# Priprema i karakterizacija mješavina polietilena s termoplastičnim škrobom

**Zovko, Romana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*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:149:200054

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**




*Repository / Repozitorij:*

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb








SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Romana Zovko

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Romana Zovko

# PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA MJEŠAVINA POLIETILENA S TERMOPLASTIČNIM ŠKROBOM

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Članovi ispitnog povjerenstva:
prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT
dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović, FKIT
izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, FKIT

Zagreb, srpanj 2018.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.*

*Zahvaljujem se mentorici, prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, na stručnom vodstvu i savjetima pri izradi diplomskog rada, te asistentici, dr. sc. Vesni Ocelić Bulatović na pomoći pri eksperimentalnom radu.*

*Zahvaljujem se obitelji, zaručniku i prijateljima što su bili uz mene.*

***Hvala Vam na strpljenju i podršci!***

## SAŽETAK:

Danas se kao ambalažni materijali uglavnom koriste sintetski polimerni materijali dobiveni iz nafte. Masovno iskorištavanje nafnih sirovina uzrokuje globalne klimatske promjene i osim toga, njihove raspoložive količine su ograničene, a dobiveni sintetski polimerni materijali nerazgradivi zbog čega dolazi do gomilanja ambalažne „plastike“ u okolišu. Iz tih je razloga tema brojnih znanstvenih radova razvoj biorazgradivih polimernih materijala iz obnovljivih izvora. Njihova primjena je, u odnosu na sintetske polimerne materijale, ograničena zbog lošijih svojstava i otežane prerade. Da bi se smanjila primjena sintetskih polimernih materijala, a u isto vrijeme zadržala kvaliteta i niska cijena ambalaže, kao dobro rješenje nameće se miješanje sintetskih i biorazgradivih polimera.

Biorazgradivi polimerni materijal pripremljen i karakteriziran u ovom radu dobiven je miješanjem polietilena niske gustoće (PE-LD) i plastificiranog pšeničnog škroba, tj. termoplastičnog škroba (TPS). TPS je plastificiran s 40 mas. % glicerola u jednopužnom ekstruderu, a u Brabender gnjetilici priređene su mješavine PE-LD/TPS sa masenim udjelom TPS-a u rasponu od 10 mas. % do 50 mas. %. Toplinska svojstva dobivenih mješavina određena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA). Struktura TPS-a i prirodnog škroba uspoređena je kombiniranom tehnikom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama i prigušene totalne refleksije, FTIR-ATR spektroskopijom. Mehanička svojstva mješavina određena su rasteznim ispitivanjem, a barijerna svojstva mjerenjem debljine njihova filma, propusnosti vodene pare, te apsorpcije vode. Miješanje TPS-a sa PE-LD-om rezultiralo je puno boljim toplinskim, mehaničkim i barijernim svojstvima, odnosno primjenskim svojstvima u odnosu na čisti TPS. Obratno, dodatkom TPS-a u PE-LD matricu narušavaju se mehanička svojstva PE-LD-a ali dobivene PE-LD/TPS mješavine imaju prihvatljiva svojstva, unutar granica primjene, što ukazuje na mogućnost daljnjeg razvoja i poboljšanja analiziranih mješavina. Također, ugradnja TPS-a u PE-LD matricu potiče biorazgradnju PE-LD/TPS mješavina pa je na taj način moguće dobiti visoko funkcionalni ambalažni materijal koji bi pridonio očuvanju okoliša i ljudskog zdravlja.



**Ključne riječi:** polietilen niske gustoće (PE-LD), termoplastični škrob (TPS), biorazgradivi polimeri, ambalažni materijali

## ABSTRACT:

Synthetic polymers, gotten from crude oil, are the most commonly used packaging materials today. A development of biomaterials from renewable sources has gained considerable momentum in recent times due to global climate change issues linked to mass-scale exploitation of petroleum-based feedstock whose volumes are limited. Synthetic polymer materials are non-biodegradable so there is also problem of accumulation of polymer packaging waste in the environment. The use of biodegradable polymers compared to synthetic polymeric materials is restricted due to their inferior properties and difficult way of processing. In order to reduce the amount of application of synthetic polymers, and maintain the quality and low cost packaging, blending synthetic and biodegradable polymers present itself as a good solution. In this study we have prepared biodegradable polymeric materials, by mixing low density polyethylene (LDPE) and plasticized wheat starch, i.e. thermoplastic starch (TPS), and characterised it with a number of techniques. TPS is prepared by coating with wheat starch 40 wt. % glycerol in single screw extruders. LDPE/TPS blends varied from 10% to 50 wt. % by weight of TPS were prepared in a Brabender mixer. The thermal properties of the composites are determined by the technique of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The structure of TPS and natural starch was compared by combined infrared spectroscopy technique with Fourier transforms and attenuated total reflection, FTIR-ATR spectroscopy. The mechanical properties of the composites are determined by tensile test and barrier properties by measuring the thickness of their film, water vapor permeability and water absorption. Mixing of TPS with LDPE has resulted in much better thermal, mechanical and barrier properties, i.e. application properties compared to TPS. Conversely, the mechanical properties of LDPE are disrupted by adding TPS to the LDPE matrix, but the LDPE/TPS blends have acceptable properties within the limits of application, indicating the possibility of further development and improvement of the analyzed blends. Also, incorporating TPS into a LDPE matrix encourages the biodegradation of LDPE/TPS blends, so it is possible to obtain high functional packaging material that would contribute to the preservation of the environment and human health.

**Key words:** low density polyethylene (LDPE), thermoplastic starch (TPS), biodegradable polymers, packaging materials

**SADRŽAJ:**

**1. UVOD ..... 1**

**2. TEORIJSKI DIO ..... 2**

2.1. POLIMERI ..... 2

2.2. POLIMERNI MATERIJALI ..... 5

2.2.1. Dodatci ..... 6

2.2.1.1. Plastifikatori ..... 7

2.2.2 Podjela polimernih materijala ..... 8

2.3. POLIETILEN (PE) ..... 9

2.3.1. Polietilen niske gustoće (PE-LD) ..... 11

2.3.2. PE kao ambalažni materijal ..... 12

2.3.3. Problem primjene polietilena ..... 13

2.4. BIORAZGRADIVI POLIMERI I NJIHOV RAZVOJ ..... 15

2.4.1. Škrob ..... 17

2.4.1.1. Termoplastični škrob ..... 19

2.4.2. Biorazgradivost polietilena ..... 21

2.5. POLIMERNE MJEŠAVINE ..... 22

2.5.1. Mješavine PE-LD/TPS ..... 23

2.6. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA ..... 25

2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) ..... 26

2.6.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) ..... 28

2.6.3. Određivanje debljine filmova (d) ..... 30

2.6.4. Propusnost vodene pare (PVP) ..... 30

2.6.5. Apsorpcija vode – bubrenje (AV) ..... 31

2.6.6. Mehanička svojstva polimera ..... 31

2.6.7. Infracrvena spektroskopija ..... 33

**3. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 34**

3.1. MATERIJALI ..... 34

3.2. PRIPRAVA TERMOPLASTIČNOG ŠKROBA ..... 34

3.3. PRIPRAVA PE-LD/TPS MJEŠAVINA ..... 34

3.4. METODE KARAKTERIZACIJE ..... 36

3.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) ..... 36

3.4.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) ..... 37

3.4.3. Određivanje debljine filmova ..... 37

3.4.4. Propusnost vodene pare (PVP) ..... 38
3.4.5. Apsorpcija vode, AV ..... 38
3.4.6. Mehanička svojstva ..... 39
3.4.7. FTIR-ATR spektroskopija ..... 39
**4. REZULTATI I RASPRAVA ..... 40**
4.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC) ..... 40
4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) ..... 43
4.3. DEBLJINA FILMA (d) ..... 48
4.4. PROPUSNOST VODENE PARE (PVP) ..... 49
4.5. APSORPCIJA VODE (AV) ..... 50
4.6. MEHANIČKA SVOJSTVA ..... 52
4.7. FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJA ..... 55
**5. ZAKLJUČAK ..... 56**
**6. POPIS SIMBOLA ..... 58**
**7. LITERATURA ..... 60**
**8. ŽIVOTOPIS ..... 64**

# 1. UVOD

U posljednjih nekoliko godina sve je veći broj istraživanja koja se bave potpunom ili djelomičnom zamjenom sintetske plastike biorazgradivim materijalima.[1]

Termoplastični materijali koji se trenutno najviše koriste kao ambalažni materijali su poliolefini, kao što su polietilen visoke gustoće (engl. *high density polyethylene*, HDPE), polietilen niske gustoće (engl. *low density polyethylene*, LDPE) i polipropilen (PP). Razlog njihove široke primjene su dobra mehanička svojstava, laka prerada i velika fleksibilnost, a glavni nedostatak je nerazgradivost. Budući da se njihova uporaba kontinuirano povećava, problem njihove reciklaže nakon uporabe postao je važan iz ekonomskih i okolišnih razloga. Naime, za razliku od stakla i metala, nakon čije se reciklaže dobivaju proizvodi čija su temeljna svojstva slična primarnim materijalima, svaki put kada se polimer ponovno prerađuje mijenjaju se određena fizička i mehanička svojstva zbog peroksidacije. Iako je značajno poboljšano recikliranje korištene plastike kako bi se smanjio njihov volumen na odlagalištima, recikliranje nije ni praktično ni ekonomično kada se ti materijali koriste kao vrećice, prevlake za zaštitu biljaka u poljoprivredi (tzv. agrotekstil), te kao plastika za pakiranje hrane. Budući da materijali koji se koriste u te svrhe imaju kratako vrijeme upotrebe i sadrže mnogo organskih ostataka, bilo bi bolje kada bi se takva plastična masa, pod normalnim uvjetima kompostiranja, razgradila u sigurne nusproizvode.[2] Osim toga, masovno iskorištavanje nafnih sirovina uzrokuje globalne klimatske promjene pa je tema brojnih znanstvenih radova razvoj materijala iz obnovljivih izvora.[3] Posebno je atraktivna ideja da se plastika na bazi nafte zamjeni materijalima na biljnoj bazi, npr. škrobom, jer se na taj način dobiva biorazgradivi krajnji proizvod. Takva zamjena pridonijela bi očuvanju petrokemijskih resursa i omogućila primjenu škroba u druge svrhe, ne samo prehrambene. Osim toga, škrob je jeftin, potpuno biorazgradiv, dostupan u velikim količinama (npr. krumpir, kukuruz) i proizvodi se u većoj količini nego što je trenutna potražnja na tržištu. Nedostatak prirodnog, pa i modificiranog termoplastičnog škroba su slaba mehanička svojstva.[1]Iz tih se razloga, biorazgradivi polimeri, poput škroba, miješaju sa inertnim polimerima kao što je polietilen (PE). Naime, ako je biorazgradiva komponenta prisutna u dovoljnim količinama i razgradi se pomoću mikroorganizama na mjestima za odlaganje otpada, plastika koja sadrži preostale inertne komponente trebala bi se raspasti i nestati i to je ono što tu temu čini posebno zanimljivom.[2]

# 2. TEORIJSKI DIO

## 2.1. POLIMERI

Polimeri su velike molekule (makromolekule) organskog porijekla sastavljene od ponavljajućih jedinica, odnosno mera (grč.poli-puno i meros-dio). Organska molekula sastavljena od mera ima veliku molekulsku masu i čini monomer. Reakcijom polimerizacije iz monomera nastaju dugolančane molekule ugljikovodika, polimerne molekule, a broj ponavljanih jedinica čini stupanj polimerizacije. Za većinu polimera broj ponavljanih jedinica iznosi oko 100, no on se može povećavati i do 100 000.[4]

Dakle, polimeri su sve prirodne i sintetske tvari velikih molekulskih masa koje su nastale povezivanjem jedne ili više vrsta ponavljajućih strukturnih jedinica-mera. Kao rezultat kemijske reakcije između monomernih jedinica nastaju makromolekule i one su osnovne gradivne jedinice polimernog sustava. Osnovne dijelove organskih polimera čine ugljikovi i vodikovi atomi koji su vezani primarnim kovalentnim vezama. Mogu sadržavati i anorganske elemente, pa u tom slučaju govorimo o djelomično organskim polimerima. U polimerima, osim primarnih veza, djeluju i sekundarne veze, odnosno međumolekulske i unutarmolekulske privlačne sile. Rezultat jakih međumolekulskih sila koje rastu s porastom duljine lanca makromolekula su odlična fizička svojstva polimera.[5]

Od drugog svjetskog rata dolazi do naglog razvoja polimera i njihove primjene u proizvodnji polimernih materijala. Razlog njihove široke primjene je dobra preradljivost, niska gustoća te poželjna fizikalna, kemijska, mehanička, toplinska i električna svojstva.[6]

Prema podrijetlu dijele se u dvije osnovne skupine: prirodni i sintetski polimeri. Utvrđeno je da su najvažniji spojevi u prirodi (bjelančevine, škrob, celuloza i prirodni kaučuk) sastavljeni od makromolekula, te su samim time polimeri. Također prirodni polimeri su i svila, vuna, pamuk te prirodni polimeri od kojih su načinjeni živi organizmi kao što su polisaharidi, hormoni, fermenti i slično.[5] Takvi prirodni polimeri od kojih su načinjeni živi organizmi nazivaju se biopolimerima iako se danas ovaj naziv koristi i za polimere koji su dobiveni u laboratoriju od monomera iz prirode, a ne samo za makromolekule koje možemo naći u takvom obliku u prirodi. Naime, smatra se da prirodni polimeri nastaju tzv. biopolimeriziranjem te mogu biti nemodificarni i modificirani.[7] Dakle, prirodni polimeri nastaju biosintezom u živim organizmima i to su npr. škrob, proteini, peptidi, DNA, RNA, a

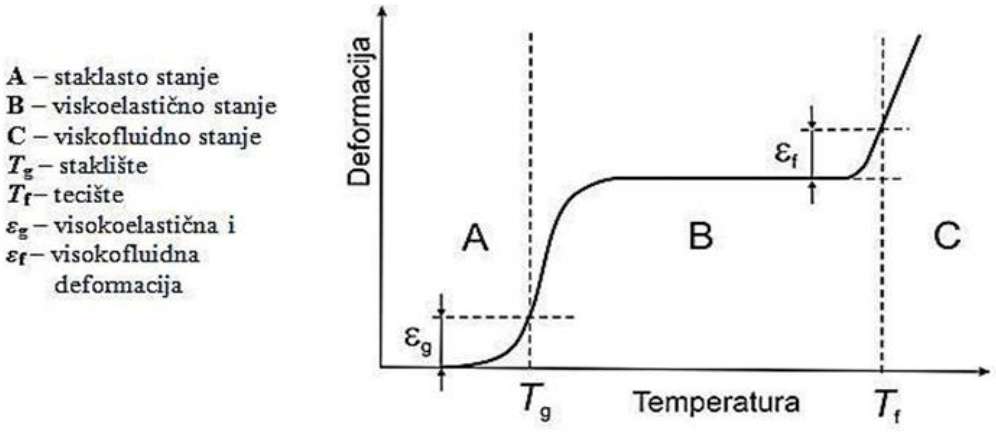
monomerne jedinice prirodnih polimera su šećer, amino i nukleinske kiseline te se takvi polimeri nazivaju biopolimeri. No, ne mogu se svi biopolimeri smatrati prirodnim polimerima zato što se kemijski sintetiziraju iz bioloških sirovina ili se dobivaju kombinacijom sa sintetskim polimerima. Biopolimeri su alternativa sintetskim polimerima (polimeri na osnovi nafte) jer nastaju iz obnovljivih prirodnih izvora, najčešće su biorazgradivi i nisu toksični.[8] Sintetski polimeri su svi oni polimeri koji su dobiveni umjetnim putem, odnosno sintetskim metodama, procesima polimerizacije, te modifikacijama prirodnih molekulnih tvari; monomeri dobiveni iz nafte, zemnog plina, ili kamenog ugljena. Sintetske polimerne tvari, koje se izravno dobivaju polimerizacijom iz monomera od sirovina, nazivaju se polimerizatima ili međuproduktima te nisu tehnički upotrebljivi materijali i ne mogu se kao takvi primjenjivati, već im se dodaju određene niskomolekulne i visokomolekulne tvari.[4]

Nadalje, obzirom na strukturu i svojstva prirodnih modificiranih i sintetskih polimera razlikujemo elastomere, plastomere, duromere te elastoplastomere, odnosno termoplastične elastomere, a prema nadmolekulskoj strukturi razlikujemo amorfne i kristalne polimere. Naime, polimeri mogu tvoriti nadmolekulske strukturne oblike različitih stupnjeva sređenosti, što utječe na njihova konačna svojstva. Razlikujemo potpuno nesređenu, amorfnu strukturu koja se odlikuje visokim stupnjem nereda u čvrstom stanju, te isprepletenošću lanaca u obliku klupka bez ikakve uređenosti strukture. Nasuprot tome, kod kristalne strukture dolazi do ponavljanja određenih pravilnih jedinica što omogućuje pravilan raspored makromolekula i trodimenzijsku strukturu.[4,5,7]

Polimerni sustavi, u pravilu, nikada ne tvore monokristale, već djelomično uređene strukture sastavljene od amorfne, neuređene osnove s kristalnim područjima. Takvi polimerni sustavi nazivaju se kristalastim ili semikristalnim polimerima. Kristalasta područja u takvim djelomično kristalnim sustavima mogu se dalje organizirati u orijentiranu kristalastu strukturu kada na kristalasti polimer djeluje vanjska sila pri čemu dolazi do orijentacije makromolekula u smjeru djelovanja sile.[4,5] Oblik i vrsta kristalnog područja u polimeru ovisi o uvjetima kristalizacije, točnije, o temperaturi i o brzini hlađenja. Dakle, polimerni materijali uglavnom sadrže i kristalnu i amorfnu fazu, a njihov udio i struktura imaju veliki utjecaj na svojstva polimera. Što je veći udio kristalne faze to je veća tvrdoća, čvrstoća i gustoća, a što je veći udio amorfne faze to je veća elastičnost, duktilnost i bolja preradivost.[5]

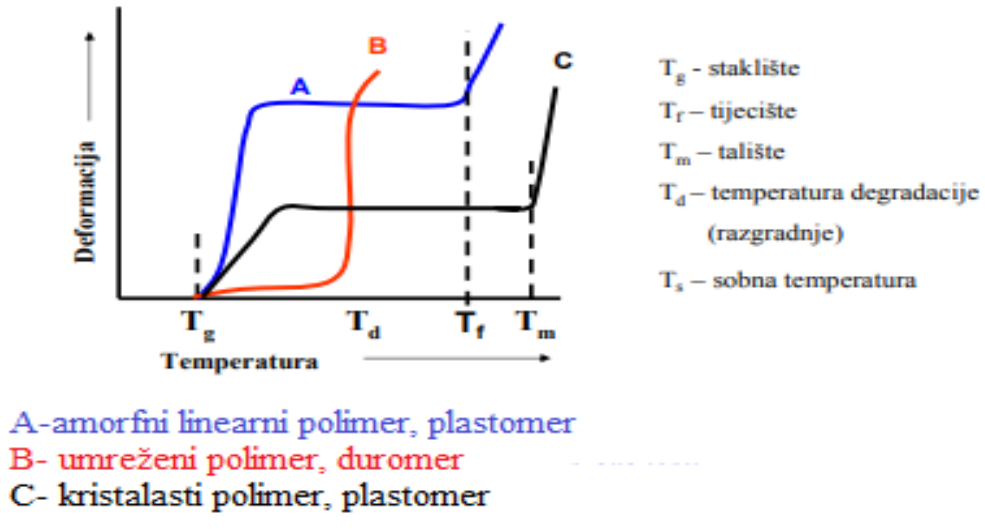
Amorfni polimeri se pri sobnoj temperaturi nalaze u staklastom stanju, u konformaciji statističkog klupka, i zagrijavanjem prolaze kroz sva tri deformacijska stanja: staklasto,

viskoelastično i viskofluidno stanje (slika 1) Odziv materijala na djelovanje topline prikazuje se termomehaničkom krivuljom koja prikazuje ovisnost deformacije, kao posljedice djelovanja vanjske sile, o temperaturi.[7]




**Slika 1.** Tipična termomehanička krivulja linearnog amorfnog polimera[7]

Kristalasti polimeri, zbog određenog udjela kristalne faze, zagrijavanjem se manje deformiraju nego čisti amorfni polimeri, a na visokim temperaturama ne teku, već se tale. Njihovo talište će ovisiti o pokretljivosti makromolekula; što je veća njihova pokretljivost, talište će biti niže. Umreženi polimeri prolaze kroz samo dva deformacijska stanja i ne mogu teći zato što se umrežavanjem sprječava klizanje jedne molekule uz drugu, te se oni razgrađuju pri određenoj temperaturi ($T_d$).(slika 2.) Izgled termomehaničke krivulje ovisit će o nadmolekulskoj i molekulskoj strukturi polimera te o molekulskoj masi polimera i može se mijenjati dodavanjem niskomolekulskih tvari poput omekšavala.[4,5,7]

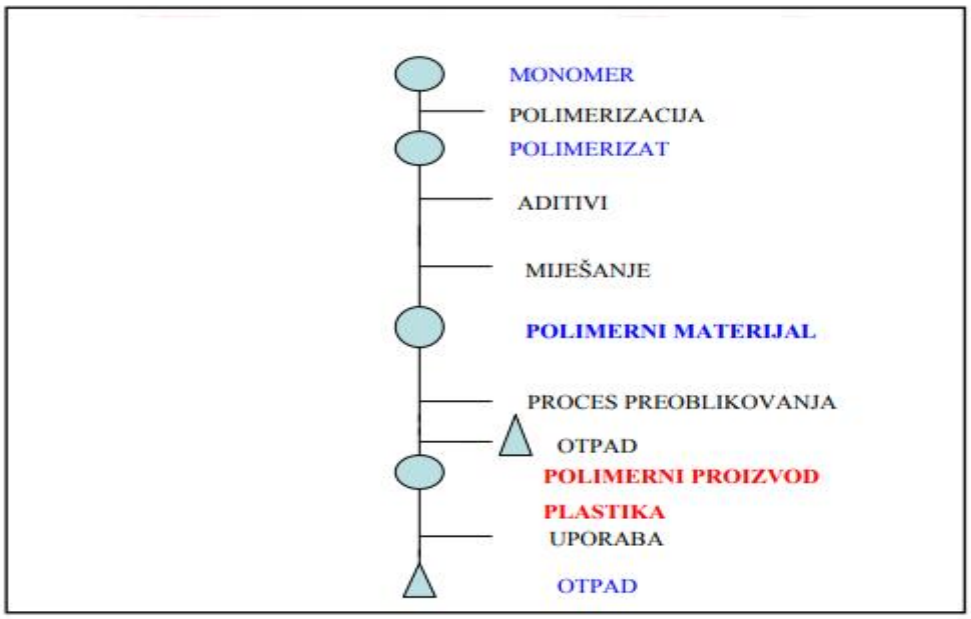



**Slika 2.** Ovisnost termomehaničke krivulje o stupnju sređenosti strukture polimera[9]

## 2.2. POLIMERNI MATERIJALI

Polimerizat nastao izravno iz monomera nakon reakcije polimerizacije rijetko je tehnički upotrebljiva tvar, odnosno materijal. To je samo osnovni sastojak tehnički upotrebljivog polimernog materijala. Kako bi svojstva polimerizata bila zadovoljavajuća s aspekta proizvodnje i uporabe polimernih materijala, ona se moraju mijenjati dodavanjem raznih niskomolekulskih i visokomolekulskih tvari, raznim kemijskim i fizikalnim postupcima. A postupak pretvorbe prirodnih i sintetskih polimernih tvari u tehnički upotrebljive materijale naziva se oplemenjivanje polimernih tvari. Polimerizati mogu biti u raznim oblicima, a najčešće ih susrećemo u obliku praha ili granula te ih zato nije moguće odmah prerađivati. Pa je jedan od razloga zbog kojih se provodi oplemenjivanje mogućnost prerade polimerizata, a vrlo važan razlog je i poboljšanje uporabnih svojstava. Također, pomoću nekih dodataka moguće je smanjiti udio skupih polimernih tvari u materijalu te tako sniziti cijenu konačnog proizvoda.

Dakle, monomeri se dobivaju od sirovina kao što su nafta, plin, ugljen, kamena sol, ili iz prirodnih izvora kao što su biljke. Zatim se iz monomera kemijskim reakcijama dobivaju polimerne tvari, polimerizati, koji su rijetko odmah tehnički upotrebljivi za preradbu u materijale ili proizvode. Nužno je oplemeniti takve tehnički neupotrebljive tvari miješanjem s dodatcima pri čemu nastaju mješavine ili smjese željenih svojstava.[7,9]




**Slika 3.** Faze tehnološkog procesa proizvodnje polimernih proizvoda[9]

### 2.2.1. Dodatci

Spojevi kojima je svrha modificirati svojstva tehnički neupotrebljivih tvari tijekom preradbe, te poboljšati svojstva konačnog proizvoda, a da pri tome dolazi do minimalnih ili nikakvih promjena molekulne strukture polimera nazivaju se dodatci ili aditivi za polimerne tvari.[10]

Dodaju se u polimernu tvar u širokom rasponu koncentracija, ali se uglavnom radi o vrlo niskim koncentracijama. Ti spojevi poboljšavaju jedno ili više željenih svojstava. Međutim, dodavanjem aditiva radi poboljšanja određenog svojstva polimera može doći do neželjenog pogoršanja nekog drugog svojstva pa je iz tog razloga vrlo važno promatrati sveukupno djelovanje aditiva na svojstva polimera. Općenito, aditivi ne smiju biti hlapljive i toksične tvari, ne smiju stvarati agregate i nakupine kristala. Također, svaki će aditiv drugačije utjecati na određeni polimer, te je važno odabrati vrstu aditiva prema svojstvu koje želimo poboljšati i vrsti polimera. Djelotvornost dodataka ovisit će o fizikalnim svojstvima dodataka, te o njihovom masenom udjelu u polimeru, a najveći utjecaj na djelotvornost ima stupanj raspodijeljenosti aditiva u polimernoj matrici. A stupanj raspodijeljenosti aditiva ovisit će o kemijskoj prirodi aditiva i polimera, o fizikalnom stanju aditiva te o procesu zamješavanja ili homogenizacije, te o ukupnom mehanizmu djelovanja. Vrlo je važno primjeniti učinkovit način zamješavanja za odabrani par polimer–aditiv kako bi dobili polimer koji je prožet aditivom, te kako bi se postigla optimalna djelotvornost aditiva. Nekada je nužno dodati više različitih aditiva kako bismo dobili materijal zadovoljavajućih svojstava, a aditive je moguće dodavati ili tijekom reakcije polimerizacije ili tijekom procesa preradbe.[9] Priprava smjese polimera i aditiva je vrlo složen proces ukoliko želimo poboljšati loša svojstva materijala, a zadržati dobra svojstva. Postoje brojni čimbenici na koje je potrebno obratiti pažnju, kao što su fizikalna svojstva materijala, cijena proizvodnje te potrošnja energije. Iako je uloga aditiva u polimerima izrazito važna, aditiv predstavlja samo 10 % od ukupne cijene polimera.[10]

Prema namjeni dodatci se dijele na: modifikatore mehaničkih svojstava, modifikatore površinskih svojstava, modifikatore optičkih svojstava, dodatke za produljenje trajnosti (postojanosti) materijala, za poboljšanje preradivosti, za smanjenje gorivosti materijala, reakcijske tvari te ostale dodatke polimerizatu. A najčešće korišteni aditivi su plastifikatori.[9]

### 2.2.1.1. Plastifikatori

Plastifikatori, ili omekšavala omekšavaju materijal tako da mu snizuju krutost i povećavaju fleksibilnost. Djeluju tako da smanjuju jakost međumolekulskih sila u polimernoj tvari čime se povećava slobodni volumen i pokretljivost makromolekula što vodi do povećanja elastičnosti polimernog materijala. Dodaju se čvrstim i krtim materijalima, najčešće plastomerima, a u manjem broju i elastomerima. Osim elastičnosti, omekšavala povećavaju tečenje taljevina sniženjem viskoznosti, staklišta i modula elastičnosti krajnjeg proizvoda. Na taj način olakšavaju procese preradbe i poboljšavaju primjenska svojstva. Također, ove tvari smanjuju i čvrstoću, postojanost oblika, postojanost na djelovanje otapala i dielektrična svojstva.

Najčešće se koriste kombinacije raznih omekšavala kako bi se postiglo optimalno djelovanje. Omekšavala moraju udovoljavati sljedećim zahtjevima: moraju imati navedeno omekšavajuće djelovanje, zahtjeva se podnošljivost omekšavala s polimerizatom i mješljivost na molekulnom nivou, niska hlapivost, netoksičnost i sposobnost geliranja. Njihova djelotvornost ocjenjuje se na temelju razlike u staklištima plastifikatora i polimera. Ako je staklište plastifikatora niže od staklišta polimera u koji se dodaje tada je djelotvornost plastifikatora velika.[9,10]

Najviše se koriste za polimerne tvari koje se na sobnoj temperaturi nalaze u staklastom stanju. Dodatkom plastifikatora takvoj polimernoj tvari postiže se veća fleksibilnost, a između plastifikatora i lanaca polimera uspostavljaju se jake sile, dok se jakost međumolekulskih sila polimernih molekula smanjuje. Rezultat navedenih pojava je sniženje staklišta ($T_g$) i tecišta ($T_f$), a područje viskoelastičnog stanja se povećava.

Dodavanjem plastifikatora povećava se viskoelastično stanje polimera do određenog udjela plastifikatora, a potom se smanjuje. Također, povećanjem udjela plastifikatora snizuje se staklište. Kod jako velikih udjela plastifikatora polimerna otopina postaje prerazrijeđena te se gubi područje viskoelastičnosti. Iz tog je razloga stoga vrlo važno odrediti optimalnu količinu plastifikatora u polimernoj otopini.[10]

Plastifikatori mogu biti niskomolekulski ili polimerni. Polimerni su manje hlapivi od niskomolekulskih, netopivi u benzinu i ulju te teže migriraju prema površini i ne prelaze na okolišne materijale. Najpoznatiji takvi plastifikatori su poliesteri na temelju adipinske i azelainske kiseline s glikolima.[5]

Obzirom na sposobnost tvari da se miješaju s polimerima i tvore homogene smjese razlikujemo gelirajuće i negelirajuće plastifikatore. Gelirajući plastifikatori se dalje dijele na primarne i sekundarne.[11] Kao primarni plastifikatori najčešće se upotrebljavaju esteri i ftalati kiselina, a sekundarni plastifikatori su aromatski petrolejski ekstrakti kloroparafini i esteri masnih kiselina.[7,10]

Svojstva plastifikatora također su uvjetovana polarnošću i fleksibilnošću molekula čime su određene njihove interakcije s polimernim lancima. Omjer polarne i nepolarne skupine određuje njihovu mješljivost s polimernom tvari. Ukoliko su polarne skupine kod plastifikatora vezane za alifatske lance radi se o polarnim alifatskim plastifikatorima. Polarne skupine u plastifikatoru stupaju u interakcije s polarnim mjestima na polimernoj molekuli, a zbog velikog i fleksibilnog alifatskog dijela u plastifikatoru dolazi do prekrivanja nekih polarnih mjesta na polimeru molekulom plastifikatora. Zbog toga je mješljivost takvih plastifikatora s polimerom manja, ali im je djelotvornost velika.[10]

### 2.2.2 Podjela polimernih materijala

Prema primjeni polimerni materijali se dijele na konstrukcijske materijale, umjetna vlakna i pomoćne polimerne materijale (folije i filmovi, veziva, ljepila, lakovi, premazi i slično). Najvažniji konstrukcijski materijali su poliplasti, koji se još nazivaju plastičnim materijalima ili plastikom,a mogu se podijeliti u plastomere i duromere, te elastomere.[5,7]

Polimerni materijali, prema sastavu, mogu biti homogeni ili kompozitni (mješavine, punjeni i ojačavani), a prema stupnju uređenosti strukture oni mogu biti amorfni, kristalni i semikristalni.[7] Dio plastomera je kristalast, s amorfnim i kristalnim područjima u svojoj strukturi, dok su duromeri, elastomeri i drugi dio plastomera amorfni. Duromeri su gusto umreženi polimerni materijali, dok su elastomeri rahlo umreženi materijali s manjim brojem veza između makromolekulnih lanaca.

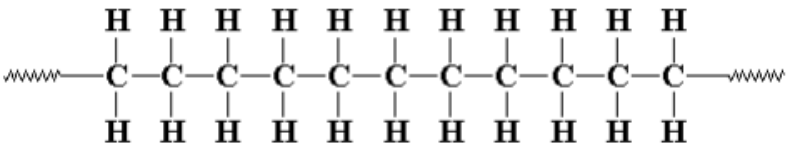
Plastomeri ili termoplasti sastoje se od dugih, linearnih ili granatih makromolekula, a mogu biti amorfni ili kristalasti. Udio kristalne faze u kristalastim plastomerima određuje njihova svojstva: veći udio kristalne faze povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, a veći udio amorfne faze povećava fleksibilnost i mogućnost obrade materijala. Ovi materijali su taljivi i topljivi, a zagrijavanjem omekšavaju. Do temperature

mekšanja ili taljenja ne mijenjaju svoja svojstva. Zagrijavanje i hlađenje može se provoditi u ciklusima bez narušavanja strukture, pa se iz tog razloga plastomeri mogu vrlo jednostavno prerađivati.[4,5]

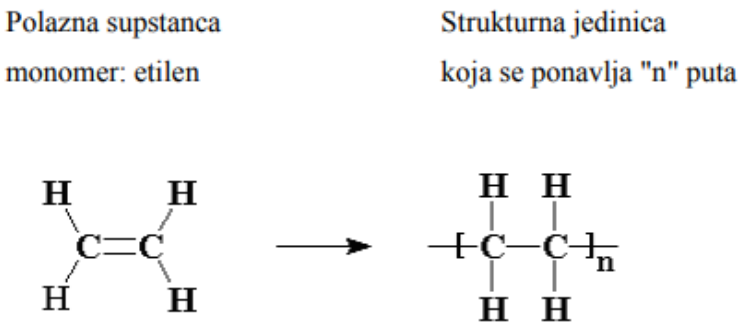
## 2.3. POLIETILEN (PE)

U skupinu termoplasta spada polietilen (PE). To je jedan od prvih sintetiziranih polimera koji se dobiva iz monomera etilena, a etilen se dobiva rafinacijom nafte u petrokemijskoj industriji te se zbog toga ovaj polimer svrstava u tradicionalne polimere na osnovi petrokemikalija.

PE ima najjednostavniju strukturu od svih polimera te se smatra najjednostavnijim poliugljikovodikom. To je žilav materijal, voskastog izgleda i nepotpune prozirnosti s velikim modulom elastičnosti.[5,8] Molekula polietilena je dugačak lanac ugljikovih atoma koji imaju na sebe vezana po dva vodikova atoma. Ponekad je strukturna formula nešto složenija, kada su umjesto vodika na ugljikove atome vezane neke druge skupine.[8]



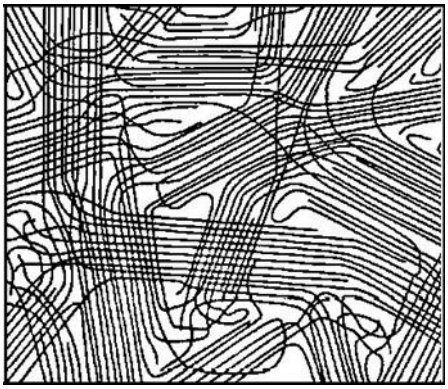
**Slika 4.** Strukturna formula polietilena[12]




**Slika 5.** Monomer polietilena[12]

U nekim slučajevima, pojedini ugljikov atom, umjesto vodikovog atoma, može na sebe imati vezan lanac polietilena. Tada se naziva razgranati ili polietilen niske gustoće. Kada osnovni polimerni lanac ne sadrži grane naziva se linearni PE. Linearni PE je puno čvršći nego razgranati, ali razgranati PE je znatno jeftiniji i puno ga je lakše sintetizirati.

Zbog jednostavne strukture, makromolekula lagano kristalizira. Nadmolekulska struktura komercijalnog polietilena je kristalasta (Slika 6) što znači da se izmjenjuju kristalna i amorfna područja, a o stupnju kristalne faze u strukturi polietilena, te veličini i raspodjeli molekulskih masa ovisit će konačna svojstva materijala. Uska raspodjela molekulskih masa prisutna je kod polietilena visoke gustoće (PE-HD), a široka raspodjela molekulskih masa kod polietilena niske gustoće (PE-LD).[5]



**Slika 6.** Nadmolekulska semikristalna struktura PE.[5]

Porastom prosječne molekulske mase polietilena smanjuje se sposobnost prerade. Zbog semikristalne strukture gustoća komercijalno dostupnih polietilena kreće se u rasponu od 0,910 do 0,980 g/cm$^3$, uz stupanj kristalnosti u rasponu od 40 do 90 %. Stupanj kristalnosti prije svega ovisi o građi makromolekula. Na linearnim polietilenskim makromolekulama postoji određen broj bočnih skupina različitih duljina. Kratkolančanu granatost uzrokuju butilne, metilne, etilne i vinilne skupine. Mjera za granatost makromolekula polietilena je određena brojem metilnih skupina na 1000 ugljikovih atoma glavnog lanca. Bočne skupine onemogućuju gusto slaganje lanaca, a time onemogućuju i visoke stupnjeve kristalnosti što znači da se povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti polietilena, kao i gustoća. Kod polimerizacije radikalskim mehanizmom nastaju makromolekule granate strukture, a kod polimerizacije uz stereospecifične inicijatore nastaju makromolekule s manjim brojem grana.[5]

U Tablici 1 navedena je podjela polietilena s obzirom na razgranatost, odnosno stupanj kristalnosti koji je izravno proporcionalan gustoći, a budući da se gustoća može vrlo jednostavno mjeriti, svojstva PE određuju se na temelju gustoće.[5]

**Tablica 1.** Podjela polietilena prema gustoći:[5]

| NAZIV | KRATICA | GUSTOĆA |
|---|---|---|
| Polietilen visoke gustoće | PE-HD | 0,941 – 0,960 |
| Polietilen srednje gustoće | PE-MD | 0,926 – 0,940 |
| Polietilen niske gustoće | PE-LD | 0,910 – 0,925 |
| Linearni polietilen niske gustoće | PE-LLD | 0,925 – 0,940 |
| Polietilen vrlo niske gustoće | PE-VLD | < 0,910 |

Povećanjem gustoće povećava se talište, a većina mehaničkih svojstava se poboljšava. Modul elastičnosti, odnosno krutost, vlačna čvrstoća i tvrdoća, prekidno istezanje, otpor prema puzanju i kemijska postojanost rastu, a žilavost, odnosno fleksibilnost i prozirnost se smanjuju.[5]

Industrijski se proizvodi polimerizacijom etilena radikalskim mehanizmom, a laboratorijski se može dobiti od diazometana, $CH_2N_2$.[5]

### 2.3.1. Polietilen niske gustoće (PE-LD)

Polietilen niske gustoće (PE-LD) je polimer najveće potrošnje u svijetu. Ima izvrsna mehanička svojstva: mekan, iznimno žilav i fleksibilan materijal, pa je zbog toga jedan od najčešće upotrebljavanih polimernih materijala, a uglavnom se koristi u industriji ambalaže.[13]

Ima jako razgranatu strukturu što uzrokuje nisku gustoću materijala, te se naziva razgranati polietilen.[8] Velika razgranatost posljedica je njegovog nastajanja radikalskim mehanizmom, lančanom polimerizacijom monomera etilena.[5] Stupanj razgranatosti kreće se u rasponu od 7,3 do 33 metilnih grupa na 1000 ugljikovih atoma u lancu, a stupanj kristalnosti iznosi od 28,8 do 60 %.[14] Kako bi se ubrzala izrazito egzotermna reakcija polimerizacije

etilena mehanizmom slobodnih radikala potrebni su visoki tlakovi (100 – 300 MPa) i visoke temperature (150 – 300 °C), te prisustvo inicijatora kao što su organski peroksidi, azospojevi i elementarni kisik. Proces visokotlačne proizvodnje polietilena niske gustoće provodi se u nekoliko glavnih stupnjeva. Najprije se čisti etilen stlačuje do radnog tlaka, zatim se dozira jedan od spomenutih inicijatora i smjesa se zagrijava na oko 200 °C. Na kraju, dobiveni polimer se odvaja od neproreagiranog etilena te slijedi granuliranje i homogeniziranje polimera.[5]

Talište polietilena niske gustoće je oko 112 °C, ali mu je temperatura uporabe ograničena na 85–87 °C zbog toga što na tim temperaturama dolazi do omekšavanja materijala. Temperatura kristalizacije je između 96 i 100 °C, a temperatura staklastog prijelaza je izrazito niska i kreće se u rasponu od -103 do -130 °C. Do lomljenja materijala dolazi na temperaturama između -34 i -60 °C.[14]

PE-LD je dobiven iz petrokemijskih sirovina i nije biorazgradiv. Da bi se smanjila ovisnost o iscrpljujućim petrokemijskim sirovinama, miješa se sa biopolimerima kao što je škrob.[4]

### 2.3.2. PE kao ambalažni materijal

Oko polovice svih polimera koji se prerađuju u Europi rabi se za proizvodnju ambalaže, odnosno za pakiranje prehrambenih proizvoda. Svrha im je da održe hranu što duže svježom stvaranjem kontrolirane atmosfere, te da spriječe kvarenje hrane. Polimeri se upotrebljavaju za ambalažu zbog lakog načina proizvodnje, izvrsne kombinacije svojstava kad se koriste s nekim drugim materijalima, kemijske postojanosti i inertnosti u dodiru s hranom, zbog lake sterilizacije, estetskog izgleda i male mase.[15]

Od polimera koji se koriste u prehrambenoj industriji, najviše se upotrebljavaju plastomeri (preko 90%) i to polietien (PE) jer ima visoku kemijsku otpornost i nisku cijenu. [16] Postoji nekoliko različitih oblika (tipova) ambalaže, a najčešće upotrebljavane su folije za pakiranje (uglavnom načinjene od PE-a, PP-a i PVC-a), posude (boce, konzerve i dr. najčešće načinjene također od PE-a, PVC-a, i PET-a) i polimerne pjene (kao zaštitna ambalaža, a načinjene su od PE-a, PS-a, poliuretana (PUR) i dr.). Oko 70 % folija koje se koriste za

pakiranje hrane u Europskoj uniji su različiti polietileni. Također, kod plastičnih boca, posuda i drugih oblikovanih plastičnih proizvoda za pakiranje najviše se rabe različiti PE materijali.[15]

Najvažnija svojstva koja, u većini slučajeva, polimerni materijali moraju zadovoljiti kada se koriste kao ambalaža su: propusnost za kisik i vodenu paru, te propusnost za $CO_2$ (kod gaziranih pića). Upravo iz tog razloga koriste se višeslojni polimeri jer oni pružaju dobru kombinaciju tih svojstava uz prihvatljivu cijenu. Kada se ukomponira zajedno nekoliko polimera u višestruke tanke slojeve može se spojiti nekoliko svojstava (npr. slojevi PE su nepropusni za vodu, a slojevi poli(vinil-alkohola) (PVAL) su nepropusni za ulje). No, pri korištenju višeslojnih struktura mora se uzeti u obzir mogućnost višestruke migracije tvari (migracija se može dogoditi iz raznih slojeva, budući da svaki sloj može imati različite dodatke kao što su ftalati i bisfenol A koji se primjenjuju kao omekšavala). Te kontaminirajuće kemijske tvari mogu doći u dodir s hranom migracijom ili preći u plinovitu fazu, te ih čovjek može udahnuti. Nedostaci takvih višeslojnih polimera su također i u pogledu njihova zbrinjavanja kao otpada.[15]

### 2.3.3. Problem primjene polietilena

PE se danas svakodnevno upotrebljava, najviše u obliku filmova i folija (vrećice), kao ambalažni materijal, o čemu smo već govorili, te za izradu cijevi, dječijih igrački i mnogih drugih proizvoda s kojima smo stalno u doticaju pa iz tog razloga ima veliki udio u svakidašnjem otpadu.[16,17]

Najveći nedostatak polietilena kao materijala je njegovo svojstvo trajnosti kada postaje otpad, a ujedno je to i njegova najveća prednost kada se komercijalno koristi kao ambalažni materijal, ali i u ostalim područjima.[17] PE se razgrađuje u prisustvu kisika i ultravioletnog (UV) zračenja, ali njegova jako spora razgradnja predstavlja problem nakon odlaganja.[14] Naime, kada se plastika otporna na razgradnju nađe u prirodi kao otpadni materijal postaje sve veći problem, a alternativne metode odlaganja takvog materijala su ograničavajuće: spaljivanje takve plastike uzrokuje zagađenje zraka, a zadovoljavajuća odlagališta imaju svoje ograničene kapacitete koji se polako popunjuju.[17]

Danas je ekološki prihvatljivo jedino recikliranje, ali ovaj je postupak izrazito skup i ne omogućuje zbrinjavanje velike količine plastike odjednom. Među tehnologijama recikliranja plastike, koje su trenutno dostupne, najučinkovitija, najekonomičnija i najpouzdanija metoda je mehaničko recikliranje, tj. izravna prerada u fazi taline. Međutim, mehanički reciklirana plastika ima manje poželjna svojstva u usporedbi s istim proizvodima koji nisu korišteni. Kemijske promjene koje se javljaju u strukturi polimera tijekom njegove obrade odgovorne su za pogoršanje fizikalnih i mehaničkih svojstava recikliranih polimera. Osim toga, prerada povećava degradaciju materijala nakon uporabe zbog kemijskomehaničkih i oksidacijskih reakcija.[2]

Kao moguća alternativa nameće se biorazgradiva plastika, o kojoj ću detaljnije govoriti u sljedećem poglavlju. Međutim, još nije došlo do potpune zamjene tradicionalne plastike biorazgradivom, a razlog je visoka cijena,te nedostatci biorazgradive plastike zbog kojih ne može zadovoljiti sva svojstva tradicionalne plastike. Stoga je najbolje tradicionalnu plastiku učiniti biorazgradivom određenim postupcima.[17]

Osim petrokemijskog polietilena sve više se proizvodi polietilen na bioosnovi s istim kemijskim, fizičkim i mehaničkim svojstvima. Također, polietilen na bioosnovi nije biorazgradiv, ali je pogodan za mehaničko recikliranje. Polietilen na bioosnovi može se proizvesti od šećerne trske ili od kukuruznog škroba, pšenice ili drugih žitarica. Sok dobiven mljevenjem šećerne trske ima oko 12 % saharoze i fermentira se u etanol bez prisustva kisika. Dobiveni etanol se destilira te se dobiva hidroetanol koji se dehidrira pri visokim temperaturama uz katalizatore kako bi se dobio etilen, monomer za proizvodnju polietilena. Ovaj postupak proizvodnje polietilena je pogodan uslijed porasta cijene nafte i smanjenja izvora nafte za proizvodnju polietilena na osnovi petrokemikalija Također je moguće petrokemijsku proizvodnju PE prenamijeniti u onu za proizvodnju PE na bioosnovi budući da se za preradu PE mogu primjenjivati isti strojevi kao i za petrokemijski PE.[18]

## 2.4. BIORAZGRADIVI POLIMERI I NJIHOV RAZVOJ

Općenito, biorazgradnja je proces tijekom kojeg se organske tvari raspadaju, uz pomoć mikroorganizama, gljivica ili bakterija i njihova enzimskog djelovanja, pri čemu im se mijenja kemijska struktura. Produkti biorazgradnje su ugljikov dioksid, biomasa i voda ili metan, ovisno o tome radi li se o aerobnoj ili anaerobnoj razgradnji.[19]

Biorazgradnja polimera definirana je kao pogoršanje fizičkih i kemijskih svojstava materijala, uz smanjenje njegove molekularne mase i uz nastajanje $CO_2$, $H_2O$, $CH_4$ i drugih niskomolekulskih produkata djelovanjem mikroorganizama u aerobnim i anaerobnim uvjetima potpomognuto abiotičkim kemijskim reakcijama fotorazgradnje, oksidacije i hidrolize.[17] Biorazgradnja pomoću mikroorganizama odvija se postupno, a ukoliko se tijekom 60 do 180 dana razgradi 60 do 90 % mase polimera može se reći da je polimer biorazgradiv.[19]

Biorazgradivi polimeri postali su predmet opsežnih istraživanja 70- ih godina prošlog stoljeća te se do danas razvijaju. Obzirom da polimeri imaju značajni udio u komunalnom otpadu, biorazgradivi polimeri prvotno su bili namijenjeni oslobađanju prostora kojeg odlagališta zauzimaju tako što bi se otpad polimernog materijala uspješno razgrađivao. Stoga pri dizajniranju prve generacije razgradivih polimera biorazgradivost i posljedice na okoliš nisu bile njihov primarni cilj. Većina biorazgradivih proizvoda iz tog vremena bili su bazirani na spojevima konvencionalne smole poliolefina s dodatkom škroba koji bi se nakon određenog vremena razložili na manje komade radi biorazgradnje škroba ili svojstva fotodegradacije poliolefina. Nakon njih, razvijena je serija sintetičkih biorazgradivih polimera baziranih na nafti tzv. druga generacija razgradivih polimera koji su zaista bili biorazgradivi te su zauzeli svoje mjesto na tržištu. Ovako napredni biorazgradivi polimeri uglavnom uključuju alifatske poliestere kao što su polikaprolakton (PCL), polibutilen-sukcinat (PBS), polibutilen-sukcinat adipat (PBSA) i ostale alifatske kopoliestere i alifatsko-aromatske kopoliestere kao što je polibutilen adipatterefalat (PBAT).[20]

U posljednjih 20 godina sve češća tema u znanstvenim krugovima je problem globalnog zatopljenja uzrokovan ispuštanjem $CO_2$ i drugih stakleničkih plinova (spaljivanjem nebiorazgradivih polimera oslobađa se $CO_2$).[8] Ekološka osviještenost i svijest od nestanka fosilnih goriva navela je znanstvenike da se posvete razvoju biorazgradivih polimera koje možemo pronaći u prirodi, tzv. prirodnih polimera, kao što su celuloza, škrob, hitin, i kitozan (polisaharidi), te sojin protein, protein sirutke i pšenični gluten (polipeptidi).[20] $CO_2$ koji

nastaje razlaganjem takvih polimera kasnije se apsorbira za rast tih istih biljaka iz kojih se mogu dobiti biorazgradivi polimeri. Na taj se način smanjuje emisija $CO_2$ u atmosferu.[8] Škrob i sojin protein moguće je plastično oblikovati toplinskim i mehaničkim obradama u prisutnosti odgovarajućeg obradnog sredstva. Tako oblikovani škrob i sojine proteine moguće je pomiješati s ostalim plastomerima kako bi se oblikovao biorazgradivi polimerni kompozit. Celulozna vlakna mogu se iskoristiti kao ojačala u polimernim kompozitima. Također, otkriće biorazgradivih polimera dobivenih iz obnovljivih izvora predstavlja veliki napredak u razvoju biorazgradivih polimera.[20] Poželjni su zbog njihove biokompatibilnosti, biorazgradivosti, kao i rasprostranjenosti sirovina u prirodi.[17] Dva najvažnija biorazgradiva polimera su poli(laktidna) kiselina ili poli(mliječna kiselina) (PLA) i poli(hidroksialkanoat) (PHA).[20]

Dakle, biorazgradivi polimeri se prema podrijetlu mogu svrstati u četiri skupine: prirodni polimeri, kemijski modificirani prirodni polimeri, polimeri dobiveni iz obnovljivih izvora (sintetski polimeri sastavljeni od obnovljivih konstitucijskih jedinica, kod kojih su monomeri dobiveni fermentacijom) i sintetski polimeri bazirani na nafti (sintetski polimeri sastavljeni od neobnovljivih konstitucijskih jedinica, kod kojih su monomeri proizvedeni iz naftnih sirovina).[20,21] Prednosti i nedostatci ovih skupina navedene su u tablici 2.

**Tablica 2.** Vrste biorazgradivih polimera, njihove prednosti i nedostatci[22]

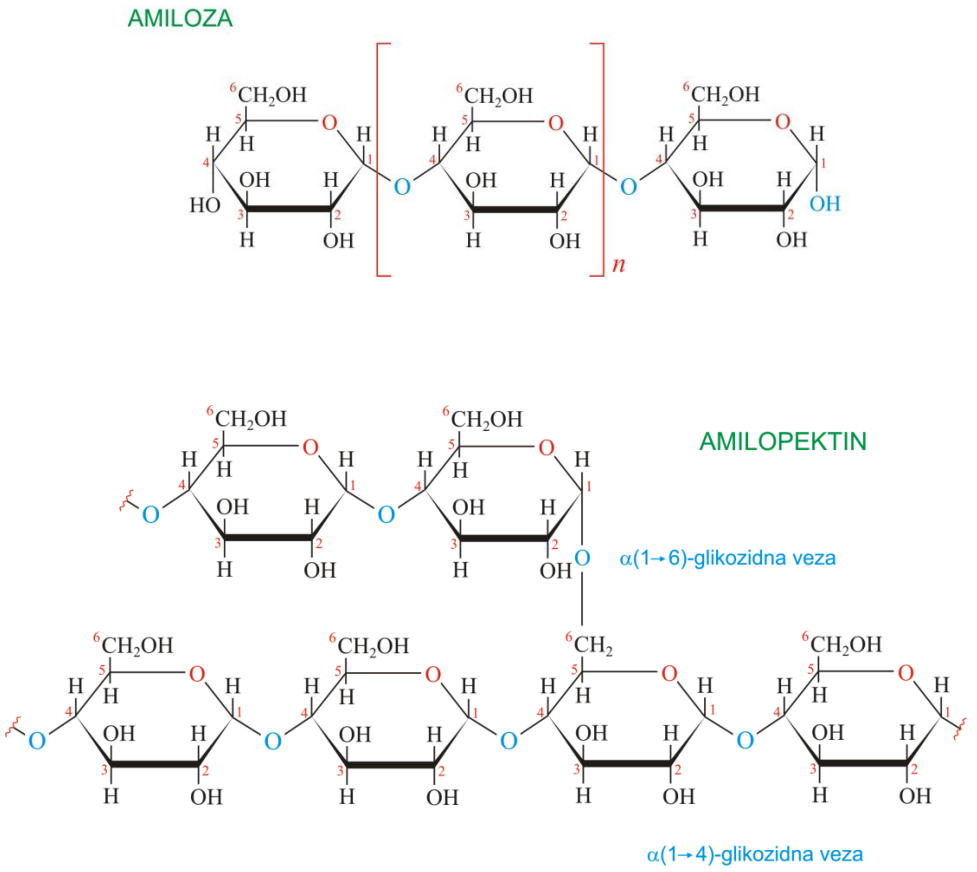
| BIORAZGRADIVI POLIMERI | PREDNOSTI | NEDOSTATCI | PREDSTAVNICI |
|---|---|---|---|
| Prirodni polimeri (Biopolimeri) | Obnovljivi, uglavnom jeftini | Mala ponovljivost i raznolikost svojstva materijala | Škrob, celuloza, PHA |
| Monomeri proizvedeni fermentacijom | Obnovljivi, dobra ponovljivost svojstava i kontrola strukture materijala | Skupi, osim Polilaktida | Polilaktidi (PLA) |
| Monomeri proizvedeni iz petrokemikalija | Dobra ponovljivost, dobra svojstva materijala, jeftini, brza sinteza | Neobnovljivi izvori (nafta i zemni plin) | Poliester amid, alifatski homopoliester, alifatsko-aromatski kopoliester |
| Modificirani prirodni polimeri | Djelomično iz obnovljivih izvora, raznolikost svojstava | Skupi, otežana kontrola strukture | Celulozni acetat, škrobni acetat |

Također, četiri su osnovna načina kojima se mogu dobiti biorazgradivi polimeri. Najpoželjniji je da se u jeftine sintetske polimere doda biorazgradiva ili fotooksidirajuća komponenta. Dakle, miješanjem plastike s punilima (škrob, glukoza) koja su podložna razgradnji pod utjecajem mikroorganizama ili uvođenjem karbonilnih skupina koje apsorbiraju UV-zrake i na taj način iniciraju razgradnju (fotolitička razgradnja plastike). Drugi, skuplji način, je da se promijeni kemijska struktura polimera dodavanjem hidrolizirajućih ili oksidirajućih grupa u ponavljajući lanac sintetičkog polimera. Treći način je korištenje biopolimera ili njegovih derivata, a najpoznatiji takav materijal je bakterijski polihidroksialkanoat (PHA). Četvrti način je da se stvori nova hidrolizirajuća struktura poliestera, polianhidrida i polikarbonata.[23]

Najveći nedostatak dostupnih biorazgradivih polimera, u odnosu na sintetske polimere, su njihova loša fizička svojstva, kao što je čvrstoća i stabilnost, a većina takvih polimera je izrazito skupa i vrlo se teško dobiva i prerađuje.[17] Ti se problemi mogu riješiti sintezom polimernih biokompozita i razvojem novih mješavina koji uključuju prirodne biorazgradive polimere. Umješavanjem biorazgradivog polimera u matricu sintetskog nerazgradivog polimera moguće je dobiti polimerne kompozite značajno poboljšanih, željenih svojstava.[24] U novije vrijeme sintetskim polimerima se dodaje škrob kako bi se povećavala njihova biorazgradivost.[17]

### 2.4.1. Škrob

Škrob je prirodni ugljikohidrat akumuliran u zelenim biljkama u obliku granula. To je polisaharid izgrađen od jedinica glukoze povezanih u dva polimerna lanca: amilozu i amilopektin.[25] Amiloza je pretežno ravnolančasti polimer u kojem su glukozne jedinice povezane α-1,4 glikozidnom vezom. Postoje mjesta grananja, ali su vrlo rijetka, tako da amiloza zadržava svojstva ravnolančastog polimera i uvija se u strukturu dvostruke uzvojnice. Amilopektin je, nasuprot tome, jako razgranati polimer u kojem su jedinice glukoze, osim α-1,4-vezama u strukturi ravnog lanca, vezane i α-1,6 glikozidnim vezama na mjestima grananja (slika 7).[26] Amiloza i amilopektin se radijalno „slažu“ u škrobnu granulu, pa se škrob sastoji od sitnih zrnaca čiji su oblik i veličina karakteristični za biljku iz koje se dobiva, a svojstva škroba su posljedica različitih struktura i veličina granula.[17]




**Slika 7.** Kemijska struktura amiloze i amilopektina[26]

Udio amiloze u škrobu najčešće se kreće od 20 do 30%, no postoje i vrste koje sadrže manje od 15% amiloze (tzv. voštani škrobovi) ili više od 40% amiloze (tzv. visokoamilozni škrobovi). U škrobnoj se granuli, osim amiloze i amilopektina, nalazi i vrlo mali udio lipida, vezanih na površini granule ili u komplekse s amilozom, te mali udio proteina, koji se nalaze uglavnom u sastavu enzima.[27]

Izgrađen je od ugljika, vodika i kisika (opća formula je $[C_6H_{10}O_5]_n$), a produkt je fotosinteze biljaka, te se nagomilava u sjemenkama (žito, ječam, kukuruz, riža, raž), plodovima, korijenu (manioka-tropska biljka) i gomoljima (krumpir) biljaka u obliku škrobnih granula.[24] Primarni proizvod fotosinteze je glukoza, ali ona se kondenzira u netopljivi škrob da se ne bi povećao osmotski tlak u stanici. Škrob se preko noći postupno razgrađuje i transportira u druga tkiva te se tamo izgrađuju zrnca rezervnog škroba (u amiloplastima). Tijekom klijanja sjemenke, odnosno gomolja, te tijekom zrenja voća rezervni se škrob razgrađuje te se nastali produkti koriste kao izvor energije i ugljika. Taj je škrob i glavni izvor ugljikohidrata i energije u ljudskoj prehrani.[28]

Škrob, i općenito polisaharidi kao što su celuloza, hitin, kitozan i proteini imaju veliku mogućnost primjene kao bioragradivi materijali. Priroda ima ogromnu količinu prirodnih enzima potrebnih za razgradnju prirodnih polimera, a stupanj razgradnje ovisit će ponajprije o strukturnoj složenosti polimernog materijala, te o uvjetima u okolišu u kojem se materijal nalazi. Od polisaharida, najjeftinija i najdostupnija sirovina koja se može naći u prirodi je upravo škrob.[8] Zbog svoje velike dostupnosti, biorazgradivosti i niske cijene, smatra se izvrsnim kandidatom za djelomičnu zamjenu sintetskih polimera u ambalaži, kod agrotekstila i drugih jeftinih primjena.[25] Industrijski se proizvodi izoliranjem iz biljnih materijala – najčešće iz kukuruza, manioke, pšenice, te manje često iz krumpira i riže. Dobije se fini bijeli prah, bez mirisa, okusa po brašnu, netopljiv u hladnoj vodi, alkoholu i eteru, koji u vrućoj vodi stvara gustu koloidnu otopinu koja hlađenjem prelazi u gel.[25] Prirodni škrob, koji se dobije izoliranjem, ima međutim ograničenja u industrijskoj primjeni– ponajprije problemi sa želatinizacijom i stabilnošću tijekom miješanja pri visokim temperaturama i u kiselim uvjetima, pa se provodi modificiranje škroba fizikalnim, kemijskim, enzimskim postupcima ili njihovom kombinacijom, te miješanje s drugim polimerima. Fizikalnim postupcima modifikacije, kao što su obrada škroba toplinom i vlagom, „bubrenje škroba“ i ekstruzija dobiva se tzv. termoplastični škrob.[27]

#### 2.4.1.1. Termoplastični škrob

U svojem prirodnom obliku škrob nije topljiv zbog čega ga nije moguće obraditi kao komponentu plastomera.[20] Transformacija škroba u bioplastiku, odnosno plastifikacija škroba za bilo koju primjenu, zahtijeva razdvajanje granula škroba. Da bi se narušila granularna struktura škroba, potrebno je koristiti vlagu i/ili toplinu, a taj je proces poznat kao geliranje. Jednom kada se odvoje škrobne molekule, može se upotrijebiti prikladni plastifikator, obično glicerol i voda, pod određenim uvjetima. Tako proizvedeni biopolimer poznat je kao termoplastični škrob (engl. thermoplastic starch, TPS) i može se obraditi na sličan način kao i sintetski polimer.[3,25] Dakle, termoplastični škrob je destrukturirani, plastificirani škrob koji se obrađuje kako bi se potpuno razorila kristalna struktura i dobio amorfni termoplastični škrob (TPS).[29]

Proces tijekom kojeg dolazi do narušavanja kristalne strukture škroba zbog utjecaja plastifikatora (npr. vode i glicerola) i/ili topline uvjetovan je međudjelovanjem škroba i vode.[20,29] Naime, nakon što apsorbiraju vodu, prirodne granule škroba bubre tako što vežu vodik sa svojim slobodnim hidroksilnim skupinama, ali i dalje zadržavaju red i kristaliničnost. Međutim, kada se te nabubrene granule zagrijavaju, prekidaju se vodikove veze među susjednim jedinicama glukoze i kristalnost se postupno narušava. Ovaj je proces poznat kao geliranje.[2]

Osim bubrenjem, termoplastični škrob se iz suhog prirodnog škroba može proizvesti dodatkom plastifikatora u ekstruderu bez dodatka vode. U ekstruderu se škrob dobiva primjenom toplinske i mehaničke energije pri čemu se javljaju tri osnovne pojave na različitim strukturnim nivoima: fragmentacija granula škroba; cijepanje vodikovih veza između molekula škroba, što rezultira sniženjem kristalnosti; te djelomična depolimerizacije polimera škroba. Nadalje, proces ekstrudiranja osigurava dobro miješanje polimera i aditiva. Uvođenjem mehaničke energije i topline u temperaturnom području od 120-220 °C, kristalni škrob se homogenizira i tali tijekom ekstruzije s plastifikatorom koji snižava temperaturu taljenja škroba.[29] Uloga plastifikatora je djelovati na molekule vode oko sebe, smanjiti intermolekulske interakcije između molekula škroba te povećati fleksibilnost prirodnog škroba. Plastifikatori koji se koriste za TPS su voda, glicerol, saharoza, fruktoza, glukoza, glikoli, urea, formamid, etanolamid, etilen bisformamid i aminokiseline. Takve kemikalije su hidrofilne. Da bi plastifikacija škroba bila uspješna potrebno je minimalno 20% glicerola ili nekog drugog odgovarajućeg plastifikatora. Povećanjem količine plastifikatora, svojstva TPS-a, poput prekidnog naprezanja, modula elastičnosti i temperature staklastog prijelaza se smanjuju, dok prekidno istezanje i propusnost plinova raste.[30] S ovim procesom provodi se konačna konverzija molekularne strukture termoplastičnog škroba. Termoplastični škrob ne sadrži kristalne faze.[29]

Usprkos modificiranju, TPS ne pokazuje zavidna svojstva za uporabu. Dobivenu bioplastiku moguće je kompostirati, no primjena neobrađenog TPS-a u velikim razmjerima uglavnom je otežana zbog velike apsorpcije vlage iz okoline. Upravo to je jedan od razloga za umješavanje škroba s drugim polimerima.[3]

### 2.4.2. Biorazgradivost polietilena

Polietilen je poliolefin (zasićeni polimer), a poliolefini su inertni materijali prema biorazgradnji zbog sljedećih razloga:

1) Hidrofobni dijelovi se sastoje od dugih ugljikovih lanaca koji pokazuju visoku otpornost prema hidrolozi
2) Dodatak antioksidansa i stabilizatora tijekom njihove proizvodnje štiti poliolefine od atmosferske oksidacije
3) Visoka molekulska masa (10000-40000; povećavanjem molekulske mase polimera smanjuje se njegova razgradnja).
4) Gusto pakiranje (PE-LD se grana na nasumičnim mjestima što dovodi do slabog pakiranja polimernih lanaca, dok je PE-HD više linearan, s minimalnim grananjem i visokom gustoćom pakiranja).

Stupanj kristalnosti je ključan čimbenik za biorazgradnju jer enzimi uglavnom djeluju na amorfna područja polimera. Kristalna faza polimera je otpornija od amorfne faze zbog toga što su molekule u amorfnom području labavo pakirane i to ih čini podložnim razgradnji.

Sam mehanizam biorazgradnje sastoji se od:

1) Veze mikroorganizama s površinom polimera
2) Rasta mikroorganizama koristeći polimer kao izvor ugljika
3) Primarne razgradnje
4) Konačne razgradnje

Mikroorganizmi se mogu vezati na površinu, ako je ona hidrofilna, a obzirom da PE ima samo $CH_2$ skupine, njegova je površina hidrofobna zbog čega se mikroorganizmi, koji bi pospješili razgradnju, ne mogu vezati na površinu. Početna fizikalna ili kemijska razgradnja vodi stvaranju hidrofilnih skupina na površinu polimera čineći je hidrofilnijom (hidrofilne skupine smanjuju površinsku energiju). Jednom kad se mikroorganizam veže na površinu, počinje rasti koristeći polimer kao izvor ugljika. Kod primarne razgradnje, glavni lanac se cijepa, što dovodi do stvaranja niskomolekulskih fragmenata (oligomera), dimera ili monomera. Razgradnja se odvija zahvaljujući staničnim izlučevinama mikroorganizma. Ove niskomolekulske komponete mikrobi dalje koriste kao izvor ugljika i energije. Konačni produkti razgradnje pri aerobnim uvjetima su $CO_2$ , $H_2O$ i biomasa. Uvjeti okoline određuju

grupe mikroorganizama i korake razgradnje. Konačna razgradnja sintetskih polimera može trajati nekoliko stotina godina. Aditivi, antioksidansi i stabilizatori dodani komercijalnim polimerima mogu biti otrovni za mikroorganizme i usporiti stupanj biorazgradnje.[31]

## 2.5. POLIMERNE MJEŠAVINE

Polimerne mješavine su mješavine dvaju ili više polimera ili kopolimera. Važne su s ekonomskog i ekološkog gledišta, jer kombinacijom dvaju polimera nastaju novi materijali poboljšanih svojstava u odnosu na pojedini homopolimer.[32]

Polimerne mješavine mogu biti potpuno mješljive, djelomično mješljive i nemješljive. Jednostavan i pouzdan način određivanja mješljivosti mješavina je na osnovi staklišta. Temperatura staklastog prijelaza ili staklište, Tg, predstavlja prijelaz iz staklastog (krutog) stanja u viskoelastično stanje. Ako imamo dva potpuno mješljiva polimera onda ćemo imati samo jedno staklište. U slučaju djelomično mješljivih mješavina staklište jednog polimera pomiče se na više temperature, a staklište drugog polimera na niže temperature, odnosno ta dva staklišta približavaju se jedno drugome. Ako imamo dva odvojena staklišta onda kažemo da su ti polimeri nemješljivi. Mješljivi parovi polimera tvore homogene mješavine, čak i djelomična mješljivost polimera u mješavini može dovesti do poboljšanja fizikalnih i kemijskih svojstava mješavine dok potpuna nemješljivost rezultira heterogenom strukturom i lošim svojstvima.

Da bi poboljšali mješljivost nekih djelomično mješljivih ili nemješljivih polimera dodajemo komatibilizatore. Kompatibilizatori su makromolekule koje pokazuju međufaznu aktivnost kod nemješljivih polimernih mješavina. Najćešće su to blok kopolimeri ili cijepljeni kopolimeri, a koriste se i anorganska punila ( kalcij karbonat, talk, tinjac, silika, metalni oksidi).[33]

Postoje različiti postupci pripreme polimernih mješavina. Polimerne mješavine mogu se dobiti mehaničkim miješanjem u taljevini, otapanjem u pogodnom otapalu, polimerizacijom i reaktivnim miješanjem. Cilj miješanja polimera je dobivanje homogene smjese, odnosno materijala dobrih primjenskih svojstava. Najjednostavniji i najčešći način pripreme polimernih mješavina je mehaničko miješanje, a najčešći mehanički postupci priprave mješavina su ekstrudiranje i umješavanje u Brabender gnjetilici.[33] Ekstrudiranje je

kontinuirani proces pripreme mješavina, dok se u Brabender gnjetilici vrši diskontinuirani proces pripreme. Brabender gnjetilica sastoji se od dvije komore u kojima se pužni vijci rotiraju u suprotnom smjeru uz zagrijavanje valjaka i stjenke komore pomoću grijača. Rastaljena smjesa ručno se vadi iz komora i reže na manje dijelove. Za razliku od ekstrudera podesivi parametar kod Brabender gnjetilice, osim temperature i brzine miješanja, je i vrijeme umješavanja. [7,33]

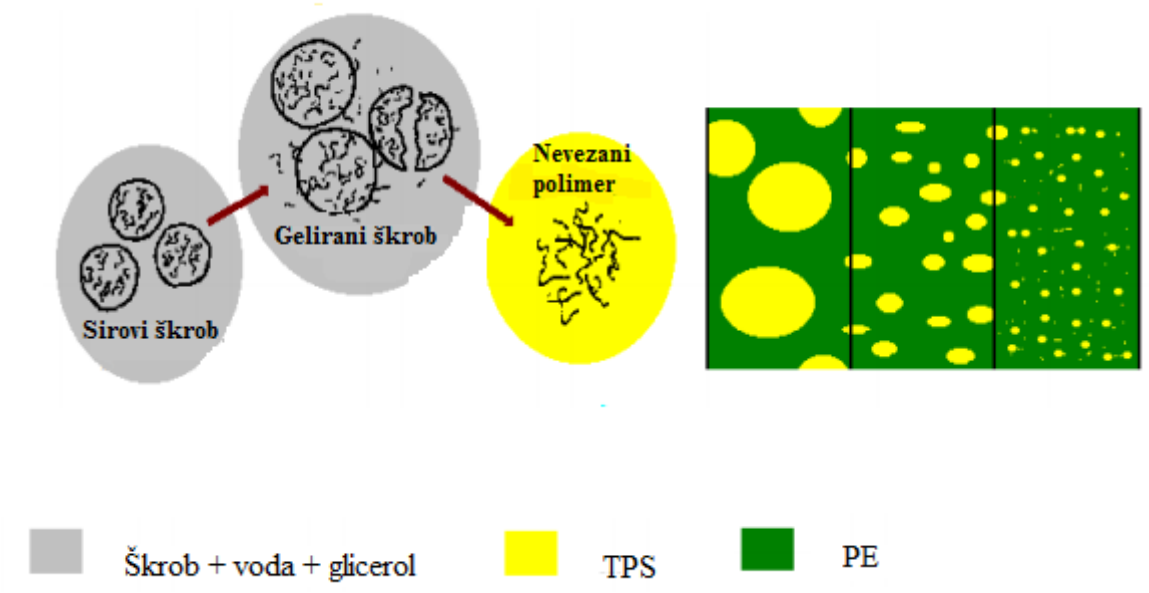
### 2.5.1. Mješavine PE-LD/TPS

Prirodni škrob može biti ugrađen u sintetsku plastiku kao punilo ili se sintetska plastika ekstrudira skupa sa škrobom.[1] Nakon što se plastika pomiješana sa punilima (škrob, glukoza) koja su podložna razgradnji pod utjecajem mikroorganizama ukopa u zemlju, punilo razgrade mikroorganizmi, a plastika se brzo razgradi u niskomolekulske produkte.[34] Međutim, zbog hidrofilne prirode škroba, mješavine s hidrofobnom plastikom imaju loša mehanička svojstva zbog loše međufazne adhezije. Hidrofilnost škroba onemogućuje stvaranje kontinuirane faze sa sintetskim polimerom. To će najvjerojatnije rezultirati pucanjima materijala čak i pri niskim naprezanjima. Međutim, manje i dobro raspoređene faze pokazat će mehaničko ponašanje koje je u skladu s homogenim mješavina dviju komponenti.[1]

Provedena su brojna istraživanja mješavina škroba s nebiorazgradivim polimerom kao što je PE-LD.[25] Dodavanjem granuliranog škroba u PE-LD modul elastičnosti se povećava (granula se ukrućuju), a smanjuje se vlačna čvrstoća i istezanje.[2] Već sa udjelom granuliranog škroba od samo 10% mješavina PE-LD /škrob bez škrobnog plastifikatora, pokazuje loša fizikalno-kemijska svojstva[13]

Miješanjem TPS-a sa sintetskim polimerima dobivaju se djelomično biorazgradivi materijali, koji su jako rastezljivi, skoro kao neke komercijalne plastike. Također, u znanstvenim radovima, koji su se bavili tom tematikom, zaključeno je da su mješavine PE-LD/TPS pokazale veću biorazgradivost od mješavina PE-LD -a sa granuliranim škrobom. Ta je razlika objašnjena na temelju homogene raspodjele TPS-a u mješavini, što je omogućilo da veća količina škroba bude dostupna mikroorganizmima.[25] Što se tiče same priprave TPS-a korištenjem glicerola kao plastifikatora, Rodriguez-Gonzalez i sur. su u svome istraživanju pokazali da je korištenjem glicerola u postotku jednakom ili većem od 27,5% moguće narušiti

granularnu strukturu škroba. Dakle, granularna struktura škroba očuva se pri niskim razinama glicerola, a granule djeluju kao punilo.[13]




**Slika 8.** Dobivanje mješavine PE-LD/TPS[35]

Moguća primjena mješavine polietilena niske gustoće i termoplastičnog škroba zaista je široka. Mogla bi se koristiti za izradu vrećica, ambalaže za hranu, jednokratnih čaša i posuđa za jelo, u poljoprivredi, te u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji. Većina plastike na osnovi škroba koristi se za pakiranje, uključujući i filmove za industrijsko pakiranje i prevlačenje.[35]

## 2.6. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA

Karakterizaciju polimernog materijala potrebno je provesti kako bi se utvrdio njegov kemijski sastav, struktura, svojstva, a na osnovu toga i kvaliteta i moguća primjena. Podrazumijeva određivanje kemijskog sastava, strukturne građe lanca, veličine i raspodjele molekulnih masa, amorfnosti, kristaliničnosti, topljivosti i morfologije. Za karakterizaciju polimernog materijala koriste se različite tehnike kojima se dobiva uvid u molekulsku i nadmolekulsku strukturu polimernih materijala. Najčešće korištene metode u polimernoj kemiji su spektrofotometrijske i toplinske metode te ispitivanja fizičko-mehaničkih svojstava materijala, kao i klasične kemijske metode titracije (određivanje karakterističnih skupina (-COOH, -OH) te dvostrukih veza, topljivost materijala, test gorenja itd.).[35]

Većina tehnika koje se koriste u identifikaciji polimernih materijala, zahtijevaju točno određenu pripravu uzorka za analizu. Uzorci moraju biti određenog oblika i točno zadanih dimenzija.[37]

U ovom radu su se ispitivala toplinska, barijerna te mehanička svojstva mješavine PE-LD/ TPS, a tehnike koje su se upotrjebljavale su:

1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)
2. Termogravimetrijska analiza (TGA)
3. FTIR-ATR spektroskopija

Uz navedene tehnike provedeno je:

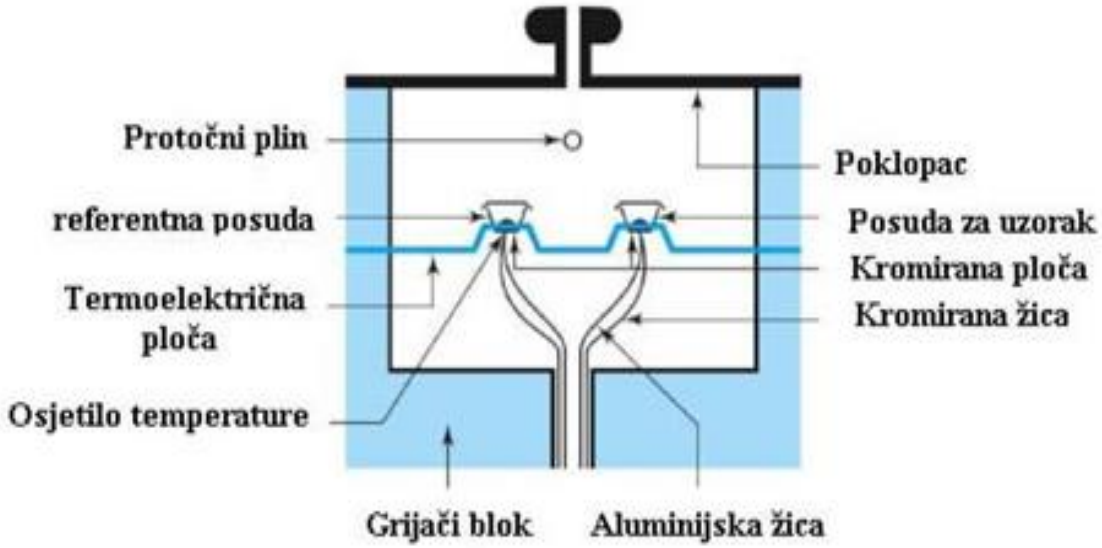
1. Određivanje debljine filmova
2. Propusnost vodene pare (PVP)
3. Apsorpcija vode-bubrenje (AV)

te su određena mehanička svojstva PE-LD/ TPS mješavina.

### 2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

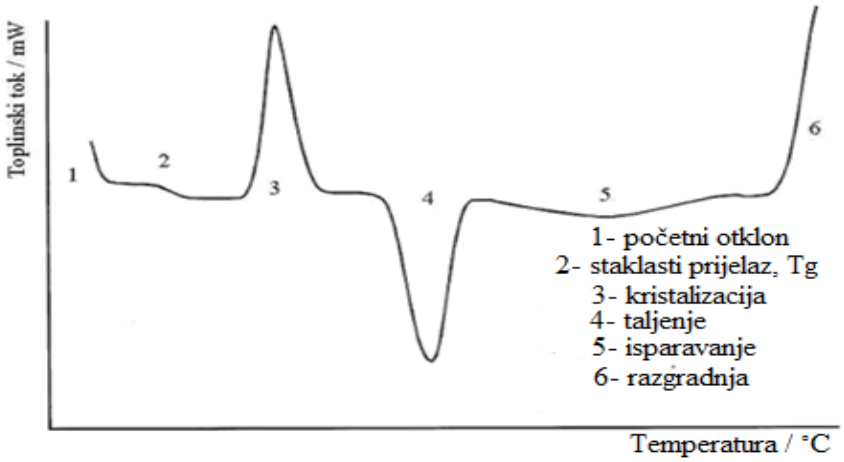
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika toplinske analize koja mjeri razliku toplinskog toka u funkciji temperature ili vremena. Atmosfera oko uzorka je strogo kontrolirana (inertan dušik ili helij), a brzina zagrijavanja ili hlađenja je konstantna. Omogućava dobru karakterizaciju ispitivanog materijala iako se analizira mala količina uzorka.

Princip rada (slika 9): mali ravni uzorci stavljaju se u plitke Al posude pa u DSC uređaj, kako bi se postigao dobar toplinski kontakt između uzorka, posude i metala za prijenos topline. Na jednu stranu grijača stavlja se Al-posudica s uzorkom, a na drugi grijač prazna, referentna Al-posudica. Temperature jedne i druge posudice tijekom mjerenja moraju biti iste. Da bi se temperatura posudice s uzorkom održala istom kao i u referentoj posudici treba joj dovesti više energije. Stvara se razlika toplinskih tokova između dvije posudice, a upravo tu razliku toplinskih tokova mjeri DSC. Toplinski tok je količina razvijene topline u vremenu, dok je porast temperature kroz vrijeme brzina zagrijavanja. Odnos između toplinskog toka i brzine zagrijavanja predstavlja specifični toplinski kapacitet uzorka.[33,38]




**Slika 9**. Shema DSC „komore“[15]

DSC analizom dobije se DSC krivulja (termogram) iz koje se mogu odrediti temperature faznih prijelaza, te specifični toplinski kapacitet ($C_p$), postotak kristalnosti ($\chi_c$) i vrijeme kristalizacije, topline faznih prijelaza (toplina taljenja ($\Delta H_t$) i toplina kristalizacije ($\Delta H_c$)), oksidativnu/toplinsku stabilnost, brzinu i stupanj umrežavanja, kinetiku reakcije te čistoću uzorka (slika 10.).[33,39]




**Slika 10.** Izgled DSC termograma[31]

Krivulja na slici 10 predstavlja razliku toplinskog kapaciteta između referentne posudice (prazna Al posudica) i Al posudice s uzorkom. Svi prijelazi rezultat su utrošene topline potrebne da se posudice održe na istim temperaturama. Kod polimernih materijala na DSC termogramu razlikujemo barem tri fazna prijelaza. Prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanja, naziva se temperatura staklastog prijelaza ili staklište (eng. *glass transition,* Tg), temperatura taljenja ili talište (eng. *melting point*, Tm) predstavlja fazni prijelaz kod kojeg dolazi do taljenja kristalne faze, dok je temperatura kristalizacije ili kristalište, (eng. *crystallization point*, Tc) obratan prijelaz iz taljevine u kristalnu fazu.[33]

Stupanj kristalnosti uzorka izračunava se prema izrazu:

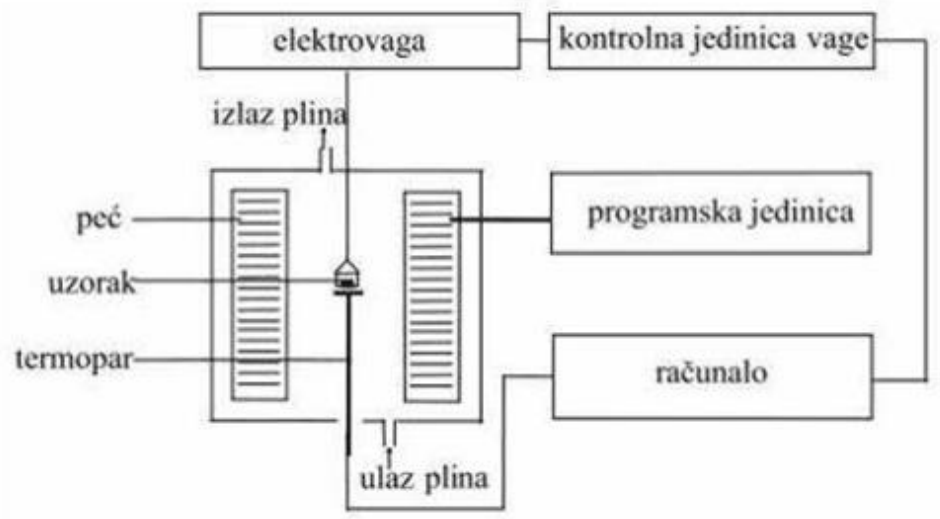
$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^\circ_m(1-w)} * 100 \qquad (1)$$

gdje je $X_c$ - kristalnost uzorka, $\Delta H_m$ - entalpija taljenja, $\Delta H^\circ_m$ – entalpija taljenja potpuno kristalnog polimera, $w$ - maseni udio punila u mješavini.[9]

### 2.6.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

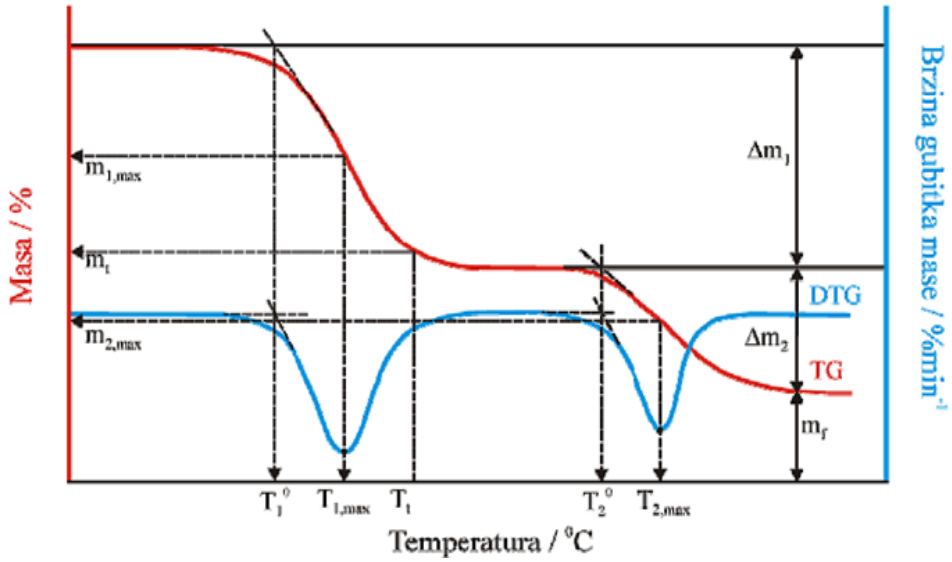
Termogravimetrijska analiza (TGA) mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu (izotermna TGA) ili temperaturi (neizotermna TGA) dok je temperatura uzorka u kontroliranoj atmosferi ($N_2$, $O_2$, He, Ar, zrak) programirana. To je najčešće korištena tehnika za procjenu toplinske stabilnosti polimera.[33]

Uređaj koji prati promjenu mase naziva se termovaga. Ona na sebi ima posudicu na koju se stavi uzorak te on zatim ulazi u malu električnu peć koja sadrži termoelement koji mjeri točnu temperaturu. Instrument treba imati visok stupanj preciznosti u mjerenjima kao što su težina, temperatura i vrijeme.[40] Shema termogravimetrijskog instrumenta prikazana je na slici 11.




**Slika 11.** Shema TGA instrumenta[31]

Rezultat neizotermne termogravimetrijske analize je termogravimetrijska (TG) krivulja (slika 12, crvena krivulja) koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu i temperaturi. Deriviranjem TG krivulje dobije se DTG, diferencijalna termogravimetrijska krivulja (slika 12, plava krivulja) koja predstavlja brzinu promjene mase uzorka s temperaturom ili vremenom. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini grijanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć.




**Slika 12.** Određivanje značajki termogravimetrijske analize iz TG i DTG krivulje

Iz TG krivulje mogu se odrediti sljedeće značajke:

T° - temperatura početka razgradnje (onset) - određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma (°C); Toplinska stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje, T°.

Tmax - temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura minimuma ili maksimuma DTG krivulje (°C)

$\alpha_{max}$ - konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje, $R_{max}$ - maksimalna brzina razgradnje /(%$min^{-1}$)

$m_f$ - konačna masa uzorka (g )[31]

### 2.6.3. Određivanje debljine filmova (d)

Kod ambalažnih polimernih materijala vrlo su važna barijerna svojstva jer su direktno vezana za upakirani proizvod i štite ga od vanjskih utjecaja. Na barijerna svojstva, kao i na samu propusnost vodene pare, utječe debljina polimernog filma.

Postoje dvije metode mjerenja debljine filma: kontaktna metoda i ne-kontaktna metoda. Ne-kontaktna metoda je djelotvornija jer ne uništava uzorak. Među kontaktnim metodama, zbog svoje jednostavnosti, najčešće se koristi direktno metričko mjerenje - mjeri se debljina pomoću mikrometra.[41]

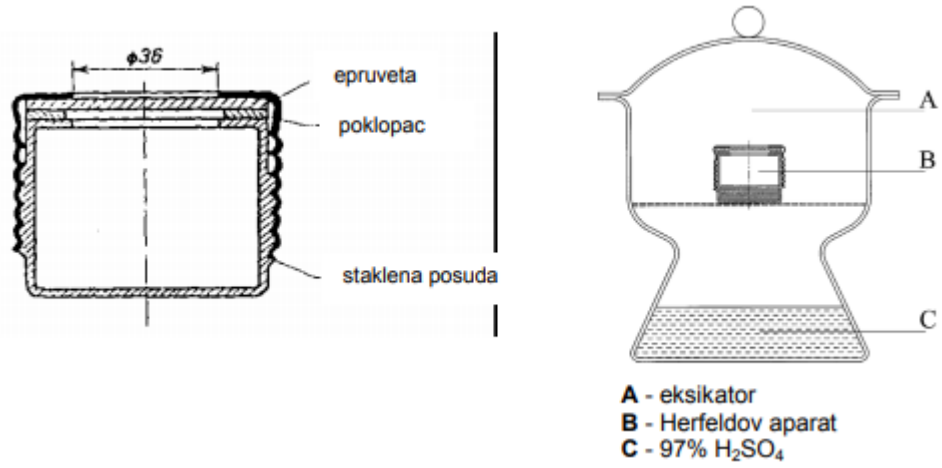
### 2.6.4. Propusnost vodene pare (PVP)

Barijerna svojstva ambalaže su najznačajnija pri pakiranju proizvoda koji imaju ograničen vijek trajanja odnosno onih koji su podložni utjecaju različitih atmosfreskih uvjeta. Najčešći nepovoljni utjecaji proizlaze iz djelovanja plinova, svjetla i vode. Oni znatno skraćuju vijek trajanja proizvoda ili nepovoljno djeluju na zdravstvenu ispravnost proizvoda, najčešće hrane. Kod utjecaja vode ispituje se propusnost vodene pare i vlage. Propusnost vodene pare je veliki nedostatak polimernih ambalažnih materijala jer vodena para negativno utječe na kvalitetu upakiranog sadržaja. Razlog je to što uslijed prisutnosti vodene pare u namirnicama može doći do rasta mikroorganizama i promjene njezine teksture. Zbog toga propusnost vodene pare predstavlja važan parametar pri pakiranju hrane u ambalažne polimerne materijale.[42]

PVP se definira kao masa vodene pare u gramima koja prođe kroz materijal po četvornome metru tijekom 24 sata, po milimetru debljine pod određenim uvjetima temperature i vlažnosti. Mjeri se Herfeld-ovom aparaturom (slika 13) i izračunava prema jednadžbi:

$$PVP\ (\frac{g\ mm}{m^2 dan}) = \left(m_0 - \frac{m_1 + m_2}{2}\right) * d\ /A \qquad (2)$$

gdje je $m_0$ masa aparata s vodom i epruvetom na početku mjerenja, $m_1$ masa aparata s vodom i epruvetom nakon 24 h, $m_2$ masa aparata s vodom i epruvetom nakon 48 h, $A=r^2\pi$ površina filma ispitivanog uzorka, r polumjer filma ispitivanog uzorka, d debljina filma.




**Slika13.** Herfeld-ova aparatura za ispitivanje propusnosti vodene pare[42]

### 2.6.5. Apsorpcija vode – bubrenje (AV)

Veliki nedostatak škroba je njegova izrazita osjetljivost na vodu, odnosno njegov hidrofilni karakter. Prilikom kontakta materijala od termoplastičnog škroba s vodom, dolazi do njihovog bubrenja i deformacije, te naposljetku raspada tog materijala u prisutnosti vlage. S druge strane, za polietilen je karakterističan hidrofoban karakter i visoka otpornost na vodu. Iz tih je razloga je ovom radu ispitivana apsorpcija vode kako bi se uvidjelo ponašanje PE-LD/TPS mješavine u kontaktu s vodom, odnosno kako utječe različiti udio termoplastičnog škroba na apsorpciju vode. Apsorpcija vode čistih komponenata i mješavina izračunata je prema izrazu:

$$A_V(\%) = \frac{m_x - m_o}{m_0} * 100 \qquad (3)$$

### 2.6.6. Mehanička svojstva polimera

Mehaničkim svojstvima polimera opisujemo njihovo ponašanje prilikom deformacije zbog djelovanja neke vanjske sile. Kao rezultat ispitivanja mehaničkih svojstava najčešće se dobivaju dijagrami kojima je prikazana ovisnost deformacije (istezanja), ($\varepsilon$ / %) o naprezanju, ($\sigma$ / N mm$^{-2}$) (slika 14.). Deformacija se najčešće opisuje kao mjera promjene dimenzije tijela i geometrijskog oblika pod djelovanjem vanjske sile, dok je naprezanje definirano kao unutrašnja sila kojom se tijelo odupire vanjskoj sili po površini presjeka. Kod polimera na

naprezanje utječu određeni čimbenici od kojih su najvažniji kemijska svojstva, struktura makromolekula, stupanj kristalnosti ili umreženosti, te sadržaj, kompatibilnost i utjecaj punila na polimerne materijale i proizvode.[5,9]




**Slika 14.** Dijagram naprezanje-istezanje[9]

Karakteristične točke i područja prikazani na dijagramu su: 0 - I – linearno područje; I - II – područje elastičnosti; II - IV – područje hladnog tečenja; II – točka popuštanja materijala; IV – točka prekida; $\varepsilon_b$ – prekidno istezanje; $\sigma_b$ – prekidna čvrstoća; površina ispod krivulje – žilavost materijala

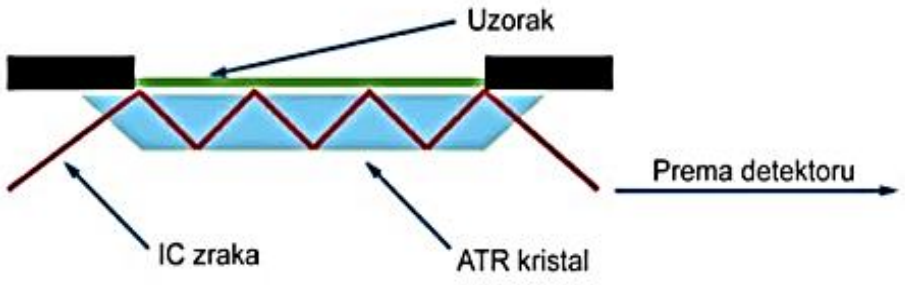
Kod određivanja mehaničkih svojstava nekog materijala bitno je spomenuti žilavost, čvrstoću, krutost, tvrdoću. Čvrstoća materijala je njegova otpornost prema pojavi loma, trajnih plastičnih deformacija i/ili oštećenja. Krutost je otpornost prema deformiranju (mjera krutosti materijala je modul elastičnosti tj. promjeni oblika i dimenzija pod djelovanjem nekog vanjskog opterećenja. Tvrdoća predstavlja otpornost materijala prema zadiranju stranog tijela u njegovu površinu, odnosno strukturu.[9]

Polimerni materijali se na temelju izgleda krivulje naprezanje- istezanje mogu podijeliti u nekoliko skupina: kruti i krti plastomeri; tvrdi i žilavi materijali; savitljivi i žilavi elastomerni materijali; savitljivi i lomljivi materijali. Naprezanja koja će se pojaviti u materijalu ovise o prirodi polimera, strukturi makromolekula, molekulskoj masi i raspodjeli molekulskih masa u makromolekuli, stupnju kristalnosti i umreženosti, a dodatni utjecaj imaju i dodatci, kao što su omekšavala u plastomerima i punila u elastičnim materijalima.[5]

Ambalaža za pakiranje hrane općenito zahtjeva visoko naprezanje u ovisnosti o deformaciji. To mora biti materijal koji se ne deformira lako i/ili koji je prilagodljiv ovisno o svrsi za koju se primjenjuje kao ambalažni materijal.[41]

### 2.6.7. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je jedna od najstarijih tehnika kod karakterizacije površine i adhezije. Primjenjuje se za određivanje komponenta u formulaciji adheziva i reakcija degradacije. ATR ili prigušena totalna refleksija je spektroskopska tehnika koja se koristi za analizu površine materijala. ATR tehnika omogućuje stvaranje mape i dubine profila raspodjele funkcionalnih grupa preko površine ili na udaljenosti od površine u masi uzorka. U karakterizaciji područja površine u istraživanjima koja su obično povezana s adhezijom potrebni su eksperimenti koji uključuju refleksiju. Refleksijska infracrvena spektroskopija površine može se provesti primjenom prigušene unutarnje refleksije (FTIR-ATR) kada je uzorak relativno mekan materijal s niskim indeksom loma. FTIR-ATR metoda je pogodna za ispitivanje i čvrstih i kapljevitih uzoraka. Mjere se promjene koje nastaju kod totalne unutarnje refleksije IR zrake kad zraka ulazi u kontakt s uzorkom. Uzorak se stavlja u bliski kontakt s prizmom materijala (Ge, silicij) s relativno visokim indeksom loma, a infracrveno zračenje se reflektira o međupovršinu prizma/uzorak (slika 15). Osim toga, refraktivni indeks kristala mora biti značajno veći od refraktivnog indeksa uzorka inače neće doći do unutarnje refleksije odnosno svjetlost će biti propuštena umjesto reflektirana u kristalu.




**Slika 15.** Shematski prikaz principa rada ATR tehnike[43]

# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

## 3.1. MATERIJALI

Priređene su polimerne mješavine na osnovi polietilena niske gustoće (PE-LD), Dow 150E, proizvođač The Dow Chemical Company, gustoće 0,921 g/cm$^3$ uz MFI (190°C/2,16kg) koji iznosi 0,25 g/10 min.. Kao punilo korišten je termoplastični škrob (TPS). Prirodni škrob korišten za plastificiranje je škrob izoliran iz sorte pšenice Srpanjka, darovane od Poljoprivrednog instituta Osijek (žetva 2008. godine). Za plastificiranje prirodnog pšeničnog škroba korišten je redestilirani glicerol, proizvođača Gram Mol.

## 3.2. PRIPRAVA TERMOPLASTIČNOG ŠKROBA

Prirodni pšenični škrob plastificiran je procesom ekstruzije s udjelom od 40 mas. % redestiliranog glicerola te je dobiven termoplastični škrob. Postupak ekstruzije proveden je na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu Brabender 19/20 DN, pri sljedećim uvjetima ekstruzije: puž konfiguracije: 1:1; sapnica promjera: 4 mm uz temperaturni profil: 100/100/130 °C (prva/druga/treća zona zagrijavanja) pri brzini vrtnje puža ekstrudera od 40 o/min i brzinom dozirke od 15 o/min.

## 3.3. PRIPRAVA PE-LD/TPS MJEŠAVINA

Pripremljeni termoplastični škrob sušen je 24 h pri 105 °C prije umiješavanja u polietilen niske gustoće (PE-LD). Uzorci PE-LD i TPS-a su izvagani i potom umiješani u laboratorijskoj Brabender gnjetilici ( slika 16) pri temperaturi od 160 °C pri 60 o/min u trajanju od 9 min uz predgrijavanje od 1 min. Ukupna masa mješavine bila je 40 g.,a udio TPS-a u mješavinama od 10- 50 mas. %.

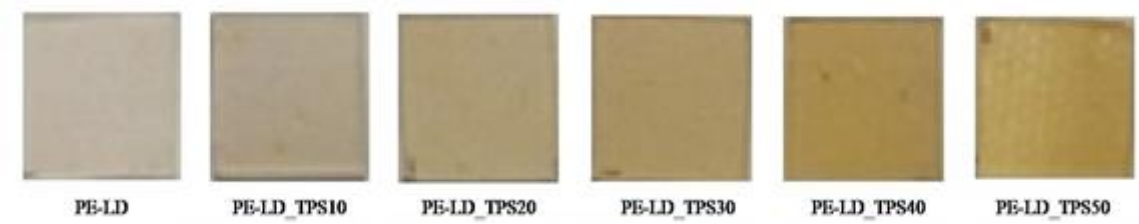


**Slika 16.** Brabender gnjetilica

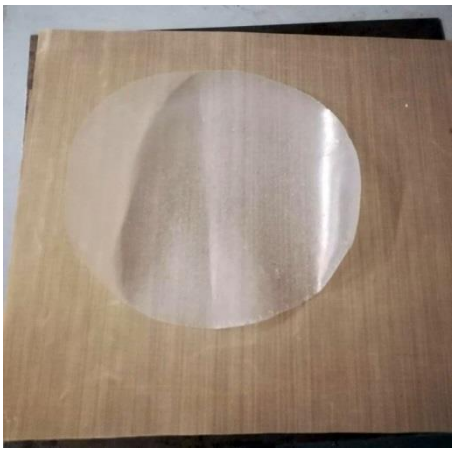
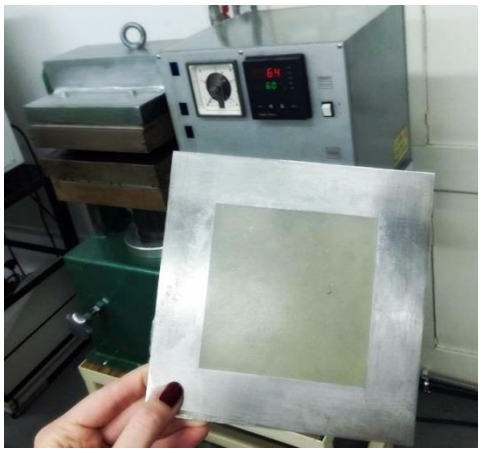
Uzorci su za daljnju karakterizaciju pripremljeni prešanjem granula u kalupu na hidrauličkoj preši, Fortuna, Holland, (slika 17), pri temperaturi od 150 °C i tlaku od 25 kPa u trajanju od 5 min uz predgrijavanje od 1 min.. Nakon toga su hlađeni pod tlakom te izvađeni iz kalupa. Na slici 18 i 19 prikazani su dobiveni uzorci.




**Slika 17.** Hidraulička preša Fortuna




**Slika 18.** Dobiveni uzorci PE-LD/TPS mješavina

**Slika 19.** Dobiveni uzorci u obliku filma i pločice

## 3.4. METODE KARAKTERIZACIJE

### 3.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Uzorak od ~ 10 mg stavljen je u aluminijsku posudicu koja je potom hermatički zatvorena. Ispitivanje toplinskih svojstava uzoraka provedeno je na uređaju MettlerToledo DSC 823$^e$ (slika 20.). Uzorci su najprije zagrijavani od sobne temperature do 150 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C $min^{-1}$, kako bi se izbrisala njegova toplinska povijest tj. uklonila sva potencijalna zaostala naprezanja i nepravilnosti nastali prilikom pripreme uzorka. Nakon izotermne stabilizacije pri 150 °C u trajanju od 2 min, provedeno je hlađenje od 150 °C do −90 °C brzinom 10 °C $min^{-1}$ pri čemu je praćena kristalizacija uzorka. Nakon izotermne stabilizacije pri −90 °C u trajanju od 2 min uzorak je ponovno zagrijavan od −90 °C do 150 °C brzinom 10 °C $min^{-1}$ pri čemu je praćen proces taljenja nastale kristalne faze. Mjerenja su provedena u struji dušika uz protok od 50 ml $min^{-1}$.



**Slika 20.** DSC uređaj MettlerToledo DSC 822$^e$

### 3.4.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Za termogravimetrijsku analizu korišten je TGA analizator Q500 (tvrtka TA Instruments). Uzorci od oko 10 mg analizirani su u struji dušika (protok od 60 ml/min) uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min, u temperaturnom području od 25 °C do 700 °C.



**Slika 21.** TGA uređaj TA Instruments Q500

### 3.4.3. Određivanje debljine filmova

Debljina filmova, d, mjerena je na tri mjesta na ispitivanom uzorku mješavina, a kao rezultat uzeta je srednja vrijednost. Za mjerenje je korišten mikrometar Digi Micrometer Mitutoyo, broj 393-340-30, sa debljinom mjerenja: 0-25 mm, i točnosti 0,001 mm. (Slika 22)



**Slika 22.** Mikrometar za određivanje debljine filmova

### 3.4.4. Propusnost vodene pare (PVP)

Za određivanje propusnosti vodene pare PE-LD/TPS čistih polimera i mješavina korišten je aparat po Herfeld-u, prema normi DIN 53333. Herfeldov aparat sastoji se od staklene posude s metalnim poklopcem na kojem se nalazi kružni otvor promjera 36 mm. U posudu se ulije 50 $cm^3$ vode. U poklopac uređaja postavlja se epruveta kružnog oblika promjera 55 mm (licem prema gore) i poklopac se zatvori. Aparat se postavlja u eksikator s 97 % $H_2SO_4$ (Slika 23). Masa aparata s epruvetom i vodom određuje se na početku ispitivanja i nakon određenih vremenskih intervala od 24 h i 48 h. Propusnost vodene pare određena je prema izrazu (2).




**Slika 23.** Eksikator i Herfeldov aparat

### 3.4.5. Apsorpcija vode, AV

Za određivanje apsorpcije vode korišteni su uzorci pravokutnog oblika, dimenzija 2 x 1 cm. Uzorci su prije samog mjerenja sušeni 24 h pri 105°C kako bi se uklonila vezana voda. Ispitivani uzorci su izvagani i dobivena je njihova početna masa, $m_0$. Zatim su uronjeni u Petrijeve zdjelice s destiliranom vodom (na 25°C) kako bi se pratila apsorpcija vode tijekom šest dana. Svakih 24h uzorci su izvađeni iz vode, lagano osušeni ubrusom da bi se uklonila zaostala voda na površini uzorka te vagani ($m_1$), a potom vraćeni u vodu radi daljnjeg praćenja apsorpcije vode. Mjerenje je provođeno dok nije došlo do zasićenja uzoraka vodom, odnosno do konstante mase. AV izračunata je prema izrazu (3).

### 3.4.6. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva PE-LD_TPS mješavina ispitivana su na mehaničkoj kidalici Zwick 1445 (slika 24) pri sobnoj temperaturi uz brzinu istezanja od 50 mm/min i razmaku čeljusti od 50 mm. Prije samog ispitivanja uzorci su izrezani na epruvete širine oko 1 cm. Za svaki uzorak provedeno je pet mjerenja, a kao rezultat ispitivanja dobivene su srednje vrijednosti za modul elastičnosti, prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje.




**Slika 24.** Mehanička kidalica Zwick 1445

### 3.4.7. FTIR-ATR spektroskopija

Promjene u kemijskoj strukturi karakterizirane su FTIR-ATR spektroskopijom. U tu svrhu korišten je FTIR spektrofotometar, FTIR Spectrum One, Perkin Elmer uz ATR komoru. (slika 25)



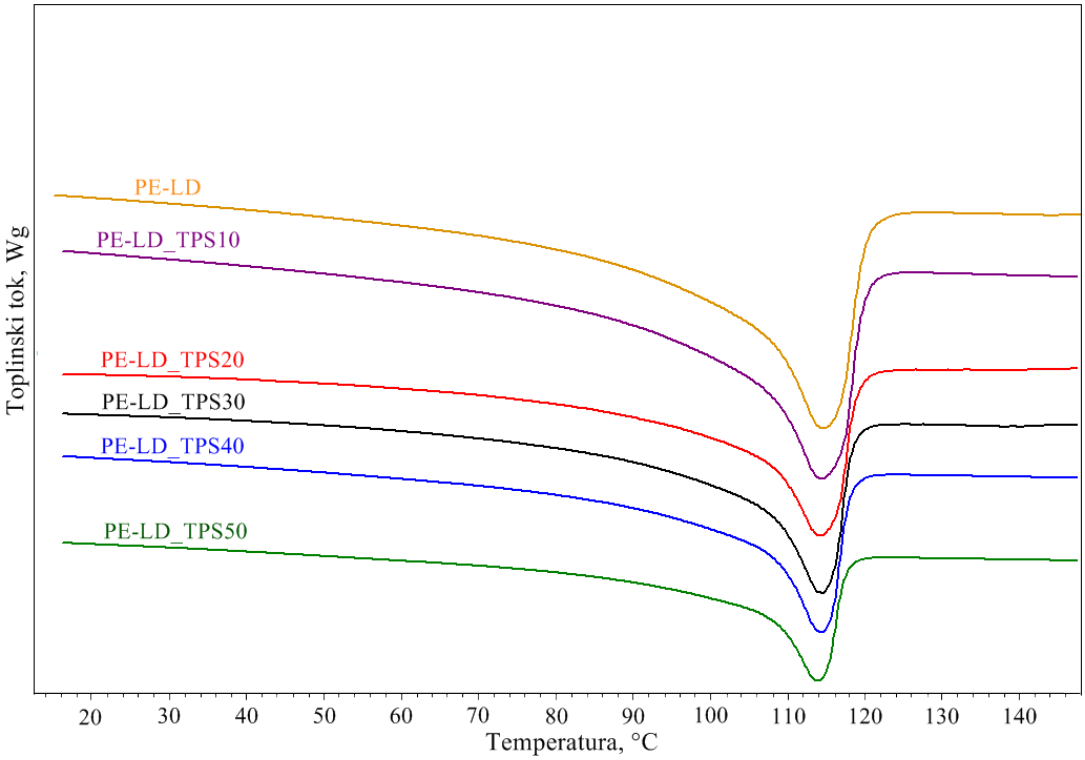
**Slika 25.** FTIR spektrofotometar

# 4. REZULTATI I RASPRAVA

## 4.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Na DSC uređaju provedena su mjerenja s ciljem određivanje utjecaja dodatka biorazgradivog termoplastičnog škroba, TPS-a i njegovog udjela na taljenje i kristalizaciju PE-LD-a. Iz DSC krivulja čistog PE-LD i PE-LD/TPS mješavina određeni su karakteristični fazni prijelazi: temperature taljenja, Tm, entalpija taljenja, ΔHm, temperatura kristalizacije, Tc, i entalpija kristalizacije, ΔHc, te je izračunat stupanj kristalnosti prema izrazu (1) (entalpija taljenja potpuno kristalnog PE-LD iznosi 290,00 J $g^{-1}$). Navedene vrijednosti sumirane su u tablici 3.

Prvo su prikazane DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PE-LD-a i PE-LD/TPS mješavina (slika 26).

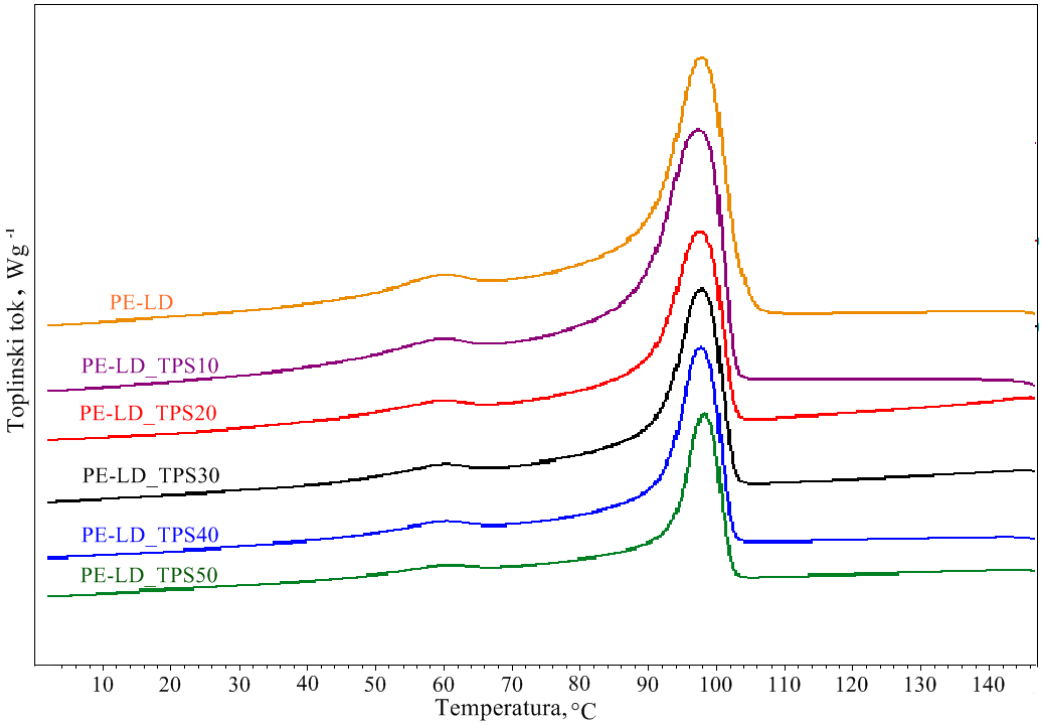



**Slika 26.** DSC krivulja zagrijavanja PE-LD/TPS mješavina

Iz DSC krivulja prikazanih na slici 26 vidimo da je za čisti PE-LD i PE-LD/TPS mješavina dobiven jedan endoterman pik koji odgovara taljenju kristalne faze PE-LD-a. Zamjećujemo da se povećanjem udjela termoplastičnog škroba vrijednost temperature taljenja, $T_m$, neznatno

smanjuje ( što možemo vidjeti i u tablici 3), ne dolazi do značajnih promjena unutar kristalne faze PE-LD-a vezano za veličinu kristala i uređenost kristalne faze. Gotovo nepromijenjene vrijednosti temperatura taljenja PE-LD-a također upućuju na neznatne interakcije između PE-LD-a i TPS-a što ukazuje na njihovu slabu mješljivost.[33] Iz ovih su krivulja također dobivene vrijednosti entalpija taljenja pomoću kojih je izračunat stupanj kristalnosti, $\chi_c$.

Na slici 27 prikazane su DSC krivulje dobivene nakon drugog ciklusa hlađenja čistog PE-LD i PE-LD/TPS mješavina. Vidimo da se kod tih krivulja pojavljuje jedan egzotermni pik vezan za kristalizaciju prethodno rastaljenih kristala u procesu zagrijavanja.




**Slika 27.** DSC krivulje hlađenja PE-LD/TPS mješavina

Temperatura u maksimumu egzotermnog pika predstavlja temperaturu kristalizacije, $T_c$. Temperatura kristalizacije za čisti PE-LD, očitana iz krivulje i prikazana u tablici 3, iznosi 97,68 °C. Ta vrijednost temperature kristalizacije ostaje gotovo nepromjenjena dodatkom TPS-a i povećanjem njegovog udjela, pa možemo zaključiti da TPS nema značajnog utjecaja na redoslijed orijentacije PE-LD kristala. Na DSC krivuljama hlađenja čistog PE-LD-a i mješavina PE-LD/TPS, osim izraženog egzotermnog pika kristalizacije vidljiv je i mali egzotermni prijelaz koji je vezan za nastank finijih malih kristala PE-LD-a (ulazi u vrijednost ukupne entalpije taljenja, $\Delta H_m$).

**Tablica 3.** Podatci dobiveni DSC analizom PE-LD/TPS mješavina

| Uzorak | $T_m$ /°C | $T_c$ /°C | $\Delta H_m$/Jg$^{-1}$ | $\Delta H_c$ /Jg$^{-1}$ | $\chi_c$/% |
|---|---|---|---|---|---|
| **PE-LD** | 114,68 | 97,68 | 114,02 | 121,15 | 39,32 |
| **PE-LD_TPS10** | 114,20 | 97,19 | 105,32 | 120,68 | 40,35 |
| **PE-LD_TPS20** | 113,96 | 97,29 | 99,15 | 82,18 | 42,74 |
| **PE-LD_TPS30** | 114,32 | 97,65 | 74,54 | 69,67 | 36,72 |
| **PE-LD_TPS40** | 114,18 | 97,50 | 63,13 | 65,64 | 36,28 |
| **PE-LD_TPS50** | 113,67 | 97,99 | 48,37 | 46,75 | 33,36 |

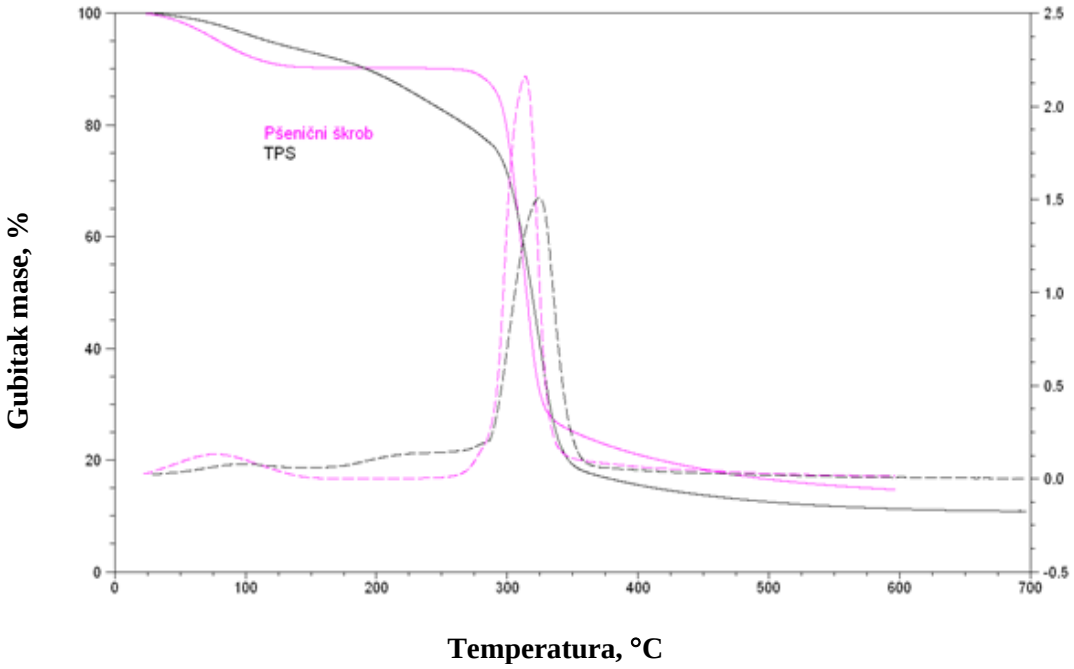
Stupanj kristalnosti, $\chi_c$, za čisti PE-LD, te za mješavine PE-LD/TPS izračunat je prema izrazu (1), a dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 3. Vidimo da stupanj kristalnosti čistog PE-LD iznosi 39,32 % i raste dodatkom TPS-a do 20 mas.%, u PE-LD matricu. To se objašnjava time što se termoplastični škrob sastoji od dvije faze: glicerolom bogate faze i faze bogate škrobom, a obzirom da se glicerol odlikuje niskom molekulskom masom u usporedbi s škrobom, on može migrirati do međupovršine i formirati sloj glicerola između TPS-a i PE-LD-a, te time smanjiti međufaznu napetost. Dakle, dolazi do smanjenja površinske napetosti između komponenata u mješavina i time bolje raspodjele TPS-a unutar PE-LD matrice što dovodi do dobrih međusobnih interakcija. Posljedica toga je porast stupnja kristalnosti što može utjecati i na mehanička svojstva.[44]

Povećanjem udjela TPS-a u PE-LD-u iznad 20 mas.% dolazi do snižavanja stupnja kristalnosti. To sniženje stupnja kristalnosti povezano je s TPS-om koji pri većim udjelima ometa kristalizaciju PE lanaca i stvaranje uređenije strukture tijekom procesa hlađenja. Naime, u odsustvu TPS-a, kristalnu fazu PE-LD-a okružuje amorfna faza. Čestice škroba imaju tendenciju smještanja u amorfnu fazu, te djeluju kao kruto dispergirana faza i pri većem udjelu TPS-a smanjuju fleksibilnost lanca PE, što dovodi do smanjenja stupnja kristalnosti.[45,46]

## 4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Biorazgradivi materijali razgrađuju se pri nižim temperaturama što utječe na smanjenje maksimalne temperature prerade i primjene njihovih mješavina sa sintetskim polimernim materijalima. Stoga je vrlo važno ispitati toplinsku stabilnost takvih materijala a tehnika koja se koristi u tu svrhu je termogravimetrijska analiza.[45] U ovom radu, termogravimetrijskom analizom ispitali smo toplinsku stabilnost čistog PE-LD-a, pšeničnog škroba i TPS-a, te mješavina PE-LD/TPS

TG/DTG krivulje čistog pšeničnog škroba (PŠ) i termoplastičnog škroba, dobivene u inertnoj atmosferi dušika, prikazane su na slici 28, a vrijednosti dobivene iz tih krivulja prikazane su u tablici 4.



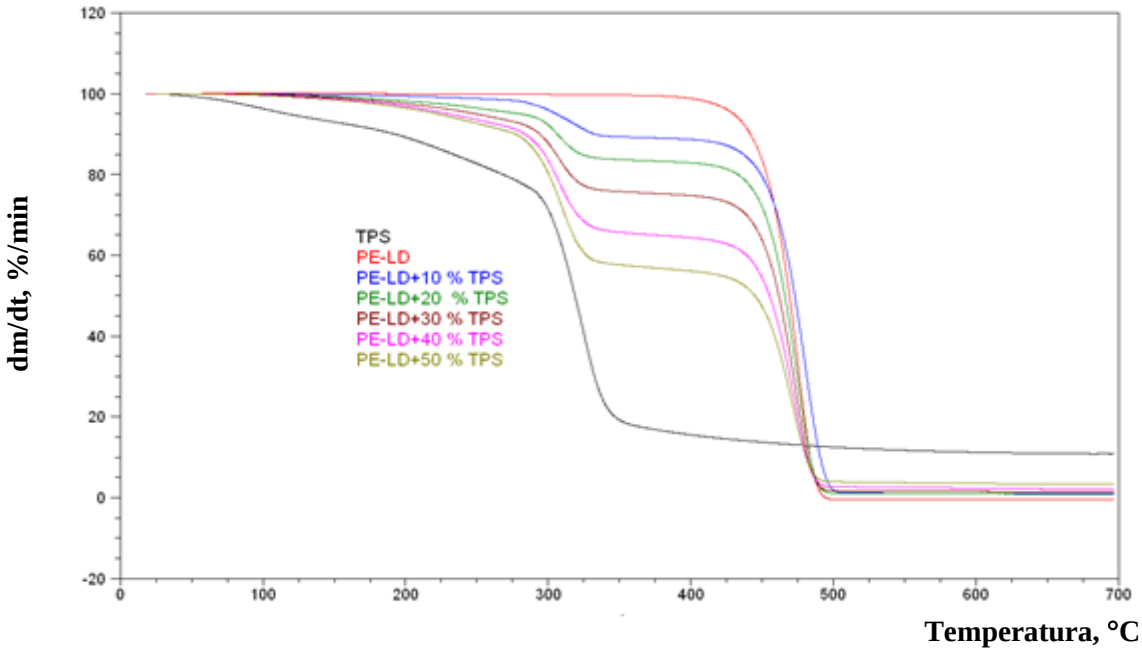

**Slika 28.** TG/DTG krivulje pšeničnog škroba i TPS-a

**Tablica 4.** Rezultati TGA analize za TPS i PŠ

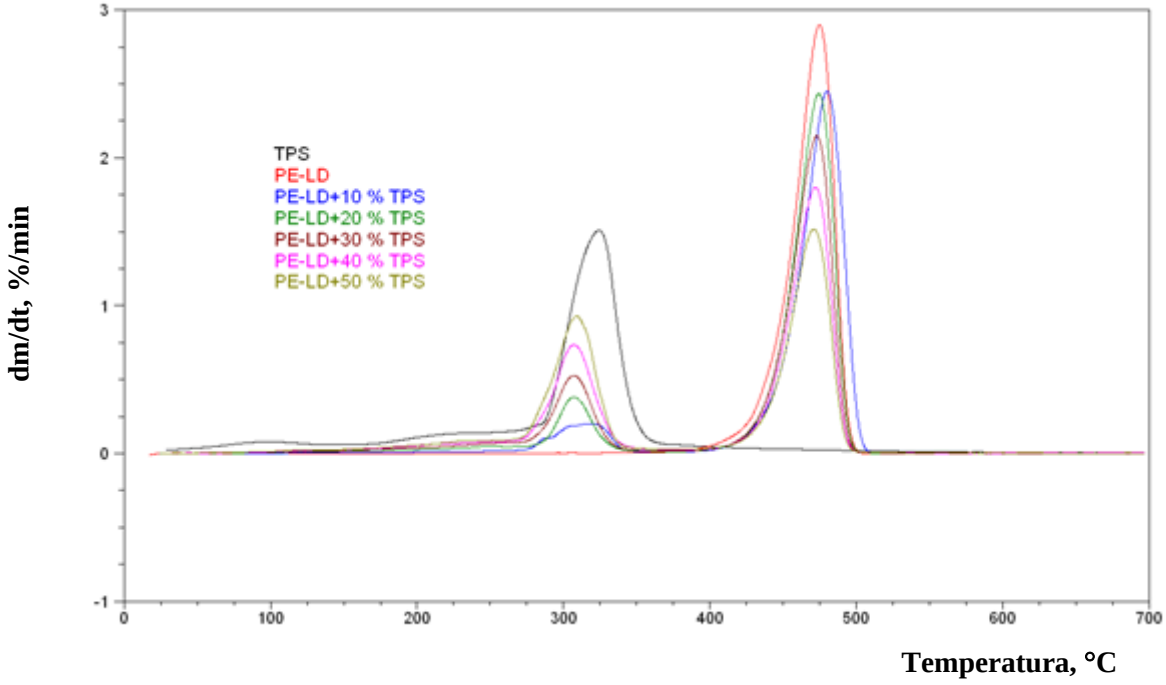
| Uzorak | $T_{poč}$/ °C | $T^1_{max}$/ °C | $\Delta m_1$/% | $T^2_{max}$/ °C | $\Delta m_2$/ % | $T_{kraj}$/ °C | Ostatak na 700°C / % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **TPS** | 117,53 | 317,73 | 84,50 | - | - | 333,08 | 10,04 |
| **Pšenični škrob** | 79,55 | 313,69 | 66,96 | - | - | 296,65 | 14,71 |

Na DTG krivulji (prvi stupanj razgradnje) (slika 28), prva temperaturna promjena kod PŠ-a odvija se u području temperature od 65-120 °C gdje dolazi do isparavanja vezane vode. Početak razgradnje pšeničnog škroba odvija se pri temperaturi od 79,55 °C, a termoplastičnog škroba pri 117,53 °C. Na krivulji TPS-a dolazi do toplinske razgradnje pri temperaturi od oko 225 °C. Na toj temperaturi dolazi do isparavanja glicerola, koji je korišten kao plastifikator škroba. Prema krivuljama prikazanim na slici 28 vidimo da plastificiranjem prirodnog škroba dolazi do porasta temperature početka razgradnje, temperature maksimalne brzine razgradnje kao i konačne temperature razgradnje, uz manje izraženi ostatak pri 700 °C za oko 4,67%. Dakle, prema rezultatima dobivenim termogravimetrijskom analizom zaključujemo da plastificiranjem prirodnog pšeničnog škroba dolazi do poboljšanja njegove toplinske stabilnosti, a to je svojstvo iznimno važno kod procesiranja i prerade polimera, te njihove primjene kao ambalažnog materijala. Nadalje, na slici 28 vidimo da u temperaturnom području od 270 °C do 330 °C dolazi do dekompozicije prirodnog pšeničnog škroba i TPS-a (prema tablici 4: Δm1(TPS)=84,5 %, Δm1(PŠ)=67% ) s pomakom prema višim temperaturama za TPS. Ostatak na 700 °C (10-14 %) vezan je za udio prisutnih anorganskih nečistoća koje su se vezale na škrob.

U nastavku su prikazane TG i DTG krivulje čistog PE-LD-a, čistog TPS-a i njihovih mješavina ( slika 29 i 30), te tablica 5 u kojoj su sumirane sve vrijednosti dobivene iz tih krivulja.




**Slika 29.** TG krivulje PE-LD, TPS i mješavina PE-LD/TPS




**Slika 30.** DTG krivulje PE-LD, TPS i mješavina PE-LD/TPS

**Tablica 5.** Rezultati TGA analize za PE-LD i mješavine PE-LD/TPS

| Uzorak | $T_{poč}$/ °C | $T^1_{max}$/ °C | $\Delta m_1$/% | $T^2_{max}$/ °C | $\Delta m_2$/ % | $T_{kraj}$/ °C | Ostatak na 700°C / % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **PE-LD** | 430,05 | 474,66 | 100 | - | - | 495,26 | 0 |
| **PE-LD+ 10% TPS** | 305,65 | 317,14 | 9,098 | 479,86 | 88,20 | 491,23 | 1,033 |
| **PE-LD + 20% TPS** | 280,95 | 307,04 | 11,58 | 474,21 | 82,82 | 487,94 | 0,9142 |
| **PE-LD + 30% TPS** | 249,60 | 309,97 | 18,48 | 472,80 | 74,14 | 484,86 | 1,488 |
| **PE-LD + 40% TPS** | 230,90 | 307,09 | 26,88 | 471,91 | 62,94 | 484,12 | 2,032 |
| **PE-LD + 50% TPS** | 222,52 | 308,78 | 35,88 | 470,72 | 53,26 | 483,52 | 3,309 |

Na slici 29 vidimo da TG krivulja čistog PE-LD ima jedan stupanj toplinske razgradnje i razgradnja se dešava u relativno uskom temperaturnom području, temperatura početka razgradnje je 430 °C, a kraja razgradnje 495 °C, što se podudara s rezultatima dobivenim u drugim istraživanjima.[48] Toplinska razgradnja čistog TPS-a također se odvija u jednom stupnju, a temperatura početka razgradnje je dosta niža nego kod PE-LD-a (117,53 °C, tablica 4). Toplinskom razgradnjom PE-LD dolazi do nasumičnog pucanja lanca radikalskim mehanizmom, dok je toplinska razgradnja TPS-a vezana uglavnom za razgradnju škroba. Iznad 480 °C količina čistog PE-LD je vrlo mala, te na višim temperaturama dolazi do potpune razgradnje PE-LD (ostatak na 700°C iznosi 0 %). Temperatura početka razgradnje za sve ispitivane uzorke očitana je pri 5 %-tnom gubitku mase, te je prikazana u tablici 5. U tablici vidimo da je temperatura početka razgradnje čistog PE-LD najviša što ukazuje na njegovu izuzetnu toplinsku stabilnost.

Nadalje, iz slika 29 i 30 te tablice 5 vidimo da se toplinska razgradnja PE-LD/TPS mješavina odvija u dva stupnja. Prvi stupanj razgradnje, pri nižim temperaturama, vezan je za razgradnju TPS-a ($T^1_{max}$), a drugi stupanj iznad 470 °C odgovara razgradnji PE-LD-a ($T^2_{max}$). Dodatkom TPS-a i povećanjem njegovog udjela temperatura početka razgradnje pomiče se prema nižim temperaturama što ukazuje na smanjenje toplinske stabilnosti PE-LD-a. S druge

strane, obzirom na izrazitu toplinsku stabilnost PE-LD-a, PE-LD pridonosi povećanju toplinske stabilnosti TPS-a. Zagrijavanjem mješavina PE-LD/TPS iznad 300 °C dolazi do početka razgradnje TPS-a i stvaranja razgradbenih nusprodukata škroba. Ostatak nakon 700 °C, koji je vezan za anorganske nečistoće, uglavnom se povećava porastom udjela TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama. Naime, TPS je izrazito hidrofilnog karaktera pa je unutar njega prisutan veći udio vode, a nečistoće se lakše vežu za molekule vode i time se povećava masa ostatka, koja raste s većim udjelom TPS-a.[49]

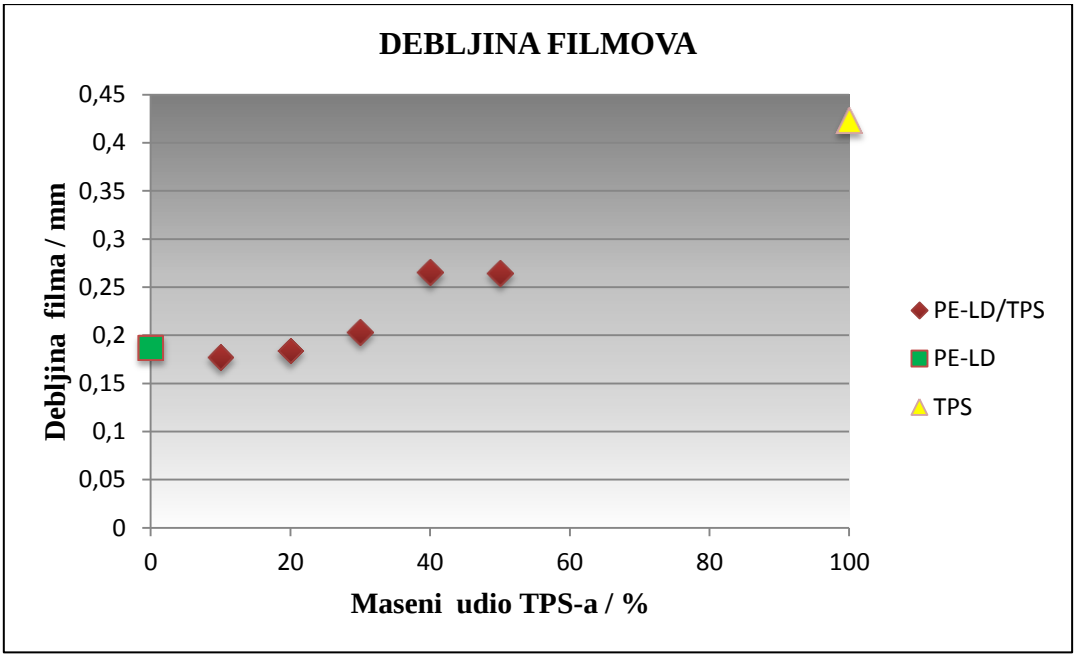
Mješavina PE-LD + 10% TPS pokazuje najveću toplinsku stabilnost zbog početka razgradnje na višoj temperaturi u odnosu na ostale mješavine PE-LD/TPS, odnosno stabilnost mješavina smanjuje se povećanjem udjela TPS-a. Kod većeg udjela PE-LD-a veća je toplinska stabilnost; obzirom da se PE-LD odlikuje visokom toplinskom stabilnošću, povećava stabilnost mješavina u kojima se nalazi. Dokazano je da uvođenje materijala visoke molekulske mase, kao što je PE-LD, inducira postupno povećanje početne temperature razgradnje i time utječe na porast toplinske stabilnosti.[13]

## 4.3. DEBLJINA FILMA (d)

Debljina filma mjerena je za čisti TPS, čisti PE-LD, te za mješavine PE-LD/TPS. Dobiveni rezultati debljine filmova prikazani su u tablici 6 i na slici 31.

**Tablica 6.** Debljina filmova za PE-LD, TPS i PE-LD/TPS

| UZORAK | d/mm |
|---|---|
| **PE-LD** | 0,187 |
| **PE-LD_TPS10** | 0,177 |
| **PE-LD_TPS20** | 0,184 |
| **PE-LD_TPS30** | 0,203 |
| **PE-LD_TPS40** | 0,265 |
| **PE-LD_TPS50** | 0,264 |
| **TPS** | 0,423 |




**Slika 31.** Debljine filma mješavina u ovisnosti o udjelu TPS-a

Iz dobivenih rezultata vidimo da je debljina filma čistog TPS-a znatno veća od debljine filma čistog PE-LD-a. Prema tome, povećanjem udjela TPS-a, kao što je i očekivano, raste debljina filmova kod ispitivanih mješavina Važno je istaknuti da je kod mješavine sa 40 % TPS-a vidljivo značajno povećanje debljine filma u odnosu na mješavinu sa 30 % TPS-a, koja potom kod mješavine sa 50 % TPS zadržava gotovo jednaku vrijednost, debljina tog filma je manja za 0,001 mm od debljine filma mješavine sa 40 % TPS-a.

## 4.4. PROPUSNOST VODENE PARE (PVP)

Mjerena je masa aparata s vodom i epruvetom na početku, nakon 24 h, te nakon 48 h, za sve PE-LD/TPS mješavine, te za čiste polimere PE-LD i TPS, te je iz dobivenih rezultata izračunata propusnost vodene pare (PVP), a dobiveni rezultati prikazani su u tablici 7.

**Tablica 7.** Propusnost vodene pare za PE-LD, TPS i PE-LD/TPS mješavine

| Uzorak | PVP/ g $m^{-2}dan^{-1}$ | PVP/g $mm/m^2dan$ |
|---|---|---|
| **PE-LD** | 26 | 4,86 |
| **PE-LD_TPS10** | 44,53 | 7,88 |
| **PE-LD_TPS20** | 49,44 | 9,10 |
| **PE-LD_TPS30** | 68,90 | 13,98 |
| **PE-LD_TPS40** | 74,21 | 19,66 |
| **PE-LD_TPS50** | 81,29 | 21,46 |
| **TPS** | 1718,17 | 726,79 |

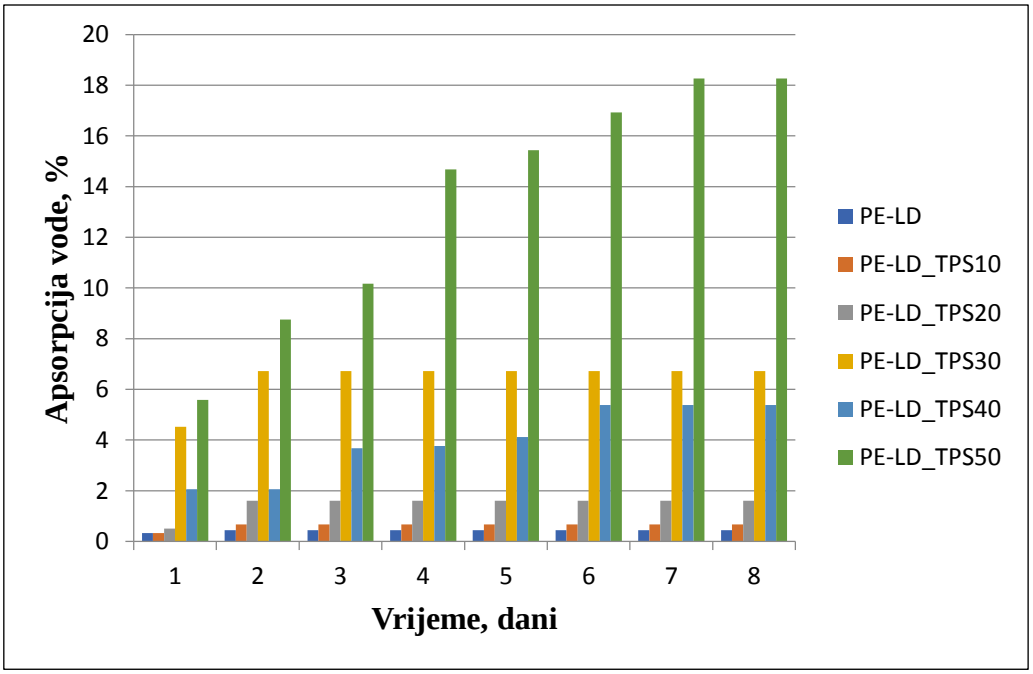
Kao što vidimo iz tablice 7, polietilen niske gustoće pokazuje nisku vrijednost propusnosti vodene pare, PVP za PE-LD iznosi 4,80 mm g $m^{-2}$ $dan^{-1}$, dok čisti TPS pokazuje izrazito visoku propusnost vodene pare koja iznosi 726,79 mmg $m^{-2}$ $dan^{-1}$. Dakle, barijerna svojstva TPS-a su jako loša, i upravo je to jedan od najvećih nedostataka njegove uporabe. Očekivano je da će, dodatkom i povećanjem udjela TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama, rasti PVP. Dobiveni rezultati za PVP u mm g $m^{-2}$ $dan^{-1}$ (tablica 7 drugi stupac) potvrđuju tu pretpostavku, PVP raste s porastom udjela TPS-a, kod svih mješavina.

Naime, povećanjem udjela TPS-a, raste udio hidrofilnog materijala, a smanjuje se udio hidrofobnog materijala (PE-LD). Pri manjem udjelu TPS-a, manji je udio nastalih šupljina u strukturi PE-LD/TPS mješavina kao potencijalnih mjesta zadržavanja vodene pare. Glicerol je kao i škrob hidrofilnog karaktera, sadrži slobodne -OH skupine pa preko vodikovih veza dolazi do vezanja molekula vode na glicerol što doprinosi povećanju aktivnih mjesta za apsorpciju molekula vode te dolazi do povećanja pokretljivosti TPS polimernih lanaca i na taj način glicerol doprinosi povećanju PVP kod PE-LD/TPS mješavina.[48]

Također, propusnost vodene pare ovisi o debljini sloja ispitivanog uzorka, pa smo u račun uvrstili i debljinu filma uzorka. Dobivene vrijednosti PVP za PE-LD, TPS i PE-LD/TPS mješavine u ovisnosti o debljini njihova filma prikazane su u 3.stupcu tablice 7.

## 4.5. APSORPCIJA VODE (AV)

Kako bi se odredilo ponašanje PE-LD/TPS mješavina u kontaktu s vodom, obzirom da je TPS jako osjetljiv na vodu, a PE-LD jako otporan na vodu, u ovom je radu ispitivana apsorpcija vode, odnosno moć upijanja vode. Apsorpcija vode pratila se promjenom mase tijekom 8 dana pri temperaturi od 25°C. Zbog raspada uzoraka TPS-a nakon prvog dana ispitivanja, ispitivanje AV TPS-a praćena je tijekom 6 h (mjerenje mase svakih h vremena). Nakon prvog sata ispitivanja uočena je izrazita moć upijanja, koja se nakon toga, u daljnjim satima ispitivanja, smanjuje do zasićenja. Nakon 6 h došlo je do raspada TPS uzorka što je potvrdilo njegov izrazito hidrofilni karakter. Na slici 32 prikazana je ovisnost apsorpcije vode o vremenu uranjanja (tijekom 8 dana) za čisti PE-LD i sve ispitivane PE-LD/TPS mješavine.




**Slika 32.** Rezultati apsorpcije vode za PE-LD i PE-LD/TPS mješavine

Kao što vidimo, kod čistog PE-LD-a je već drugi dan postignuta maksimalna vrijednost apsorpcije vode, dakle dolazi do zasićenja uzorka vodom, što je potvrdilo njegov hidrofobni karakter. Već nakon drugog dana AV je kod PE-LD/TPS mješavina s udjelom TPS-a od 10 - 30 mas. % postigla maksimalnu, tj. konstantnu, uravnoteženu vrijednost. Dok kod mješavine sa 40% TPS-a AV postiže konstantnu vrijednost tijekom šestog dana, a kod mješavine sa 50% TPS-a tek sedmi dan ispitivanja. Škrob kao hidrofilni polimer olakšava prodiranje vode u uzorke stvaranjem vodikove veze između vode i njegove hidroksilne skupine. Povećanjem udjela TPS-a, u ispitivanim mješavinama raste AV. Naime, povećanjem udjela TPS-a raste broj šupljina unutar mješavine. Voda lakše i brže prolazi kroz šupljine mješavine i biva apsorbirana TPS-om, a posljedica toga je povećanje apsorpcije vode. Izuzetak je mješavina sa 40 % TPS-a kod koje je vrijednost AV manja nego kod mješavine sa 30% TPS-a što bi se opet moglo pripisati značajno većoj debljini filma te mješavine u odnosu na PE-LD/TPS30. Kod mješavine PE-LD/TPS50 debljina filma ostaje gotovo ista kao kod PE-LD/TPS40, a udio TPS se povećao za 10%, pa AV očekivano raste.

## 4.6. MEHANIČKA SVOJSTVA

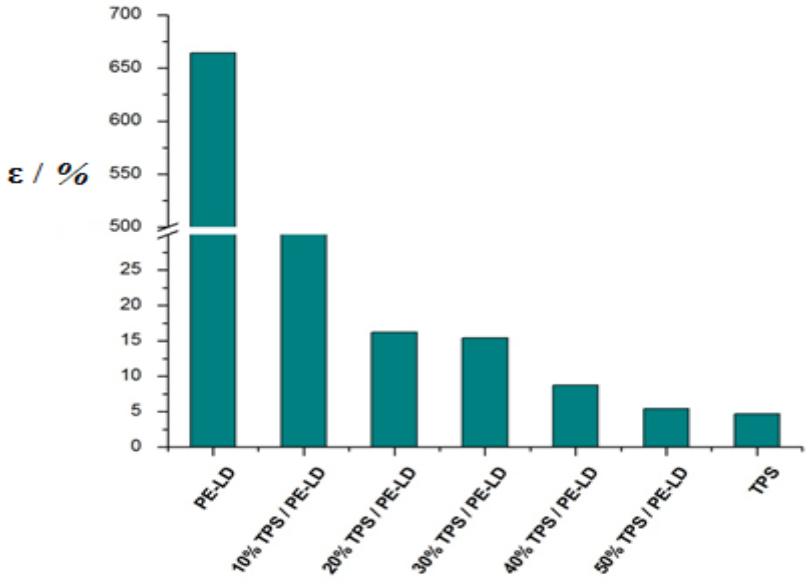
Mehaničkim ispitivanjem dobivene su vrijednosti prekidnog istezanja (ε), prekidnog naprezanja (σ), te Youngov modul, tj. modul elastičnosti (E), za uzorke čistog PE-LD-a i TPS-a, te njihovih mješavina, a dobiveni rezultati prikazani su u tablici 8, te na slikama 33, 34 i 35.

**Tablica 8.** Mehanička svojstva PE-LD/TPS mješavina

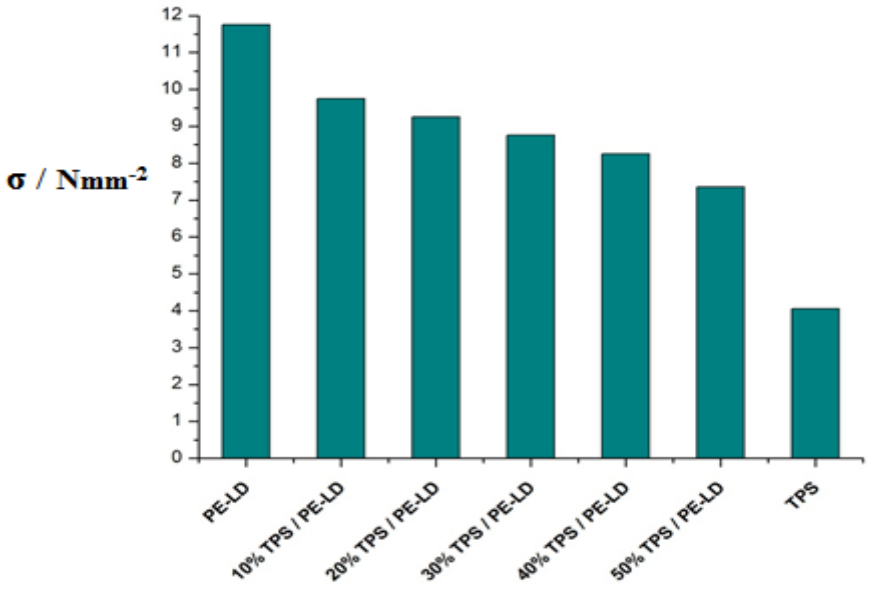
| Uzorak | Prekidno istezanje ε / % | Prekidno naprezanje σ/Nmm$^{-2}$ | Modul elastičnosti E / Nmm$^{-2}$ |
|---|---|---|---|
| **PE-LD** | 664,42 ±39,4 | 11,76 ± 0,3 | 166,6 ± 14,3 |
| **PE-LD_TPS10** | 81,30 ± 8,3 | 9,75 ± 0,2 | 186,4 ± 11,2 |
| **PE-LD_TPS20** | 16,32 ± 2,3 | 9,25 ± 0,4 | 197,3 ± 9,1 |
| **PE-LD_TPS30** | 15,45 ± 0,5 | 8,76 ± 2,3 | 235,7 ± 4,6 |
| **PE-LD_TPS40** | 8,73 ± 1,2 | 8,25 ± 0,5 | 258,3 ± 12,5 |
| **PE-LD_TPS50** | 5,45 ± 1,0 | 7,36 ± 0,8 | 305,3 ±11,1 |
| **TPS** | 4,7 ± 2,3 | 4,05 ± 0,08 | 353,1 ± 10,7 |

Kao što vidimo iz tablice, PE-LD ima nisku vrijednost prekidnog naprezanja (11,76 ± 0,3 N/mm) i modula elastičnosti (166,6 ± 14,3 N/mm), ali izrazito veliku vrijednost prekidnog istezanja (664,42 ± 39,4 %) što nam potvrđuje da je to tvrd i žilav materijal. S druge strane, TPS pokazuje izrazito loša mehanička svojstva, niska vrijednost prekidnog istezanja (4,7 ± 2,3%) i prekidnog naprezanja (4,05 ± 0,08 N/mm) ali visoka vrijednost modula elastičnosti (353,1± 10,7 N/mm), pa se TPS može opisati kao izrazito krt polimerni materijal, a ta krtost ograničava njegovu uporabu. Miješa se sa PE-LD-om upravo da bi se poboljšala njegova loša mehanička svojstva tj. povećalo prekidno istezanje i naprezanje. Iz dobivenih rezultata vidimo da povećanjem udjela TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama dolazi do smanjenja prekidnog naprezanja i prekidnog istezanja, dok se modul elastičnosti, kao mjera krutosti materijala, povećava, čime se povećava krtost mješavina. Kao moguće objašnjenje navodi se fizikalna ugradnja TPS-a u matricu PELD-a prilikom čega slabe Londonove sile između slojeva PE-LD-a. Drugi razlog je što su molekule TPS-a niske molekulske mase i mogu izdržati manje prekidno istezanje u odnosu na PE-LD. Također zbog hidrofilne prirode škroba, mješavine s

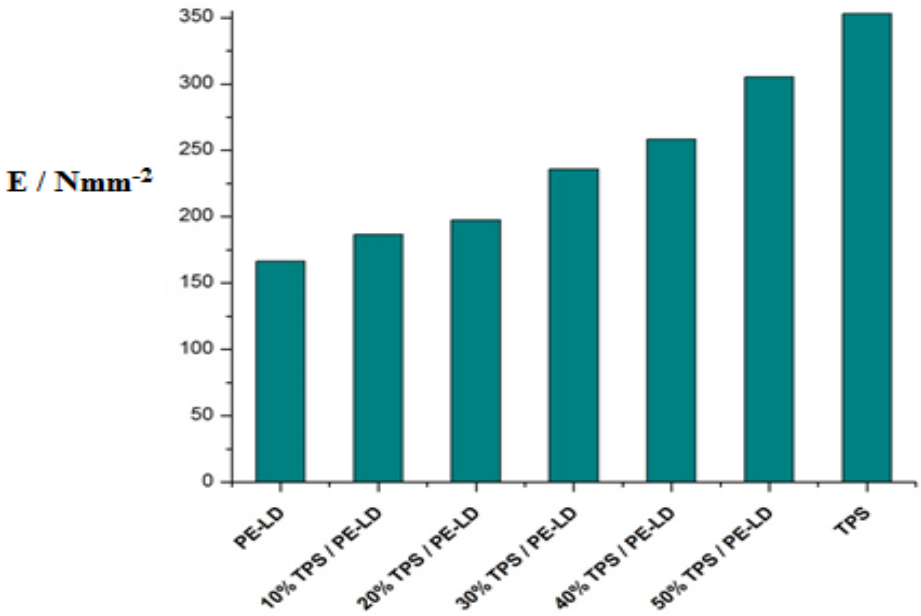
hidrofobnim polimerima imaju loša mehanička svojstva zbog loše međufazne adhezije. Hidrofilnost škroba onemogućuje stvaranje kontinuirane faze sa sintetskim polimerom (zbog smanjene interakcije između TPS-a i PE-LD-a). To će najvjerojatnije rezultirati pucanjima materijala čak i pri niskim naprezanjima (niska vrijednost istezanja). Međutim, manje i dobro raspoređene faze pokazat će mehaničko ponašanje koje je u skladu s homogenim mješavina dviju komponenti.[1]




**Slika 33.** Ovisnost prekidnog istezanja o udjelu TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama




**Slika 34.** Ovisnost prekidnog naprezanja o udjelu TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama

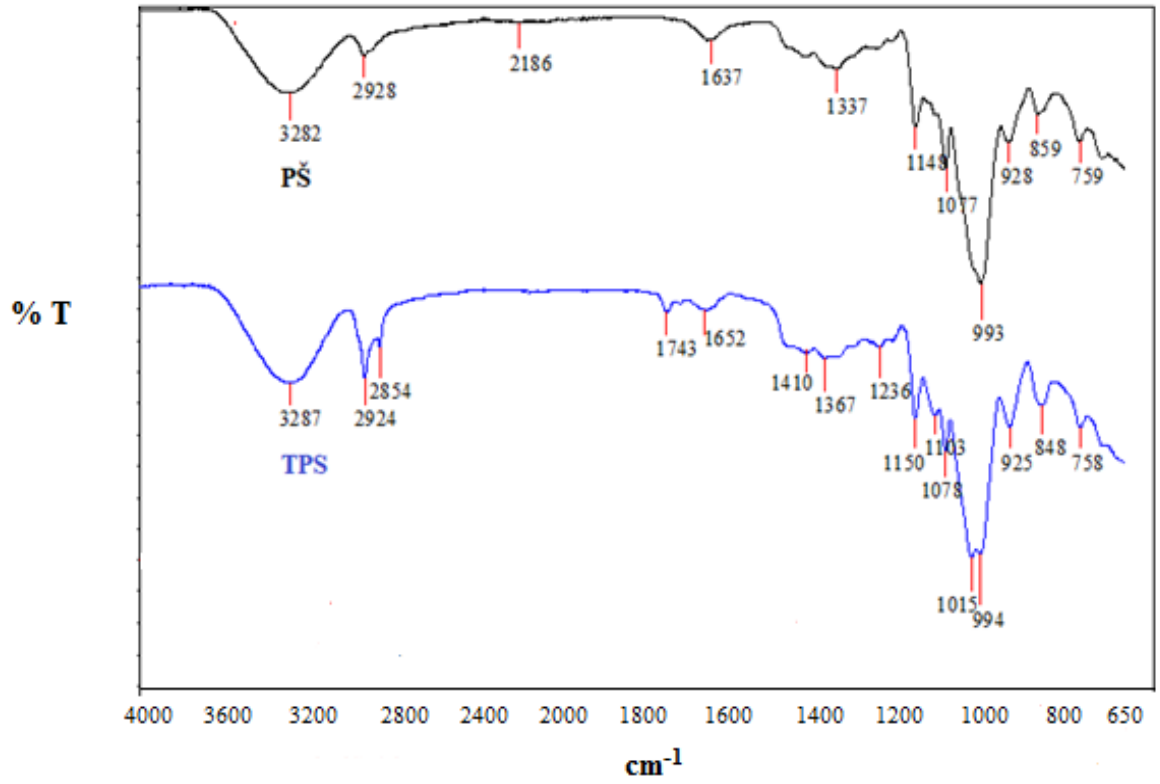



**Slika 35.** ovisnost modula elastičnosti o udjelu TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama

Iako se vrijednosti prekidnog istezanja i naprezanja smanjuju, mješavine PE-LD/TPS imaju prihvatljiva svojstva, unutar granica primjene, koja ukazuju na mogućnost daljnjeg razvoja i poboljšanja analiziranih mješavina. Također, prema ovim rezultatima vidimo da TPS djeluje kao punilo jer je dodavanje TPS-a u PE-LD rezultiralo upravo svojstvima karakterističnim za polimere s punilima; modul elastičnosti se povećao, dok se prekidno istezanje smanjilo s povećanjem sadržaja termoplastičnog škroba u mješavini.

## 4.7. FTIR-ATR SPEKTROSKOPIJA

Promjene u strukturi termoplastičnog škroba u odnosu na prirodni škrob praćene su kombiniranom tehnikom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama i prigušene totalne refleksije, FTIR-ATR spektroskopijom. Na slici 36 prikazan je spektar prirodnog pšeničnog škroba, PŠ i termoplastičnog škroba, TPS.




**Slika 36.** FTIR spektri uzoraka PŠ-a i TPS-a

Prirodni pšenični škrob pokazuje karakterističnu vrpcu na 3282 $cm^{-1}$ koja odgovara -OH skupini, vrpcu na 2928 $cm^{-1}$ koja odgovara C-H vezanju te područje od 993 do 1048 $cm^{-1}$ koje odgovara C-O vezivanju. FTIR spektar TPS-a u odnosu na PŠ pokazuje dvije nove vrpce, 2854 $cm^{-1}$ i 1652 $cm^{-1}$ koje su rezultat plastifikatora glicerola.[50,51]

# 5. ZAKLJUČAK

U ovom su radu pripravljene i karakterizirane mješavine polietilena niske gustoće (PE-LD) i termoplastičnog škroba (TPS) sa ciljem da se dobije biorazgradljiv materijal i razmotri mogućnost njegove primjene u ambalažne svrhe.

DSC analizom dobivene su gotovo nepromijenjene vrijednosti temperatura taljenja mješavina u odnosu na PE-LD što upućuje na to da nema značajnih interakcija između PE-LD-a i TPS-a, odnosno ukazuje na njihovu slabu mješljivost. Povećanjem udjela TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama, stupanj kristalnosti PE-a se smanjuje.

TGA analiza pokazala je dvostupnjevitu toplinsku razgradnju PE-LD/TPS mješavina; prvi stupanj razgradnje vezan je za dekompoziciju škroba, dok je drugi stupanj razgradnje vezan za toplinsku razgradnju PE-LD-a. Plastifikacijom škroba dolazi do porasta toplinske stabilnosti škroba i smanjenja udjela vezane vode. Dodatkom i porastom udjela TPS-a u mješavinama, temperatura razgradnje se pomiče na niže temperature što ukazuje na smanjenje toplinske stabilnosti PE-LD/TPS mješavina.

Propusnost vodene pare očekivano raste porastom udjela TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama no dobivene vrijednosti PVP svih mješavina su i dalje puno manje (oko 13 puta manje) od vrijednosti PVP za čisti TPS, te pokazuju zadovoljavajuća barijerna svojstva.

Rezultati apsorpcije vode dokazali su veliki hidrofilni karakter termoplastičnog škroba koji se raspao već nakon 48 h. S druge strane, polietilen niske gustoće pokazao je puno nižu vrijednost AV, pa porastom sadržaja TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama dolazi do povećanja apsorpcije vode, no te su vrijednosti razmjerno manje u usporedbi s čistim TPS-om.

Dodatkom TPS-a u matrice PE-LD-a narušavaju se mehanička svojstva polietilena u mješavinama, prekidno naprezanje i prekidno istezanje se smanjuju dok modul elastičnosti raste s povećanjem sadržaja TPS-a iz čega zaključujemo da dolazi do fizikalne ugradnje TPS-a u matricu PE-LD-a zbog slabljenja Londonovih sile između slojeva. Iako se vrijednosti prekidnog istezanja i naprezanja smanjuju, mješavine PE-LD/TPS imaju prihvatljiva svojstva, unutar granica primjene, koja ukazuju na mogućnost daljnjeg razvoja i poboljšanja analiziranih mješavina.

Sa stajališta praktične primjene, plastificiranje prirodnog škroba, tj. priprava termoplastičnog škroba predstavlja dodatni korak u proizvodnji i time dodatni ekonomski

trošak, no dobiveni TPS odlikuje se poboljšanim svojstvima u usporedbi sa PŠ, te potiče biorazgradnju PE-LD/TPS mješavina prilikom ugradnje u PE-LD matricu, pa je na taj način moguće dobiti visoko funkcionalni ambalažni materijal koji bi pridonjeo očuvanju okoliša i ljudskog zdravlja, te općenito unapređenju kvalitete života.

Daljnja istraživanja svakako treba usmjeriti na poboljšanje mješljivosti nerazgradivog polimera s biorazgradivim termoplastičnim škrobom. Jedan od načina kojima se može povećati kompatibilnost u navedenim smjesama sa škrobom je uporaba kompatibilizatora koji sadrži skupine koje su sposobne vezati vodik sa hidroksilima škroba. Takva svojstva ima npr. polietilen-koakrilna kiselina (engl. *polyethylene-co-acrylic acid*, EAA) koja sa škrobom stvara spiralni V-tip kompleksa. Nedostatak ovih mješavina je sporija biorazgradnje EAA. Kao kompatibilizator se može koristiti i npr. maleinski anhidrid (MA), koji bi omogućio bolje interakcije, bolju adheziju te smještanje TPS-a na međupovršinu u mješavini te time pridonio boljoj mješljivosti. Naime, vezanjem maleinskog anhidrida na polietilen dolazi do graftiranja polietilena, nakon čega se on veže sa škrobom te dolazi do poboljšane kompatibilnosti između komponenata. Drugi način kojim se postiže mješljivost i poboljšanje adhezije između faza uključuje zamjenu hidrofilne-OH skupine škroba s hidrofobnom putem esterifikacije.[1]

# 6. POPIS SIMBOLA

| Simbol | Značenje | Jedinica |
|---|---|---|
| **A** | površina filma | $m^2$ |
| **AV** | apsorpcija vode | **%** |
| **DSC** | diferencijalna pretražna kalorimetrija | |
| **DTG** | diferencijalna termogravimetrijska krivulja | |
| **E** | Youngov modul elastičnosti | N $mm^{-2}$ |
| **FTIR-ATR** | infracrvena spektrometrija | |
| **IR** | infracrveno zračenje | |
| $\mathbf{m_0}$ | početna masa | g |
| $\mathbf{m_1}$ | masa nakon prvog mjerenja | g |
| $\mathbf{m_2}$ | masa nakon drugog mjerenja | g |
| **EAA** | polietilen-koakrilna kiselina | |
| **MA** | maleinski anhidrid | |
| **PC** | polikarbonat | |
| **PE** | polietilen | |
| **PE-HD** | polietilen visoke gustoće | |
| **PE-LD** | polietilen niske gustoće | |
| **PE-LLD** | linearni polietilen niske gustoće | |
| **PE-MD** | polietilen srednje gustoće | |
| **PET** | poli(etilen-tereftalat) | |
| **PE-VLD** | polietilen vrlo niske gustoće | |
| **PHA** | polihidroksialkanoat | |

| | | |
|---|---|---|
| **PLA** | polilaktid | |
| **PP** | polipropilen | |
| **PVC** | poli(vinil-klorid) | |
| **PVP** | propusnost vodene pare | g $m^{-2}$dan |
| **r** | polumjer filma | mm |
| $\mathbf{R_{700°C}}$ | udio ostatka | % |
| **T** | temperatura | °C |
| **t** | vrijeme | s |
| $\mathbf{T_1^{max}}$ | temperatura maksimalne brzine razgradnje | °C |
| **TG** | termogravimetrijska krivulja | |
| $\mathbf{T_g}$ | temperatura staklastog prijelaza | °C |
| **TGA** | termogravimetrijska analiza | |
| $\mathbf{T_k}$ | temperatura kristalizacije | °C |
| $\mathbf{T_{kraj}}$ | temperatura kraja razgradnje | °C |
| $\mathbf{T_m}$ | temperatura taljenja | °C |
| $\mathbf{T_{poč}}$ | temperatura početka razgradnje | °C |
| **TPS** | termoplastični škrob | |
| **w** | maseni udio | % |
| $\mathbf{\Delta H_k}$ | entalpija kristalizacije | $Jg^{-1}$ |
| $\mathbf{\Delta H_m}$ | entalpija taljenja | $Jg^{-1}$ |
| **Δm** | gubitak mase | % |
| **ε** | prekidno naprezanje | % |
| **σ** | prekidno istezanje | N $mm^{-2}$ |
| $\chi_c$ | stupanj kristalnosti | % |

# 7. LITERATURA


1. Aburto, J., Thiebaud, S., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., Panayiotou, C., Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene, Carbohydrate PoIymers **34** (1997) 101-112

2. Pedroso, A.G., Rosa, D.S., Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends, Carbohydrate Polymers **59** (2005) 1–9

3. Pervaiz, M., Oakley, P., Sain, M., Development of Novel Wax-enabled Thermoplastic Starch Blends and Their Morphological, Thermal and Environmental Properties, International Journal of Composite Materials **4(5) (**2014) 204-212

4. Holjevac Grgurić, T., Struktura i svojstva materijala, interna skripta, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Zagreb

5. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.

6. Chandra, R., Rustgi, R., Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. Polym. Degrad. Stab., **56** (1997) 185-202

7. Čatić, I., Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.

8. Hrnjak-Murgić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2004.

9. Govorčin Bajsić, E., Prerada polimera, interna skripta, FKIT, 2017.

10. Leskovac, M., Dodatci za polimerne materijale i proizvode, interna skripta, FKIT, Zagreb

11. Filipan, V., Osnove strojarstva, interna skripta, FKIT, Zagreb

12.http://www.dpm.ftn.uns.ac.rs/dokumenti/Laboratorija_za_deformisanje/FiFSP/Knjiga%20Struktura%20i%20svojstva%20polimernih%20materijala.pdf (pristup 20. svibnja 2018.)

13. Guzmán, M., Giraldo, D., Murillo, E., Hyper branched polyester polyolplasticized tapioca starch / low density polyethylene blends, Polimeros, **27(1)**, 1-7, 2017.

14. Wypych, G., Handbook of Polymers, **2** (2016) 178-184

15. Güneri A., Plastics, Rubber and Health, Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury, 2007.

16. Chandra, R.; Rustgi, R. Polym. Degrad. Stab., Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. **56** (1997) 185-202

17. Luckachan, G.E., Pillai, C.K.S., Biodegradable Polymers – A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives, J. Polym. Environ., **19** (2011) 637-676

18. Shen, L., Haufe, J., Patel, M.K., Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, Utrecht University, 2009.

19. Kratofil Krehula, Lj., Degradacija i modifikacija polimera, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2015.

20. Jiang L., Zhang J., Biodegradable and biobased polymers; Applied plastics engineering handbook; str. 127-143; 2017.

21. Zeid, D.M.A., Anaerobic Biodegradation of Natural and Synthetic Polyesters, Doktorski rad, Gemainsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Technischen Universität Carolo-Wilhemina, Braunschweig, 2001, str. 7.

22. Šprajcar, M., Horvat, P., Kržan, A., Biopolimeri in bioplastika – Plastika skladna z naravo, Kemijski inštitut, Ljubljana, 2012.

23. Albertsson, A.C., Karlsson, S., Macromol. J., Sci. Pure. Appl. Chem., **33** (1996) 1565–1570

24. Hrnjak-Murgić, Z., Rešček, A., Ptiček Siročić A., Kratofil Krehula, LJ., Katančić Z., Polimerni nanokompozitni materijali za pakiranje hrane – zakonski aspekt, Institut za ambalažu i tiskarstvo Tectus, stručni časopis Ambalaža/REGprint, Zagreb 2014.

25. Tena-Salcido, C.S., Rodríguez-González, F.J., Méndez-Hernández, M.L., Contreras-Esquivel, J.C., Effect of Morphology on the Biodegradation of Thermoplastic Starch in LDPE/TPS Blends, Polymer Bulletin **60** (2008) 677–688

26. BeMiller, J.N., Whistler, R.L., Carbohydrates, Food Chemistry O. R. Fennema (ur.), MarcelDekker, Inc. New York, 191-204, 1996.

27. BeMiller, J.N., Whistler, R.L., Starch: Chemistry & Technology, 3rd Ed. Academic Press, SAD, Kanada, UK, 2009.

28. Eliasson, A.C., Starch in Food, Woodhead Publishing Ltd., Eng 2004.

29. Rodriguez-Gonzalez, F.J., Ramsay, B.A., Favis, B.D., High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene, Polymer **44** (2003) 1517–1526

30. Zhang, Y., Rempel, C., Thermoplastic Elastomers, InTech, (2012)116-134

31. Čondrić A., Priprema i karakterizacija PE/PCL mješavina, diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015.

32. Bicerano, J., Bicerano, B., Polymer Blends, CRC Press, Basel **59** (2002)101-144

33. Govorčin Bajsić, E., Polimerne mješavine, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.

34. Hrnjak-Murgić, Z., Zbrinjavanje polimernog otpada, Podloga za predavanje iz kolegija „Polimeri i polimerizacijski procesi“, Fakultet kemijskog inžinjerstva i tehnologije

35. http://compostingcouncil.org/wp/wp-content/uploads/2011/01/Edwin-Tam.pdf (pristup 30.svibnja 2018.)

36. www.fkit.unizg.hr/_download/repository/KIP_skripta_za_vjezbe.pdf

37. Šuka, S., Razdvajanje i karakterizacija frakcija kazeina, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.

38. Brandrup,J.,Immergut,E.J., Polymer Handbook; Wiley-Interscience; New York, 1975.

39. Govorčin Bajsić E. , Podloga za predavanje iz kolegija „Karakterizacija materijala“ , Toplinska analiza, Fakultet kemijskog inžinjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015

40. Menczel, J.D., Prime, R.B., Thermal analysis of polymers: Fundamentals and Applications, J. Wiley & Sons, Inc. Hoboken, N. Jersey, (2009), 18-229

41. Novak, J., Primjena prirodnih biopolimera za formiranje jestivih zaštitnih filmova, završni rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2015

42. Bota, J., Optimizacija svojstava premazane kartonske ambalaže s obzirom na oblikovanje, doktorski rad, Grafički fakultet, Zagreb, 2017.

43. Lučić Blagojević, S., Inženjerstvo površina, interna skripta, FKIT

44. Hrnjak-Murgić, Z., Ptiček, A., Karakterizacija materijala, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2007. / 2008.

45. Mir, S., Yasin, T., Halley, P. J., Siddiqi, H. M., Ozdemir, O., & Nguyen. A., Thermal and Rheological Effects of Sepiolite in Linear Low-Density Polyethylene / Starch Blend, Journal of Applied Polymer Science, **127(2)**, (2012) 1330-1337

46. Thipmanee, R., Sane, A., Effect of Zeolite 5A on Compatibility and Properties of Linear Low-Density Polyethylene / Thermoplastic Starch Blend, Journal of Applied Polymer Science, 2012.

47. Chillo, S., Flores, S., Mastromatteo, M., Conte, A., Gerschenson, L., DelNobile, M. A., Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties, Journal of Food Engineering, **88(2)**, (2008) 159-168

48. Guzmán, M., Murillo, E., Funcionalización de polietileno de baja densidad con anhídrido maleico enestado fundido. Polímeros: Ciência e Tecnologia, **24(2)**, (2014) 162-169

49. Baldev, R., Sankark, U., Siddaramaiah, K., Low Density Polyethylene Starch Blend Films for Food Packaging Applications, Adv. Polym. Technol. **23** (2004) 32-45

50. Musa, MB., Yoo, MJ., Kang, TJ., Kolawole, EG., Ishiaku, US., Yakubu, MK., Whang, DJ., Characterization and thermomechanical properties of thermoplastic potato starch, J. of Engineering and technology, **2** (2013) 9-16

51. Glavcheva-Laleva, Z., Kerekov, S., Pavlov, D., Glavchev, I., Obtaining of Modifiers for Reduced Friction by Esterification of Waste Glycerol from Biodiesel Production and Sylfat 2, Chemical Engineering and Science, **3** (2015) 1-6

# 8. ŽIVOTOPIS

[redacted] Nakon završene osnovne škole “Žepče” u Žepču upisala sam Opću gimnaziju u KŠC-u “Don Bosco” u Žepču. Nakon završene srednje škole u BiH, 2010. godine položila sam Hrvatsku državnu maturu, te se iste godine upisala na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, na smjer Ekoinženjerstvo. 2016. godine završila sam preddiplomski studij, obranivši rad na temu: „Analiza parametara za industrijsku primjenu procesa ultrazvukom potpomognute oksidacijske desulfurizacije". Rad je izrađen na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju, pod mentorstvom prof.dr.sc. Katice Sertić-Bionde.