Role of Bacterial Polyhydroalkanoate (PHA) in a Sustainable Future: A Review on the Biological Diversity. International Journal of Environmental Research and Public Health, 20(5) (2023), 2959.
- [8] <https://www.texspacetoday.com/pha-alternative-to-polyester/>(pristup 10. kolovoza 2024.)
- [9] Palmeiro-Sánchez, T., O’Flaherty, V., Lens, P.N.L. Polyhydroxyalkanoate bio-production and its rise as biomaterial of the future. Journal of Biotechnology, 348 (2022), 10-25.
- [10] Macrae, R.M., Wilkinson, J.F. Poly-beta-hydroxybutyrate metabolism in washed suspensions of Bacillus cereus and Bacillus megaterium. Journal of General Microbiology, 19(1) (1958), 210-222.
- [11] Stanier, R.Y., Doudoroff, M., Kunisawa, R., & Contopoulou, R. The role of organic substrates in bacterial photosynthesis. Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 45(10) (1959), 1246-1260.
- [12] Wallen, L.L., Davis, E.N. Biopolymers of activated sludge. Environmental Science & Technology, 6(2) (1972), 161-164.
- [13] Khatami, K., Perez-Zabaleta, M., Owusu-Agyeman, I., et al. Waste to bioplastics: How close are we to sustainable polyhydroxyalkanoates production? Waste Management, 118 (2020), 155-172.
- [14] Ren, Y., Ling, C., Hajnal, I., Wu, Q., Chen, G.Q. Construction of Halomonas bluephagenesis capable of high cell density growth for efficient PHA production. Applied Microbiology and Biotechnology, 102 (2018), 7145-7157.

- [15] Naser, A.Z., Deiab, I., & Darras, B.M. Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: A review. *RSC Advances*, 11(39) (2021), 25339-25363.
- [16] Mahato, R.P., Kumar, S., Singh, P. Production of polyhydroxyalkanoates from renewable resources: a review on prospects, challenges and applications. *Archives of Microbiology*, 205(2) (2023), 172.
- [17] Kaniuk, Ł., Stachewicz, U. Development and Advantages of Biodegradable PHA Polymers Based on Electrospun PHBV Fibers for Tissue Engineering and Other Biomedical Applications. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 7(12) (2021), 5339-5362.
- [18] Jendrossek, D., Handrick, R. Microbial Degradation of Polyhydroxyalkanoates. *Annual Review of Microbiology*, 56 (2002), 403-432.
- [19] Volova, T.G., Prudnikova, S.V., Vinogradova, O.N., Syrvacheva, D.A., & Shishatskaya, E.I. Microbial Degradation of Polyhydroxyalkanoates with Different Chemical Compositions and Their Biodegradability. *Microbial Ecology*, 73(2) (2017), 353-367.
- [20] Feng, L., Wang, Y., Inagawa, Y., Kasuya, K., Saito, T., Doi, Y., & Inoue, Y. Enzymatic Degradation Behavior of Comonomer Compositionally Fractionated Bacterial Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)s by Poly(3-Hydroxyalkanoate) Depolymerases Isolated from *Ralstonia Pickettii* T1 and *Acidovorax* Sp. TP4. *Polymer Degradation and Stability*, 84(1) (2004), 95-104.
- [21] Rivera-Briso, A.L., & Serrano-Aroca, Á. *Polymers*, 10(1) (2018), 1-28.
- [22] Doi, Y., Kanesawa, Y., Kunioka, M., & Saito, T. Biodegradation of Microbial Copolyesters: Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) and Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-4-Hydroxybutyrate). *Macromolecules*, 23(1) (1990), 26-31.
- [23] Taguchi, S., Doi, Y. Polyhydroxyalkanoates: Biodegradable Plastics and Their Potential Applications. In M. Moeller & K. Matyjaszewski, *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (Vol. 9, pp. 627-686). Elsevier Science, 2012.
- [24] Chuah, J.A., Yamada, M., Taguchi, S., Sudesh, K., Doi, Y., & Numata, K. Biosynthesis and Characterization of Polyhydroxyalkanoate Containing 5-Hydroxyvalerate Units: Effects of 5HV Units on Biodegradability, Cytotoxicity, Mechanical and Thermal Properties. *Polymer Degradation and Stability*, 98(1) (2013), 331-338.
- [25] Yuan, J., Xing, Z.C., Park, S.W., Geng, J., Kang, I.K., Shen, J., Meng, W., Shim, K.J., Han, I.S., & Kim, J.C. Fabrication of PHBV/Keratin Composite Nanofibrous Mats for Biomedical Applications. *Macromolecular Research*, 17(11) (2009), 850-857.
- [26] <https://www.biobasedpress.eu/2016/08/pha-promising-versatile-biodegradable/> (pristup 17. srpnja 2024.)
- [27] Grigore, M.E., Grigorescu, R.M., Iancu, L., Ion, R.M., Zaharia, C., & Andrei, E.R. (2019). Methods of synthesis, properties, and biomedical applications of polyhydroxyalkanoates: A review. *Journal of Biomaterials Science*, 30(9), 695–712.

- [28] Samrot, A.V., Samanvitha, S.K., Shobana, N., Renitta, E.R., Senthilkumar, P., Kumar, S.S., Abirami, S., Dhiva, S., Bavanilatha, M., Prakash, P., et al. The Synthesis, Characterization and Applications of Polyhydroxyalkanoates (PHAs) and PHA-Based Nanoparticles. *Polymers*, 13(19) (2021), 3302.
- [29] Vigneswari, S., Noor, M.S.M., Amelia, T.S.M., Balakrishnan, K., Adnan, A., Bhubalan, K., Amirul, A.-A.A., Ramakrishna, S. Recent Advances in the Biosynthesis of Polyhydroxyalkanoates from Lignocellulosic Feedstocks. *Life*, 11(8) (2021), 807.
- [30] Castro-Mayorga, J.L., Fabra, M.J., Lagaron, J.M. Stabilized nanosilver based antimicrobial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites of interest in active food packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 33 (2016), 524-533.
- [31] Dalton, B., Bhagabati, P., De Micco, J., Padamati, R.B., O'Connor, K. A Review on Biological Synthesis of the Biodegradable Polymers Polyhydroxyalkanoates and the Development of Multiple Applications. *Catalysts*, 12(3) (2022), 319.
- [32] Yu, L., Dean, K., Li, L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31(6) (2006), 576-602.
- [33] Guzik, M., Witko, T., Steinbüchel, A., Wojnarowska, M., Sołtysik, M., & Wawak, S. What Has Been Trending in the Research of Polyhydroxyalkanoates? A Systematic Review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8 (2020), 959.
- [34] Nam, T., Ogihara, S., Kobayashi, S., & Satoshi, T. Interfacial, mechanical and thermal properties of coir fiber-reinforced poly(lactic acid) biodegradable composites. *Advanced Composite Materials*, 21(2) (2012), 103-122.
- [35] Ausejo, J.G., Rydz, J., Musioł, M., Sikorska, W., Sobota, M., Włodarczyk, J. A comparative study of three-dimensional printing directions: the degradation and toxicological profile of a PLA/PHA blend. *Polymer Degradation and Stability*, 152 (2018), 191-207.
- [36] Ecker, J.V., Burzic, I., Haider, A., Hild, S., Rennhofer, H. Improving the impact strength of PLA and its blends with PHA in fused layer modelling. *Polymer Testing*, 78 (2019), 105929.
- [37] Torğut, G., Gürler, N. Nanofiller reinforced biodegradable PHA/PLA composites: physico-chemical, thermal and dielectric properties. *Journal of Polymer Research*, 28(8) (2021), 452.
- [38] Kim, J., Park, S., Park, K., Kim, B.K. Non-Toxic Natural Additives to Improve the Electrical Conductivity and Viscosity of Polycaprolactone for Melt Electrospinning. *Applied Sciences*, 13 (2023), 1844.
- [39] Nishida, M., Tanaka, T., Hayakawa, Y., Ogura, T., Ito, Y. Multi-scale instrumental analyses of plasticized polyhydroxyalkanoates (PHA) blended with polycaprolactone (PCL) and the effects of crosslinkers and graft copolymers. *Polymer Testing*, 29(6) (2020), 637-650.

- [40] Othman, N.A.F., Selambakkannu, S., Seko, N. Biodegradable dual-layer Polyhydroxyalkanoate (PHA)/Polycaprolactone (PCL) mulch film for agriculture. *Energy Nexus*, 8 (2022), 100137.
- [41] Cakmak, O. Biodegradable Polymers—a Review on Properties, Processing, and Degradation Mechanism. *Circular Economy and Sustainability*, 4 (2023), 1-24.
- [42] Jordá-Reolid, M., Ibáñez-García, A., Catani, L., Martínez-García, A. Development of Blends to Improve Flexibility of Biodegradable Polymers. *Polymers*, 14 (2022), 5223.
- [43] Yang, S., Madbouly, S.A., Schrader, J.A., Grewell, D., Kessler, M.R., Graves, W.R. Processing and characterization of bio-based poly(hydroxyalkanoate)/poly(amide) blends: improved flexibility and impact resistance of PHA-based plastics. *Journal of Applied Polymer Science*, 27 (2015), 132.
- [44] Sun, S., Liu, P., Ji, N., Hou, H., Dong, H. Effects of various cross-linking agents on the physicochemical properties of starch/PHA composite films produced by extrusion blowing. *Food Hydrocolloids*, 77 (2018), 964-975.
- [45] Garcia, P.S., et al. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. *Industrial Crops & Products*, 33 (2014), 576-602.
- [46] Curvelo, A.A.S., de Carvalho, A.J.F., Agnelli, J.A.M. Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, 45(2) (2001), 183-188.
- [47] Zhang, L., Den, X., Zhao, S., Huang, Z. Biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and starch acetate. *Polymer International*, 44 (1997), 104-110.
- [48] Willett, J.L., Kotnis, M.A., O'Brien, G.S., Fanta, G.F., Gordon, S.H. Properties of starch–graft–poly(glycidyl methacrylate)–PHBV composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (1998), 1121-1127.
- [49] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kitozan> (pristup 12. kolovoza 2024.)
- [50] El-Hefian, E.A., Nasef, M.M., Yahaya, A.H. Chitosan-Based Polymer Blends: Current Status and Applications. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 36 (2014), 11-27.
- [51] Ikejima, T., Yagi, K., Inoue, Y. Thermal properties and crystallization behavior of poly(3-hydroxybutyric acid) in blends with chitin and chitosan. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(2) (1999), 413-421.
- [52] Ikejima, T., Inoue, Y. Crystallization behavior and environmental biodegradability of the blend films of poly(3-hydroxybutyric acid) with chitin and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 41 (2000), 351-356.
- [53] Karbasi, S., Khorasani, S.N., Ebrahimi, S., Khalili, S., Fekrat, F., Sadeghi, D. Preparation and Characterization of Poly (Hydroxy Butyrate)/Chitosan Blend Scaffolds for Tissue Engineering Applications. *Advanced Biomedical Research*, 5 (2016), 177.

- [54] Zhuikova, Y., Zhuikov, V., Varlamov, V. Biocomposite Materials Based on Poly(3-hydroxybutyrate) and Chitosan: A Review. *Polymers*, 14 (2022), 5549.
- [55] Marmol, G., Gauss, C., Fangueiro, R. Potential of Cellulose Microfibers for Reinforcing PHA and PLA Biopolymers. *Molecules*, 25 (2020), 4653.
- [56] Zaharia, C., Vasile, E., Galateanu, B., Bunea, M.-C., Casarica, A., & Stanescu, P. Bacterial Cellulose-polyhydroxyalkanoates Composites Synthesis, physico-chemical characterization and biological evaluation for tissue engineering. *Materiale Plastice*, 51 (2014), 1-5.
- [57] <https://ce-hub.org/knowledge-hub/nicer-case-study-materials-circularity-mc-bacterial-cellulose-production-fibre-spinning/> (pristup 12. kolovoza 2024.)
- [58] Vandi, L.J., Chan, C.M., Werker, A., Richardson, D., Laycock, B., Pratt, S. Wood-PHA composites: Mapping opportunities. *Materials*, 11(2) (2018), 15.
- [59] Chan, C. M., Vandi, L. J., Pratt, S., Werker, A., Richardson, D., Laycock, B. Mechanical stability of polyhydroxyalkanoate (PHA)-based wood plastic composites (WPCs). *Journal of Polymer Environment*, 28(4), (2020), 1571–1577.
- [60] Hongzhen, C., Yang, K., Weiming, Y. Effects of calcium carbonate on preparation and mechanical properties of wood/plastic composite, 10 (2017), 184-190.