

# Polimerni kompoziti kao ambalažni materijali

---

Milčić, Ela

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:007765>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-03**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Ela Milčić**

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ela Milčić

**POLIMERNI KOMPOZITI KAO AMBALAŽNI MATERIJALI**  
**ZAVRŠNI RAD**

**Voditelj rada: Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić**

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić**

**Dr.sc. Vesna Ocelić Bulatović**

**Prof.dr.sc. Mirela Leskovic**

**Zagreb, srpanj 2017.**

## **Zahvala**

*Zahvaljujem se mentorici prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić na pomoći, vodstvu i savjetima tijekom izrade završnog rada.*

*Zahvaljujem se dr.sc.Vesni Ocelić Bulatović na trudu i pomoći u izradi završnog rada, naročito tijekom eksperimentalnog dijela.*

*Zahvala mojoj obitelji što mi je omogućila školovanje i pružila mi podršku u svim mojim odlukama.*

*Mojim prijateljima se zahvaljujem što su mi olakšali i uljepšali studiranje.*

*Na podršci i motivaciji zahvaljujem se Stjepanu Mrzljaku.*

## SAŽETAK

Udio ambalažnog otpada neprestano raste i postao je jedan od najštetnijih utjecaja na okoliš. U razvijenim zemljama svijeta, onečišćenje ambalažnim materijalom od sintetskih polimera predstavlja sve veći problem. Stoga se sve veći naglasak stavlja na razvoj biorazgradljivih polimera kao i na razvoj same biorazgradnje, te na promjeni strukture i svojstava polimera koji nalaze svakodnevnu primjenu. Biorazgradljiva ambalaža proizvodi se iz obnovljivih izvora i razgrađuju se djelovanjem mikroorganizama iz prirode na vodu, ugljikov dioksid i biomasu. Kao biorazgradljivi ambalažni materijali koriste se polimeri na bazi škroba i polihidroksialkanoati te poliesteri poput polimera na bazi polilaktidne kiseline.

Škrob se kao prirodni polimer nalazi u biljkama kao što su kukuruz, pšenica, riža i grašak, tako da se ističe svojom niskom cijenom i lakom dostupnošću. Fizikalna obrada prirodnog škroba, tj. lom njegove zrnate strukture dodatkom nekog plastifikatora proizvodi termoplastični škrob (TPS), kojeg je moguće prerađivati postupcima prerade polimera.

Cilj ovoga rada je ispitivanje toplinskih svojstava biorazgradljivih polimera, polilaktida (PLA) i termoplastičnog škroba (TPS) pripremljenog s različitim udjelom glicerola kao plastifikatorom. Toplinska svojstva ispitivanih uzoraka analizirana su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA). Obzirom na hidrofilni karakter TPS-a, te suprotno njemu hidrofoban karakter PLA, ispitana je apsorpcija vode njihovih mješavina.

Rezultati ukazuju da dodatkom TPS-a u PLA dolazi do porasta stupnja kristalnosti PLA, Dodatak PLA u TPS utječe na porast toplinske stabilnosti TPS-a. Utjecaj glicerola kao plastifikatora TPS-a nema značajnu ulogu u ispitivanju toplinskih svojstava, dok je ispitivanje apsorpcije vode pokazalo da se uz veći udio glicerola dobivaju niže vrijednosti apsorpcije vode.

Ključne riječi: biorazgradiva ambalaža, polilaktid, termoplastični škrob

## **ABSTRACT**

The content of packaging waste is constantly increasing and it has become one of the most harmful impacts on the environment. In developed countries of the world packaging waste from synthetic polymers is growing problem. Biodegradable polymers are a useful option since these polymers should have no adverse impact on environmental. Biodegradable packaging material is produced from renewable sources and degraded by the action of microorganisms from nature to water, carbon dioxide and biomass. As biodegradable packaging materials, starch-based polymers and polyhydroxyalkanoates and polyesters such as polylactide-based are used.

Starch as a natural polymer is found in plants such as corn, wheat, rice and peas, so it stands out with it's low price and availability. Physical treatment of natural starch, that is, the fracture of its grainy structure by the addition of a plasticizer produces thermoplastic starch (TPS), which can be processed by polymers processing methods.

The aim of this work is to investigate the thermal properties of biodegradable polymers, polylactide (PLA) and thermoplastic starch (TPS) prepared with different glycerol content as a plasticizer. The thermal properties of the samples were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Considering hydrophilic character of TPS, and opposite of him the hydrophobic character of PLA, water absorption of their blends was measured.

The results indicated that the addition of TPS in PLA increases the degree of crystallinity of PLA. With the addition of PLA to TPS the thermal stability of TPS increased. The glycerol as a plasticizer for TPS has no significant effect of on the thermal properties, while the higher glycerol content has lower water absorption values .

Key words: biodegradable packaging, polylactide, thermoplastic starch

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Ambalaža .....	2
2.2. Biorazgradljivi polimeri.....	4
2.3. Polilaktid (PLA).....	6
2.3.1. Struktura i svojstva polilaktida (PLA).....	7
2.3.2. Dobivanje PLA.....	8
2.3.3. Prerada i primjena PLA .....	8
2.4. Termoplastični škrob (TPS).....	10
2.4.1. Dobivanje TPS-a.....	11
2.4.2. Utjecaj plastifikatora .....	13
2.5. Polimerni kompoziti .....	14
2.5.1. Biokompoziti.....	15
2.6. Polimerne mješavine .....	16
2.7. Toplinska svojstva.....	18
2.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	18
2.7.2. Termogravimetrija (TGA).....	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	22
3.1. Materijali .....	22
3.2. Priprema uzoraka .....	22
3.3. Karakterizacija uzoraka.....	24
3.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	24
3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	25
3.3.3. Apsorpcija vode .....	25
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	26
4.1. Termogravimetrijska analiza .....	26
4.2. Diferencijalno pretražna kalorimetrija .....	31
4.3. Apsorpcija vode, Av .....	35
5. ZAKLJUČCI .....	38
6. LITERATURA.....	39
7. ŽIVOTOPIS .....	41

## 1.UVOD

U posljednjih pedesetak godina za izradu ambalažnih materijala intenzivno se koriste sintetski polimerni materijali. Ambalažni polimerni materijali čine oko 50% ukupno proizvedene ambalaže na svjetskom tržištu [1]. Ambalažni materijali imaju široku primjenu u svakodnevnom životu potrošača i industriji. Proizvodnja ambalažnih materijala zahtjeva: sigurnost proizvoda, produljenje vijeka trajanja proizvoda, prihvatljivost troškova, zaštitu okoliša te prihvatljivost i zadovoljstvo potrošača [2]. Poželjno je da su ambalažni materijali praktični, učinkoviti pri pakiranju, transportu te ekonomični. Vrlo je bitno da ne zagađuju okoliš te da su pogodni za recikliranje iz razloga što se svakim danom javlja sve veći broj ambalažnih polimernih materijala i gomilanje ambalažnog otpada poprima sve veće razmjere. Velika količina nepovratne plastične ambalaže postala je ekološki problem, a moguće rješenje predstavlja razvoj biorazgradljivih polimera [3, 4]. Biorazgradljivi polimerni materijali proizvode se različitim postupcima iz obnovljivih izvora životinjskog ili biljnog podrijetla i mogu se razgraditi kompostiranjem na ugljični dioksid, vodu, anorganske sastojke i biomasu. Tijekom tog procesa ne stvaraju se nikakvi štetni spojevi. Proizvodnja iz obnovljivih izvora ima značajan doprinos u pogledu manje potrošnje energije pri proizvodnji.

Postoji čitav niz polimernih materijala koji dolaze iz prirodnih izvora. Prije svega, to su prirodni polimeri, ali i oni koji su prošli brojne kemijske i fizikalne promjene kako bi ih se moglo nazvati biorazgradljivim materijalima. Istraživanja pokazuju da ambalaža od biorazgradljivih polimera sprječava gubitak vlage u pakiranju, smanjuje oksidaciju lipida i poboljšava okus plodova, povećavajući njihovu trajnost i mikrobiološku stabilnost [5].

U biorazgradljive polimere ubrajaju se škrob i polilaktid, PLA. Škrob je semikristalan polimer koji se sastoji od amiloze i amilopektina. Prirodni škrob ima slabu dimenzionalnu stabilnost i mehanička svojstva što ga čini neupotrebljivim kao krajnjim proizvodom. Zbog toga je potrebno prirodni škrob prevesti u termoplastični škrob, TPS. TPS se dobiva plastificiranjem prirodnog škroba, dodatkom nekog plastifikatora i uz dovođenje topline i mehaničke energije. Polilaktid je biorazgradljiv poliester koji se dobiva sintezom laktidne kiseline. Ima dobru biorazgradljivost i mogućnost obrade, no slaba toplinska stabilnost i mehanička svojstva ograničavaju njegovu primjenu [6].

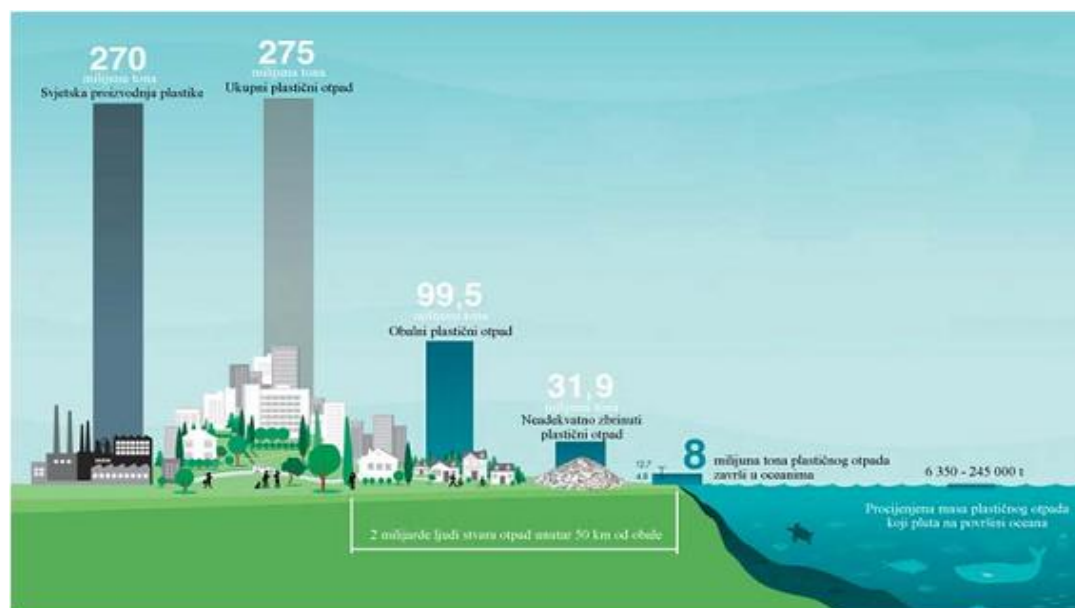
Svrha ovog rada je ispitati toplinska svojstva i apsorpciju vode PLA/TPS mješavina različitog udjela PLA i TPS, te različitog udjela glicerola kao plastifikatora TPS-a.



## 2. TEORIJSKI DIO

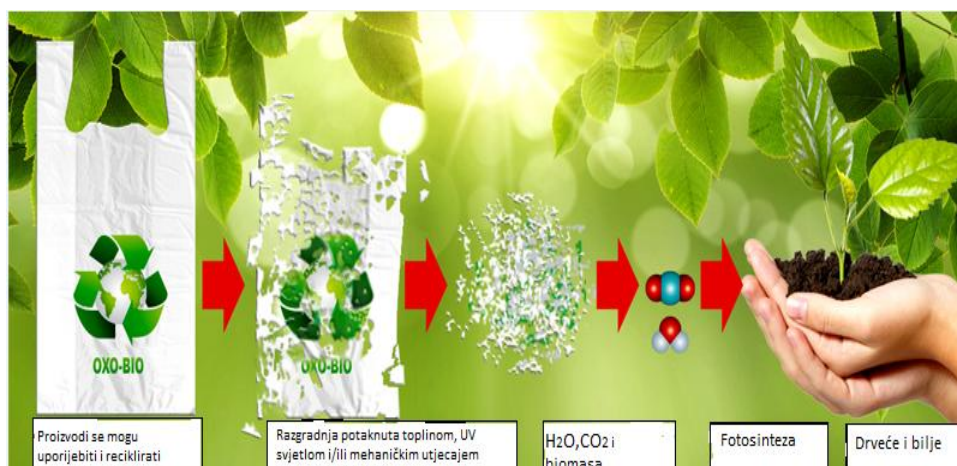
### 2.1. Ambalaža

Ambalaža predstavlja sve proizvode koji se upotrebljavaju za držanje, čuvanje, rukovanje i isporuku robe (od sirovina do gotovih proizvoda) tijekom transporta robe od proizvođača do korisnika, odnosno potrošača. Osnovne funkcije koje ambalaža mora zadovoljiti su: zaštitna, skladišno-transportna, prodajna, uporabna, ekološka. Ambalaža se može podijeliti prema ambalažnom materijalu od kojeg je izrađena, trajnosti, funkciji, vrijednosti, fizičkim svojstvima itd. Ambalažni materijal najvažniji je čimbenik u razvoju ambalaže i o njemu ovisi izbor tehnologije za njezinu proizvodnju, kvaliteta, izgled, oblik, namjena, način uporabe i cijena [7]. Za izradu ambalaže koristi se pet osnovnih skupina materijala. To su papir i karton, staklo, polimeri, metali, drvo te ostali materijali [1]. U ovom radu pažnja je posvećena polimernim ambalažnim materijalima. Kao ambalažni materijali, polimeri su jeftini, lagani te imaju izvanredna barijerna svojstva. Polimerni ambalažni materijali u današnje su vrijeme nezamjenjivi jer poboljšavaju kvalitetu života kao niti jedan drugi materijal. Omogućuju produljenje trajnosti hrane, siguran prijenos i uporabu sterilizirane medicinske opreme, a sve to uz minimalnu potrošnju fosilnih izvora energije i minimalne emisije ugljikova dioksida. No, zbog svoje sveprisutnosti i male mase polimerni ambalažni materijali vrlo često završavaju u okolišu, bilo kopnenom, bilo morskom. To je postao vrlo ozbiljan ekološki problem. Svake godine 8 milijuna tona polimernih materijala završi u oceanima (*Slika 1.*) [8].



Slika 1. Procijenjena količina polimernog otpada u morima (prema stanju 2010.) [8]

U cilju zaštite okoliša, ljudi i životinja koji u njemu žive, sve se veća pažnja pridaje razvoju ambalaže od biorazgradljivih polimera. Za razvoj i komercijalnu proizvodnju biorazgradljive ambalaže koriste se materijali iz obnovljivih izvora biljnog porijekla (kukuruz, šećerna repa, krumpir, soja itd.). Daljnji razvoj tržišta biorazgradljivih polimernih materijala ovisi o osiguranju stalnog, pouzdanog i jeftinog izvora sirovina. Biorazgradljiva ambalaža, osim minimalnog zagađenja okoliša mora održati kvalitetu i svježinu upakiranog proizvoda. Biorazgradljiva ambalaža podnosi fizičku, kemijsku, biološku i toplinsku razgradnju, tako da se najveći dio materijala od kojeg je proizvedena na kraju razgrađuje na biomasu, ugljikov dioksid i vodu (Slika 2.). Kako bi se zadovoljili specifični zahtjevi za ambalažu, poput male propusnosti na plinove te velike otpornosti na vodu, prirodnim biorazgradljivim materijalima mogu se poboljšati svojstva miješanjem dvaju ili više biopolimera. Svakodnevno se provode brojna istraživanja kako bi se unaprijedili biorazgradljivi polimeri te omogućila njihova šira primjena [4, 5].



Slika 2. Prikaz biorazgradnje biorazgradive ambalaže[9]

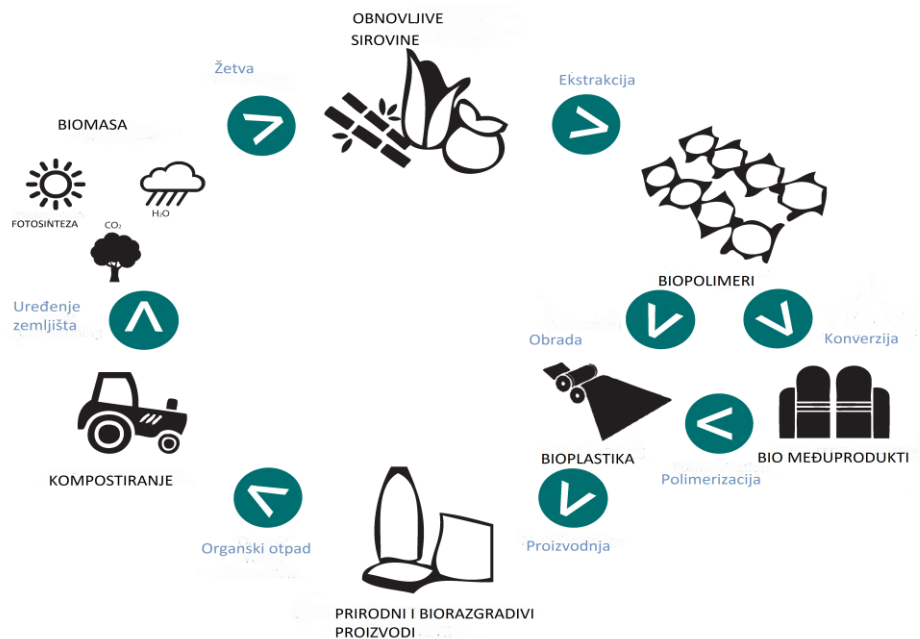
## 2.2. Biorazgradljivi polimeri

Biorazgradljivi polimeri ne bi trebali imati štetan utjecaj na ljude i okoliš. Definiraju se kao polimeri koji se mogu podvrći mikrobiološkom kidanju lanca što vodi do mineralizacije. Mnogi čimbenici, poput okoliša, kisika, temperature, vlage, pH, soli i minerala u tragovima, hranjivih tvari te same prirode polimera, utječu na proces razgradnje. Biorazgradljivi polimeri mogu se podijeliti u tri kategorije:

1. prirodni biorazgradljivi polimeri
2. sintetski biorazgradljivi polimeri
3. modificirani prirodni biorazgradljivi polimeri

Prirodni biorazgradljivi polimeri nastaju u živim organizmima u prirodi. Predstavljaju obnovljive izvore jer su biorazgradljivi, čak iako je proces spor. Smatraju se ekološki prihvatljivim biorazgradljivim polimerima. Proizvodnja iz obnovljivih izvora ima značajan doprinos u pogledu manje potrošnje energije prilikom proizvodnje povoljnijih načina zbrinjavanja otpada, s neznatnim utjecajem na okoliš. Najrašireniji prirodni polimeri su polisaharidi poput celuloze i škroba. Vrlo malo sintetskih polimernih spojeva je biorazgradljivo. Alifatski poliesteri su osjetljivi na biološku razgradnju. Testirane su brojne mješavine polisaharid- polimer, koje većinom sadrže škrob, celulozu i njihove derivate. Takve mješavine alternativa su nerazgradljivim polimerima [4, 10].

Biorazgradnja je proces tijekom kojeg se organska tvar razlaže pomoću drugog živog organizma i pri čemu dolazi do promjene u njezinoj kemijskoj strukturi. Proces biorazgradnje prikazan je na *Slici 3*. Uz biorazgradnju postoji i oksidacijska razgradnja inicirana kisikom iz zraka te UV razgradnja inicirana UV zračenjem dnevnog svjetla. Organski materijali mogu se biorazgraditi aerobno-uz prisutnost kisika i anaerobno-bez prisutnosti kisika. Aerobna biorazgradnja organskih tvari je bakterijska oksidacija, kojoj su krajnji produkti voda i ugljikov dioksid, uz nešto stabilnog organskog ostatka (biomase) i uz oslobađanje energije. Uz dobro prozračivanje, oko 50% organske mase, u aerobnoj biorazgradnji pretvara se u energiju. Biološka razgradnja anaerobnim bakterijama odvija se u nekoliko stupnjeva, svaki stupanj uz pomoć specifičnih mikroorganizama [11, 12].



Slika 3. Proces biorazgradnje [13]

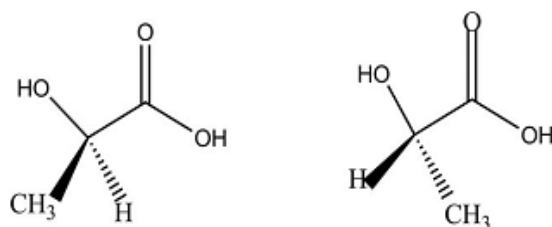
Toplinska razgradnja termoplastičnih polimera odvija se na temperaturi taljenja kad polimer prelazi iz čvrstog u rastaljeno stanje (npr. 159-178°C za L-PLA ovisno o njegovoj molekularnoj masi). Općenito, temperatura okoliša je niža od točke taljenja termoplastičnih polimera, ali neki polimeri ili kompozitni materijali izloženi su temperaturama taljenja koje su bliske uvjetima u okolišu. Temperatura može utjecati na organizaciju makromolekula. Biorazgradljivi polimeri poput L-PLA, PCL, PBA ili celuloze su semikristalni polimeri, oni posjeduju amorfnu i kristalnu područja unutar strukture. Strukturne promjene se odvijaju na temperaturi staklastog prijelaza,  $T_g$ , pokretljivost i volumen polimernih lanaca su promijenjeni. Iznad staklišta (gumasto stanje), preuređenje lanaca olakšava kemijsku i biološku razgradnju. Ispodstaklišta (staklasto stanje) nastaju intersferolitne pukotine i dolazi do lomljivosti termoplastičnih polimera. Sintetski termoplasti imaju različita svojstva ovisno o prirodi i postotku monomera koji čine konačni polimer. Unutar kristalnih područja, kristali kristaliziraju u više od jedne kristalne strukture (polimorfizam) što može utjecati na biorazgradnju [14].

Poznavanje mehanizma toplinske razgradnje bitno je za stajališta poznavanja osnovnih polimernih reakcija, ali i razumijevanja toplinske otpornosti materijala u procesima poput ekstruzije ili injekcijskog prešanja te djelotvornog iskorištenja polimernog otpada. Toplinska razgradnja polimera sastoji se od dvije različite reakcije koje se odvijaju istovremeno u reaktoru. Jedna je slučajno razdvajanje veze, koje uzrokuje smanjenje molekularne mase u

polimeru. Druga je cijepanje C-C veze na kraju lanca, čime dolazi do stvaranja hlapljivih proizvoda. Razgradnja kraja lanca počinje s kraja lanca i dolazi do uzastopnog otpuštanja monomernih jedinica. Ovaj tip razgradnje poznat je kao reakcija depolimerizacije, koja uključuje uzastopno otpuštanje monomernih jedinica s kraja lanca. Takve reakcije suprotne su stupnju propagacije u adicijskoj polimerizaciji i odvijaju se preko slobodnih radikala. Ovakvom razgradnjom molekulska masa polimera se polako smanjuje i velike količine monomera istodobno se otpuštaju. Slučajna razgradnja događa se na različitim mjestima duž polimernog lanca. To je proces obrnut od procesa polikondenzacije gdje se polimer razgrađuje na fragmente manjih molekulskih masa, ali se monomeri praktički ne oslobađaju. Da bi došlo do slučajne razgradnje, nije nužno da na polimernom lancu postoje aktivna mjesta [15].

### 2.3. Polilaktid (PLA)

Laktidna kiselina (2-hidroksi propanska kiselina) je jedna od najmanjih optički aktivnih molekula. Postoje L(+) ili D(-) stereoizomeri (slika 4.). Proizvedena laktidna kiselina (LA) sadrži i L i D formu, a L forma je dominantna. Laktidnu kiselinu stvaraju životinje, nastaje u biljkama te djelovanjem mikroorganizama u prirodi. Može se dobiti iz međuprodukata s podrijetlom u obnovljivim materijalima (npr. acetaldehid, etanol) ili iz kemikalija dobivenih iz ugljena (acetilen) ili ulja (etilen).



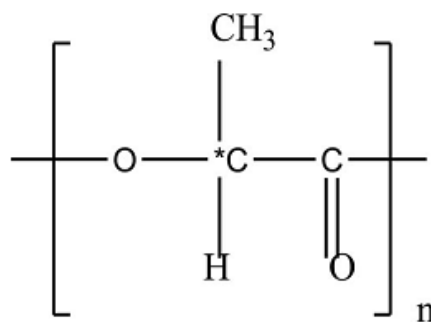
Slika 4. Stereoizomeri laktidne kiseline [16]

Prvi slučajevi izolacije laktidne kiseline iz mlijeka zabilježeni su oko 1780. g. te očvršćivanje samo- esterifikacijom nekoliko godina kasnije. Dimerizaciju polikondenzirane laktidne kiseline u laktid i polimerizaciju otvaranjem prstena opisao je Carothers. Polimeri temeljeni na laktidnim jedinicama nisu stabilni u vlažnim uvjetima i primjena takvih polimera nije smatrana bitnom prije 1960-ih godina, kada su prednosti njihove primjene u medicini postale očite. Istraživanja polimera koji se baziraju na laktidnoj kiselini (PLA), a namjenjena

su za medicinsku primjenu, ubrzana su te je uočen porast upotrebe polimera na bazi laktidne kiseline [16,17].

### 2.3.1. Struktura i svojstva polilaktida (PLA)

PLA je kiralni polimer u kojem molekule koje sadrže asimetričan ugljikov atom imaju spiralnu orijentaciju. Struktura PLA prikazana je na slici 5. PLLA i PDLA su dva optička izomera polilaktida. Kristalna struktura PLA temelji se na volumno centriranoj ortorompskoj jedinici ćelije koja sadrži dva spiralna lanca. PLA pokazuje heksagonalno pakiranje. Mikrostrukture PLA su: izotaktična, ataktična, sindiotaktična, heterotaktična, izotaktični stereo blok.



Slika 5. Struktura PLA [16]

PLA pripada obitelji alifatskih poliestera koji potječu iz  $\alpha$ -hidroksi kiselina. Visoko molekulski PLA je bezbojan, sjajan, krut termoplastični polimer sa svojstvima sličnima polistirenu. Temperatura staklastog prijelaza mu je na  $60^{\circ}\text{C}$ , a temperatura taljenja je u rasponu od  $130$  do  $180^{\circ}\text{C}$ . Amorfni PLA je topljiv u većini organskih otapala poput tetrahidrofurana (THF), kloriranim otapalima, benzenu, acetonitrilu i dioksanu. Kristalni PLA topljiv je u kloriranim otapalima i benzenu na povišenim temperaturama. Za PLA je karakteristična hladna kristalizacija, odnosno kristalizacija do koje dolazi iz staklastog stanja, kapljevito stanja ili stanja niskog stupnja kristalnosti pri temperaturi nešto iznad temperature staklastog prijelaza. PLA proizveden laktidnim procesom ili direktnom kondenzacijom linearan je polimer. U usporedbi s poliolefinima ima slabu elastičnost taljevine koja je rezultat niskog stupnja povezivanja. Do porasta stupnja povezivanja molekulskih lanaca može doći uslijed grananja u polimeru. Grananje ostvareno tijekom polimerizacije dovodi do smanjenja viskoznosti. PLA je lomljiv materijal s malim istezanjem (manje od 10%). Njegova lomljivost može se modificirati na nekoliko načina: kopolimerizacijom mliječne kiseline s drugim monomerima, poput  $\alpha$ - kaprolaktona i miješanjem s drugim polimerom ili plastifikatorom. Kemijski je inertan, nema reaktivnih bočnih skupina koji bi otežavali njegovu modifikaciju.

Miješanje s drugim fleksibilnim biorazgradljivim ili ne biorazgradljivim polimerima predstavlja praktičan i ekonomičan način očvršćivanja materijala. PLA je poželjan materijal zbog dobre kompatibilnosti i biorazgradljivosti. Njegova proizvodnja zahtjeva nisku potrošnju energije. Ima široko područje primjene i najveće izgleda da zamijeni polimere na bazi nafte [16, 18, 19].

### **2.3.2. Dobivanje PLA**

Pretvorba laktidne kiseline u PLA visoke molekulske mase odvija se na dva načina. Kod prvog načina koristi se proces bez otapala i novel destilaciju kako bi se dobio različit raspon polimera [20]. Temeljna stavka procesa je u sposobnosti prevođenja mliječne kiseline u nisko molekulsku polilaktidnu kiselinu, nakon čega slijedi kontrolirana depolimerizacija pri čemu nastaje ciklički dimer, uobičajeno poznat kao laktid. Dobiveni laktid se održava u tekućem stanju i pročišćuje destilacijom. Katalitičko otvaranje prstena laktidnog intermedijara rezultira proizvodnjom PLA kontroliranih molekulskih masa. Kod drugog načina koristi se proces u kojem je prisutno otapalo i u kojem se polimer visoke molekulske mase proizvodi direktnom kondenzacijom koristeći azeotropnu destilaciju za neprekidno uklanjanje vode [21]. Proizvodnja cikličkog dimera predstavlja potencijal prilagodbe arhitekture molekule u konačnom proizvodu kontroliranjem vremena zadržavanja i temperature u kombinaciji s tipom katalizatora i koncentracijom, moguće je kontrolirati omjer D- i L- stereoizomera mliječne kiseline. Budući da se L- laktidna kiselina kontrolirano može dovesti do D- laktidne kiseline, tijekom depolimerizacije moguće su tri forme laktida, L, D i mezo forma. Samo su L i D forma optički aktivne. Mezo forma je optički neaktivna. Kompozicijska kontrola laktidnog toka kontrolira mnoga svojstva krajnjeg proizvoda [19].

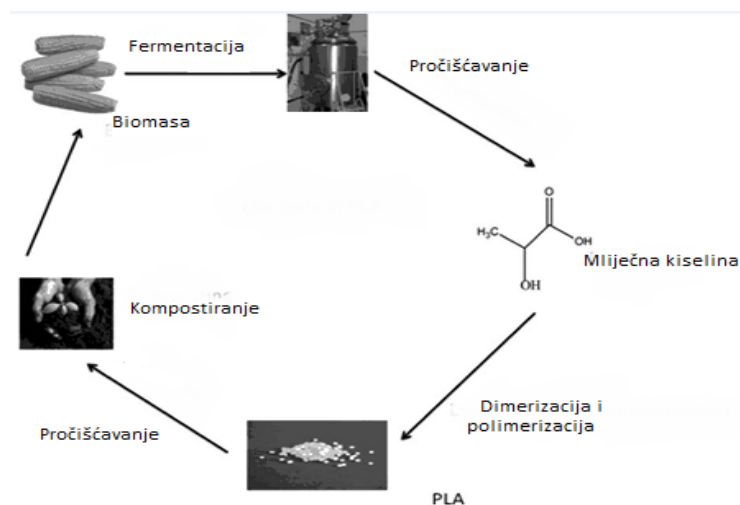
### **2.3.3. Prerada i primjena PLA**

Obrada i mogućnost obrade polimera na bazi laktidne kiseline ovise o brojnim svojstvima materijala. Prerada taline ovisi o toplinskoj stabilnosti kao i taljenju i kristalizaciji polimera. Obrada otopine i miješanje su uglavnom povezani s parametrima topljivosti komponenata u sistemu polimer-otapalo.

Obrada PLA ekstruzijom povezana je sa sljedećim korakom prerade (npr. toplinskim oblikovanjem, injekcijskim prešanjem, puhanjem vlakana, premazivanje ekstrudiranjem). Svojstva proizvoda ovisit će o specifičnim uvjetima tijekom drugog koraka procesa tj. o brzini smicanja i temperaturi kao i o zahtjevima koje treba zadovoljavati krajnji proizvod poput

čvrstoće i razgradivosti. Ključni parametri tijekom obrade taline su temperatura, vrijeme obrade, sadržaj vlage u polimeru te atmosfera. Nedostatak kod proizvodnje polilaktidnih proizvoda je ograničena toplinska stabilnost tijekom procesa taljenja. Proizvodi dobiveni procesom iz taline su boce oblikovane puhanjem, čaše dobivene injekcijskim prešanjem, žlice i vilice. Koriste se i kao premazi za papir, vlakna, filmove. U medicini se primjenjuju za fiksaciju prijeloma, dostavu lijekova, vaskularne implantate, umjetnu kožu, ortopedske implantate, resorbilne šavove, protetske uređaje. Životni ciklus PLA prikazan je na *Slici 6*.

Mikro- i nanočestice spadaju u važnu kategoriju sistema dostave koji se koristi u medicini. Upotreba alifatskih poliestera za ovu svrhu zanimljiva je zbog njihove hidrolitičke razgradljivosti i niske toksičnosti. Mikro- i nanočestice nastaju polimerizacijom otvaranjem prstena ili obradom nakon polimerizacije. Najvažnija svojstva mikro- i nanočestica su brzina oslobađanja lijeka i vrijeme razgradnje matrice. Na ta svojstva utječu dizajn čestica (veličina, poroznost, sadržaj lijeka) i svojstva polimera. Porozne biorazgradljive polimerne skele smatraju se potencijalnim matricama za oštećena tkiva i organe [10,17].



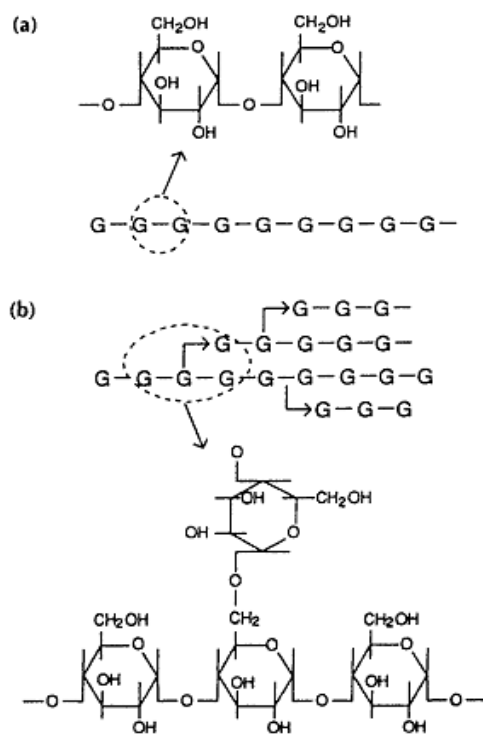
*Slika 6.* Prikaz životnog ciklusa PLA [16]



## 2.4. Termoplastični škrob (TPS)

Škrob je semikristalan polimer koji taljenjem ne prelazi u kapljevinu. Taljenje škroba predstavlja gubitak kristalnosti zbog kidanja vodikovih veza, taljenje se odvija uz prisutnost umjerenog sadržaja vode (10-30% w/w). Kristali škroba sadrže 9-10% w/w vezane vode odnosno vode koja se ne smrzava kada se ohladi na 0°C. Škrob je skladišni polisaharid koji se nalazi u žitaricama, gomoljima i mahunarkama. Obnovljiva je i široko dostupna sirovina prikladna za razne industrijske primjene. Pretvorba škroba u termoplastični materijal je zanimljiva alternativa za sintetske polimere. Kada je potrebna biorazgradivost potencijalne primjene škroba uključuju kapsule, premaze za sjemenje, poljoprivredne filmove, ambalažne materijale, vreće za smeće te lončanice.

Škrob se sastoji od dva osnovna dijela polimera, amiloze (AM) i amilopektina (AP) koji su strukturno i funkcionalno veoma različiti. Strukture amiloze i amilopektina prikazane su na *Slici 7*. Njihovi relativni iznosi, strukture i molekulske mase određeni su genetskom i kontrolom okoline tijekom biosinteze. Amiloza je komponenta u manjem udjelu, ima je u rasponu od 20-30% unutar strukture škroba. Linearan je polisaharid, poli(  $\alpha$ -1,4-glukopironosil). Oblikovana je poput spirale. Molekulska masa amiloze je u intervalu od  $10^5$ - $10^6$  g mol<sup>-1</sup>. Amilopektin je poli(  $\alpha$ -1,4-glukopironosil) koji sadrži mnogo  $\alpha$ -1,6-glukopironosil grana. Molekulska masa amilopektina je oko  $10^8$  g mol<sup>-1</sup>, a prosječna dužina lanca je 20-30 jedinica glukoze. Kratki lanci amilopektina povezani su u obliku dvostruke zavojnice pakirane u skupinama.



Slika 7. Shematski prikaz (a) amiloze i (b) amilopektina [10]

Škrob se sastoji od granula koje su odvojene zidovima ćelija. Unutar svake ćelije nalaze se kristalne nakupine raspršene s amorfnim škrobom, lipidima i voskom. Formiranje nekih kristalnih struktura ovisi o izvoru škroba. Primarna struktura škroba je povezivanje glukoza jedinica u neprekidan lanac amiloze s granama amilopektina. Susjedne grane amilopektina tvore spiralnu sekundarnu strukturu koja je temelj kristalnosti u granulama škroba. Linearna amiloza nalazi se u amorfnom području između kristala. AM je topljivija u vodi jer se može ekstrahirati iz amorfnih područja. Škrob s visokim udjelom amiloze ima prikladnija reološka svojstva za preradu ekstrudiranjem. Linearne molekule mogu bolje teći nego razgranate molekule i imaju manju molekulsku masu. U granulama škroba kristalizira amilopektin, no nakon formiranja amorfnog škroba, linearna amiloza je odgovorna za kristalizaciju, što ukazuje da amiloza formira kinetički i termodinamički stabilnije kristale [10, 22].

#### 2.4.1. Dobivanje TPS-a

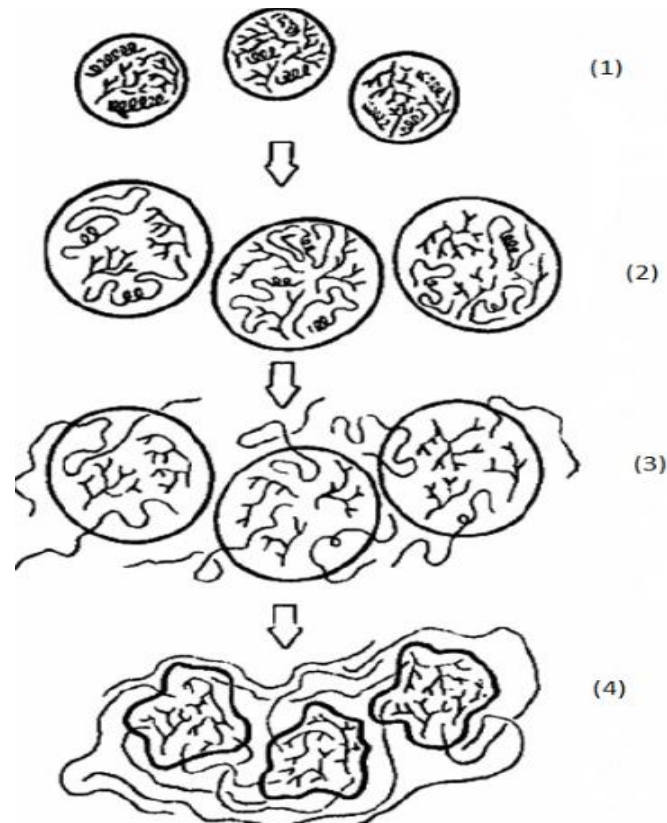
Škrob je jeftin, dostupan i može se dobiti iz godišnje obnovljivih izvora te se zbog toga smatra korisnim polimerom. Može se toplinski preraditi s plastifikatorom poput vode. Temperatura dekompozicije škroba je oko 220°C. Dodatkom 7% vode, staklište se smanji do 140°C, dodatkom 24% vode smanji se do 18°C. Ekstrudiranjem škroba bez plastifikatora nastaje lomljiva pjena. Zbog hidrofilnosti škroba, materijali koji sadrže škrob mijenjaju se tijekom i nakon procesa ekstrudiranja sa promjenom sadržaja vode. Miješanje s hidrofobnim

polimerima daje formulacije koje su prikladne za injekcijsko prešanje i izradu filmova. Kompatibilnost ovih mješavina predstavlja problem kod primjene. Kompatibilizatori i drugi aditivi koji se koriste tijekom procesa prerade također moraju biti biorazgradljivi. Plastifikacija škroba odnosno prelazak iz kristalne u amorfnu strukturu odvija se u obilnoj količini vode i na temperaturama nižim od 100°C bez primjetnih depolimerizacija škroba. Mehanizam plastificiranja škroba prikazan je na *Slici 8*. Sirove granule škroba građene su od amiloze (spirala) i amilopektina (razgranate) molekule (korak (1)). Dodatkom vode narušava se kristalnost amiloze kao i spirala. Dolazi do bubrenja granula (korak (2)). Dovođenje topline i suviška vode uzrokuje daljnje bubrenje te amiloza počinje difundirati iz granula (korak (3)). Granule, koje sada uglavnom sadrže amilopektin, razrušene su i održavaju se u matrici tvoreći gel (korak (4)).

Filmovi se pripremaju lijevanjem i sušenjem disperzija plastificiranog škroba u voda-glicerol mješavini. Prisutnost ostataka granula u disperziji, gelu ili filmu vjerojatno će utjecati na reološka svojstva škroba plastificiranog vodom. Prilikom ekstruzije, škrob se pretvara u termoplastični materijal djelovanjem toplinske i mehaničke energije. Dolazi do nastanka tri fenomena koji se odvijaju na različitim strukturnim nivoima: fragmentacija granula škroba, kidanje vodikovih veza između molekula škroba što vodi do smanjenja kristalnosti te djelomična depolimerizacija polimera škroba. Utjecaj temperature, sadržaja vode, brzine pužnog vijka, brzine punjenja i geometrije ekstrudera na stupanj plastifikacije i depolimerizacije te funkcionalnih svojstava škroba, eksperimentalno je proučavan i modeliran koristeći vodu kao otapalo. Hlađenjem nakon ekstrudiranja, molekule plastificiranog škroba tvore međusobne veze i na taj način istiskuju vodu. Daljnjim starenjem plastificiranog škroba, lanci (pogotovo amiloze) nastavljaju se međusobno vezivati tvoreći na kraju kristale i taj se proces naziva retrogradacija. Plastificirani škrob je amorfan i naziva se termoplastični škrob (TPS) jer se može prerađivati, dok je sadržaj vode zadržan ili nadopunjen. TPS teče pod utjecajem smicanja kad se zagrije i može sporo kristalizirati. Listovi TPS-a su transparentni.

Narušavanje strukture škroba je nužno da bi se pripravio termoplastični škrob. Toplina je potrebna zajedno sa smicanjem da bi se narušila prirodna struktura škroba i da se dobije homogen termoplastični škrob koji može teći i oblikovati se. Sadržaj vode, razgradnja smicanjem zbog cijepanja lanca te toplinska razgradnja zbog dehidracije ili puknuće veza su ograničavajući čimbenici pri proizvodnji TPS-a. Zaostala kristalnost i prekrizacija

formirana retrogradacijom uzrokuje gubitak prozirnosti filma i krhkosti. Nakon prerade amilopektin poboljšava svojstva TPS-a, a usporava retrogradaciju [10, 22, 23,24].



Slika 8. Mehanizam plastificiranja škroba [24]

#### 2.4.2. Utjecaj plastifikatora

Uloga plastifikatora je napasti molekule vode oko sebe, smanjiti intermolekulske interakcije između molekula škroba i povećati fleksibilnost prirodnog škroba. Tijekom procesa plastifikacije škrob se mijenja iz semikristalnog granuliranog materijala u sistem koji sadrži granulirane ostatke ili u amorfnu pastu. Tri su teorije koje objašnjavaju mehanizam plastificiranja: teorija klizanja, gel teorija i teorija slobodnog volumena. Teorija klizanja predlaže da plastifikator djeluje kao mazivo te podmazuje pokretanje makromolekula. Gel teorija pretpostavlja da plastifikator narušava interakcije u škrobu. Teorija slobodnog volumena predlaže da plastifikator povećava slobodan volumen između lanaca škroba i smanjuje njegovo staklište. Plastifikatori koji se koriste za TPS su voda, glicerol, saharoza, fruktoza, glukoza, glikoli, urea, formamid, etanolamid, etilen bisformamid i aminokiseline. Te

kemikalije su hidrofilne. Za uspješnu plastifikaciju škroba potrebno je minimalno 20% glicerola ili nekog drugog prikladnog plastifikatora. Povećanjem količine plastifikatora, svojstva TPS-a poput vlačne čvrstoće, Young-ovog modula i staklišta smanjuju se, dok istežanje i propusnost plinova raste [25]. Na *Slici 9.* prikazani su prirodni pšenični škrob te termoplastični škrob.



*Slika 9.* Prirodni pšenični škrob i termoplastični škrob

## 2.5. Polimerni kompoziti

Kompozitni materijali sastoje se od jedne kontinuirane faze, matrice i diskontinuiranih faza, punila. Uloga matrice je da razdijeli i prenosi opterećenje na punilo, drži punila zajedno i štiti ih od vanjskih utjecaja, daje vanjski oblik kompozitu te određuje njegovo ponašanje obzirom na djelovanje atmosfere. Matrica može biti metalna, keramička ili polimerna. Ako punila služe za poboljšanje mehaničkih svojstava kompozitnih materijala nazivaju se ojačavalima. Kod kompozitnih materijala granica između matrice i punila mora biti vidljiva (makroskopski ili mikroskopski). Kompozitni materijali dijele se prema dimenzijama pojedinih faza, materijalu matrice i obliku ojačavala, te namjeni. Kompozitni materijali proizvode se u svrhu poboljšanja postojećih svojstava materijala te dobivanja novih svojstava koje čiste komponente ne posjeduju. Svojstva kompozita ovise o svojstvima konstituenta tj. matrice i ojačavala, veličini i raspodjeli konstituenta, volumnom udjelu konstituenta, obliku, prirodi i jakosti veze između konstituenta. Dodavanjem punila može se povećati žilavost, čvrstoća, krutost, otpornost za habanje materijala ili smanjiti njena propusnost za plinove ili kapljevine, što je poželjno kod ambalažnih materijala za hranu (boce, folije). Ponekad je glavna uloga punila sniziti konačnu cijenu materijala. Jeftino punilo (npr. čađa ili kreda) dodaje se razmjerno skupoj matrici u što većem udjelu dok se njezina uporabna svojstva zadržavaju u granicama prihvatljivosti [26].

Polimerna matrica mora biti dovoljno kruta, a s druge strane mora biti u određenoj mjeri otporna na propagaciju pukotine te otporna na utjecaj agresivnih medija. Kontakt između vlakana i matrice mora biti dovoljno čvrst kako prilikom opterećenja ne bi došlo do odvajanja. Matrice mogu biti plastomerne i duromerne. Plastomeri su poliamidi (PA), polietilen (PE), polipropilen (PP), akrilonitril butadien stiren (ABS) te visokotemperaturni plastomeri. Duromeri su poliesterske, epoksidne, vinil esterske, fenolne smole itd. Durmomerne matrice se češće primjenjuju.

Poliesterske smole najčešće se koriste zbog niže cijene od drugih. Poliesteri su makromolekule na bazi diabazičnih kiselina (ortoftalna, izoftalna, tereftalna kiselina) i diola poput etilen glikola, propilen glikola, neopentil glikola te bisfenola. Na konačna svojstva poliestera utječe kombinacija diabazičnih kiselina i diola.

Vinil esterske smole imaju nešto bolja mehanička svojstva od poliesterskih smola. Otporne su na djelovanje nekih kiselina, lužina i otapala. Standardne vinil esterske smole mogu se primijeniti pri temperaturama od 125°C. Često se koriste različiti dodatci kojima se poboljšava otpornost na djelovanje UV zraka te otpornost na gorenje.

Epoksidne smole imaju vrlo dobra mehanička svojstva, ali i višu cijenu. Kompoziti s matricom od epoksidne smole uglavnom se koriste u zrakoplovnoj industriji. Imaju dobru otpornost na djelovanje agresivnih medija i vodu ( primjena u brodogradnji).

Matrice od poliamida koriste se za izradu dijelova koji su u svom radu izloženi visokim temperaturama (do 250°C). Ovi materijali otporni su na različite vrste otapala te imaju vrlo dobra mehanička svojstva.

### **2.5.1. Biokompoziti**

Biokompoziti su kompozitni materijali načinjeni od:

- prirodnih vlakana (biljnog ili životinjskog podrijetla) i biološki nerazgradljivih polimera nastalih derivacijama nafte
- sintetičkih vlakana i biopolimera (nastalih preradom biljaka)
- prirodnih vlakana i biopolimera koji su ujedno i najekološkiji kompoziti i često se nazivaju zeleni kompoziti

Prirodna vlakna biljnog podrijetla su vlakna (drva, trave, slame, itd.), lišće, sjeme, voće, a životinjskog podrijetla vuna, dlaka i svila. Prirodna vlakna spadaju u obnovljive izvore i lako

su dostupna. Niska im je cijena i mali je utrošak energije tijekom njihove proizvodnje. Mala gustoća prirodnih vlakana osigurava visoku specifičnu čvrstoću i krutost u usporedbi sa staklenim vlaknima. Sigurnije je rukovanje i proizvodnja u odnosu na sintetska vlakna. Prirodna vlakna su neabrazivna i manje je trošenje opreme kod prerade. Pripadaju električki nevodljivim materijalima i pružaju dobru zvučnu izolaciju. Prirodna vlakna imaju i neke nedostatke. Teško se raspršuju u matrici i higroskopni su, odnosno upijaju vlagu što za posljedicu ima stvaranje pora, slabljenje veza, a time i lošija mehanička svojstva kompozita. Vlakna se razgrađuju u rasponu od 90-200°C, pa su temperatura obrade i izbor materijala matrice ograničeni. Osjetljiva su na razgradnju iz okruženja (mikroorganizmi, gljivice itd.). Dimenzije vlakana i mehanička svojstva variraju od biljke do biljke. Zbog sličnih ili istih oblika ojačavala, ali i matrica postupci izrade biokompozita poklapaju se s postupcima izrade kompozita s polimernom matricom [27].

## **2.6. Polimerne mješavine**

Polimerne mješavine nastaju miješanjem dvaju ili više polimera. Svojstva polimernih mješavina kontrolirana su svojstvima komponenata, odnosno morfologijom mješavina i međudjelovanjima komponenata u mješavinama. Struktura mješavina određena je mješljivošću njenih komponenata. Potpuna nemješljivost rezultira heterogenom strukturom i lošim svojstvima, a mješljivi polimeri daju homogenu strukturu. Djelomična mješljivost može dovesti do poboljšanih svojstava. Kod prerade polimera, svojstva polimernih mješavina kontrolirana su mikrostrukturom sustava. Polimerne mješavine se razvijaju najčešće zbog poboljšanja mehaničkih svojstava. Osim toga, dva ili više polimera miješaju se i ojačavaju zbog:

1. poboljšanja svojstava dodatkom jeftinijeg polimera
2. razvoja materijala željenih svojstava
3. poboljšanja fizikalnih i mehaničkih svojstava mješavina čineći ih boljim u odnosu na pojedine polimere u mješavini
4. dobivanja visoko kvalitetnih mješavina iz polimera sa sinergističkim međudjelovanjem
5. prilagodbe svojstava traženjima kupca
6. industrijskog recikliranja

Kod postupka miješanja dolazi do prijenosa polimernih lanaca nastalih na međupovršini polimer-polimer u cilju dobivanja homogene mješavine. Priprava polimernih mješavina postiže se mehaničkim miješanjem, otapanjem u pogodnom otapalu, polimerizacijom i reaktivnim miješanjem. Preradom polimernih mješavina dolazi do promjena u nadmolekularnoj strukturi mješavina.

Mehaničkim miješanjem obično se dobiju loše dispergirane mješavine čija svojstva ovise o brzini i temperaturi miješanja. Homogena mješavina postiže se nakon faze taljenja u procesu. U mehaničko miješanje spadaju procesi ekstruzije i umješavanja u Brabender gnjetilici. Ekstruzija obuhvaća preradu materijala u taljevini procesiranjem u ekstruderu. Umješavanje u ekstruderu je kontinuirani proces, kod kojeg se materijal zagrijava, tali te se pomoću pužnog vijka umješava i transportira do dize kroz koju se istiskuje ekstrudat. Prilikom ekstrudiranja polimera u obzir se uzima vrsta polimera, veličina granula, omjer kompresije, ponašanje pri taljenju, mogućnost razgradnje itd. Ekstruzijom se mogu dobiti različiti proizvodi poput cijevi, filmova, folija za izolaciju kablova, traka.

Brabender gnjetilica sastoji se od dvije povezane komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnom smjeru s uskim međuprostorom uz stjenku. Grijačima se zagrijavaju stjenke i valjci. Bitni parametri kod Brabender gnjetilice su temperatura, brzina i vrijeme umješavanja koji ovise o sastavu materijala koji se umješava. Temperature ne smiju biti puno više od temperature taljenja materijala jer može doći do toplinske razgradnje.

Miješanje u otopini često se koristi za pripremu mješavina u laboratoriju. Komponente se otape u prikladnom otapalu, a zatim se mješavina odjeljuje taloženjem ili isparavanjem otapala. Struktura nastalih mješavina ovisi o sastavu mješavine, interakciji komponenata, vrsti otapala i načinu odjeljivanja.

Polimerizacija koja se najčešće koristi je emulzijska polimerizacija. Polimeri moraju biti u obliku lateksa ili emulzije. Miješanjem i uklanjanjem vode dobije se odlična disperzija i razdvajanje zasebne faze.

Reaktivno miješanje omogućuje dobivanje novih materijala od nekompatibilnih polimera dodatkom treće reaktivne komponente. Ovim postupkom postiže se homogenije miješanje.

Mješljivost polimernih sustava određuje se na temelju temperature staklastog prijelaza, odnosno staklišta. Staklišta,  $T_g$  predstavlja prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje. Na osnovi broja staklišta i njihovog položaja dobiva se uvid u prirodu polimera. Promjena



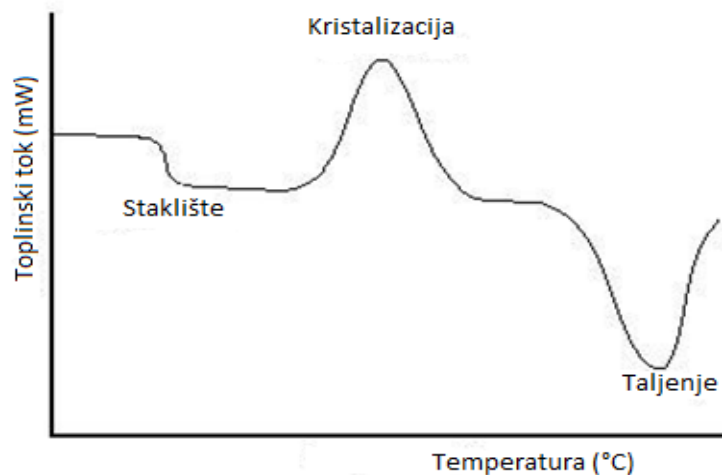
staklišta u mješavinama povezana je s promjenom pokretljivosti lanca. Kristalna faza uvjetuje smanjenje pokretljivosti lanca u taljevini, a prisutnost nemješljivih i amorfni polimera dovodi do stvaranja manjih kristala i smanjenja ukupne kristalnosti. Na pokretljivost kristalnih lanaca utječe i molekulska masa. Na promjenu staklišta utječu pokretljivost, interakcije i dužina lanaca [28].

## **2.7. Toplinska svojstva**

Prema ICTAC-u toplinska analiza je grupa tehnika u kojima se svojstva materijala mjere u funkciji temperature. Kada na materijal djelujemo toplinom dolazi do njegovog zagrijavanja, taljenja, može doći do oksidacije i pri višim temperaturama do razgradnje. Polimeri imaju amorfnu i kristalnu nadmolekulsku strukturu. Kristalna struktura ima određeni stupanj uređenosti, a amorfna je neuređena. Karakterističan parametar koji opisuje kristalnu strukturu je talište, dok je kod amorfne strukture to staklišta. Temperatura staklastog prijelaza može se odrediti primjenom toplinskih tehnika poput diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i dinamičko mehaničke analize (DMA).

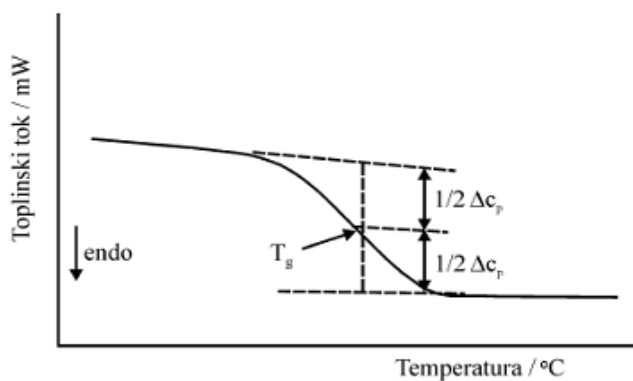
### **2.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)**

DSC je najviše korištena toplinska tehnika toplinske analize. Mjeri toplinski tok povezan sa strukturom i strukturnim promjenama materijala, odnosno mjeri se toplinski tok između uzorka i referentnog materijala. Referentni materijal je prazna aluminijska posudica. Kod DSC tehnike prati se promjena toplinskog toka kroz uzorak u ovisnosti o temperaturi ili o vremenu te se proučavaju toplinski prijelazi polimera, odnosno promjene koje se događaju u polimeru tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Ovom tehnikom moguće je odrediti temperaturu staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperaturu kristalizacije ( $T_c$ ) i temperaturu taljenja ( $T_m$ ) (*Slika 10.*) Nadalje, moguće je odrediti postotak kristalnosti, specifični toplinski kapacitet i entalpije. Za analizu je potrebna vrlo mala količina uzorka, priprema uzorka je jednostavna, a samo mjerenje je relativno brzo.



Slika 10. DSC termogram

Materijali koji se mogu mjeriti su u krutom, praškastom ili tekućem stanju. Prije mjerenja instrumentu je potrebno zadati temperaturni interval, masu uzorka (najčešće do 10 mg) te brzinu zagrijavanja ili hlađenja. Sve promjene koje se događaju tijekom procesa uključuju apsorpciju ili otpuštanje topline. DSC nam daje kvantitativne i kvalitativne informacije o fizikalnim i kemijskim promjenama u materijalu. Proces se odvija u kontroliranoj atmosferi tj. u inertnoj atmosferi dušika ili argona, a ako se prati oksidacija, u atmosferi kisika ili zraka. Prati se promjena temperature u određenom vremenskom periodu.



Slika 11. Određivanje staklišta [28]

Slika 11. prikazuje određivanje staklišta, gdje točka infleksije predstavlja upravo staklište polimernog materijala. DSC ispitivanja najčešće se provode u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja, a prvi ciklus se provodi kako bi se izbrisala toplinska povijest ispitivanog uzorka, tj. kako bi se uklonila sva potencijalna zaostala naprezanja i nepravilnosti nastale prilikom preradbe polimera.

Kod mješljivih mješavina vidljivo je samo jedno staklište na temperaturi koja se nalazi između staklišta čistih komponenata. Ova tehnika koristi se kod karakterizacije polimera, farmaceutskih spojeva, hrane, organskih i anorganskih kemikalija, gline, minerala, metala, itd.

### **2.7.2. Termogravimetrija (TGA)**

Termogravimetrijska analiza je toplinska tehnika kojom se prati promjena mase s temperaturom i vremenom. Promjena mase može se pratiti neizotermno i izotermno. TGA omogućava praćenje promjene mase u širokom temperaturnom području.

Primjena TGA:

- karakterizacija i identifikacija materijala
- razgradnja; mehanizam razgradnje; kinetika razgradnje
- određivanje organskog udjela u uzorku (otapalo)
- određivanje anorganskog udjela u uzorku (pepeo)
- sastav uzorka
- udio aditiva
- oksidacija; kinetika oksidacije

Pomoću TGA ispituju se organski i anorganski spojevi, često se koristi u farmaceutskoj industriji za analize lijekova, u petrokemijskoj industriji, polimernoj industriji, prehrambenoj industriji te se mogu analizirati različiti aditivi, kompoziti i premazi. Materijali koji se analiziraju mogu biti tekući, praškasti ili kruti.

TGA instrument sastoji se od vage, komore, grijača, posudice za uzorak. Materijal za ispitivanje stavi se u aluminijsku posudicu i postavi se odgovarajući temperaturni interval. Kreće se od sobne temperature prema višim temperaturama, ovisno o vrsti materijala te dolazi do zagrijavanja materijala. Na početku materijal ima konstantnu masu, dok ne dođe do razgradnje, tada masa uzorka počinje naglo padati. Temperatura kod koje dolazi do pada mase naziva se temperaturom početka razgradnje i ona predstavlja temperaturnu stabilnost samog materijala.

Pomoću termogravimetrijske analize mogu se odrediti temperature početka i kraja razgradnje, odnosno temperaturni interval u kojem dolazi do razgradnje materijala, promjena mase, te sastav materijala. Rezultat mjerenja su TG i DTG krivulje iz kojih se

dobiju informacije o temperaturnom intervalu, temperaturi maksimalne brzine razgradnje i ostatku prilikom razgradnje. Ostatak odgovara dodatku prisutnom u materijalu ili umreženjima ako se materijal umrežuje prilikom zagrijavanja [28, 29].

### 3.EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

U radu su korišteni prirodni škrob pšenice 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, Zagreb, Hrvatska.

Korišten je polilaktid, PLA, proizvođača Nature Works LLC, USA naziva Ingeo™ Biopolymer 4043D. Prema podacima proizvođača gustoća polimera je  $1,24 \text{ g/cm}^3$ , staklište je između 50 i 70 °C, a talište 145-160 °C. Polimer se nalazi u granulama.

#### 3.2.Priprema uzoraka

Prirodni pšenični škrob plastificiran je procesom ekstruzije s udjelom od 30 mas % i 40 mas % redestiliranog glicerola. Postupak ekstruzije proveden je na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu Brabender 19/20 DN (*Slika 12.*), 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 brzina vrtnje puža ekstrudera od 40 rpm i brzinom dozirke od 15 rpm.



*Slika 12.* Jednopužni ekstruder Brabender 19/20 DN

Pripremljeni su uzorci čistih polimera PLA, TPS<sub>30</sub>, i TPS<sub>40</sub> te njihovih mješavina s termoplastičnim škrobom, PLA/TPS<sub>30</sub>; PLA/TPS<sub>40</sub> u omjeru 40/60; 50/50 i 60/40 mas % . Podaci su prikazani u *Tablici 1.*

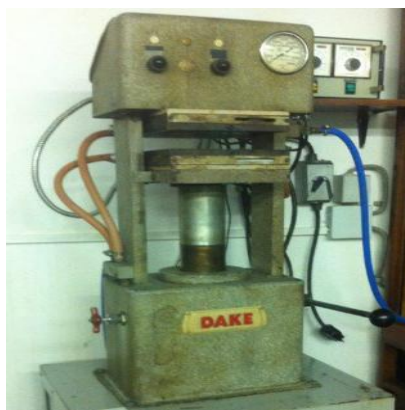
Tablica 1. Ispitivani uzorci i njihove oznake

<b>UZORCI</b>	<b>PLA (g)</b>	<b>TPS<sub>30</sub> (g)</b>	<b>TPS<sub>40</sub> (g)</b>
PLA	100	-	-
TPS <sub>30</sub>	-	100	-
TPS <sub>40</sub>	-	-	100
PLA/TPS <sub>30</sub> 60/40	60	40	-
PLA/TPS <sub>40</sub> 60/40	60	-	40
PLA/TPS <sub>30</sub> 50/50	50	50	-
PLA/TPS <sub>40</sub> 50/50	50	-	50
PLA/TPS <sub>30</sub> 40/60	40	60	-
PLA/TPS <sub>40</sub> 40/60	40	-	60

Sve mješavine kao i čisti polimeri pripremljeni su u laboratorijskoj gnjetilici Brabender (*Slika 13.*) uz brzinu miješanja od 60 okr./min na temperaturi od 170°C u trajanju od 5 minuta uz predgrijavanje od 1 min na 30 okr./min. Ispitni uzorci za daljnju karakterizaciju dobiveni su prešanjem granula u kalupu pri temperaturi od 180°C, na hidrauličkoj preši (*Slika 14.*). Uzorci su prešani u vremenu od 5 minuta pri tlaku od 25 bara uz predgrijavanje od 2 min.



*Slika 13.* Brabender gnjetilica



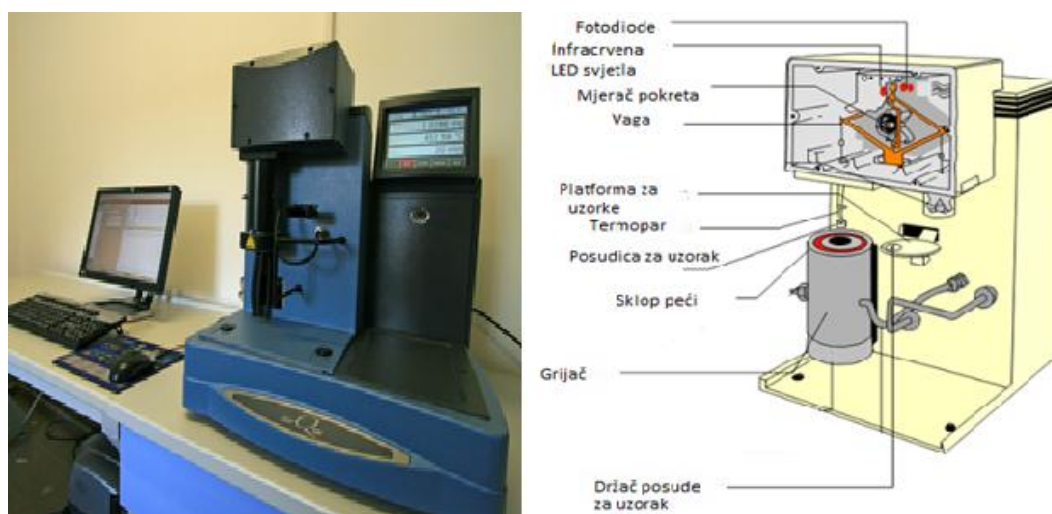
Slika 14. Hidraulička preša Dake Model 44-226

### 3.3. Karakterizacija uzoraka

Karakterizacija pripremljenih uzoraka provedena je na diferencijalnom pretražnom kalorimetru (DSC analizator 822e Mettler Toledo) i na termogravimetru (TA Instruments Q500) te je provedeno ispitivanje apsorpcije vode.

#### 3.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinska stabilnost ispitivanih uzoraka određena je korištenjem TGA analizatora (eng. Thermogravimetric Analyzer) Q500 TA Instruments, New Castle, USA (Slika 15.). Uzorci mase od 9-11 mg analizirani su u struji dušika (60 mL/min) uz brzinu zagrijavanja od 10°C/min, u temperaturno području od 25°C do 600°C. Rezultati su prikazani termogravimetrijskom krivuljom koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (TGA krivulja), a deriviranjem dobivene krivulje dobije se ovisnost brzine promjene mase o temperaturi (DTG krivulja).



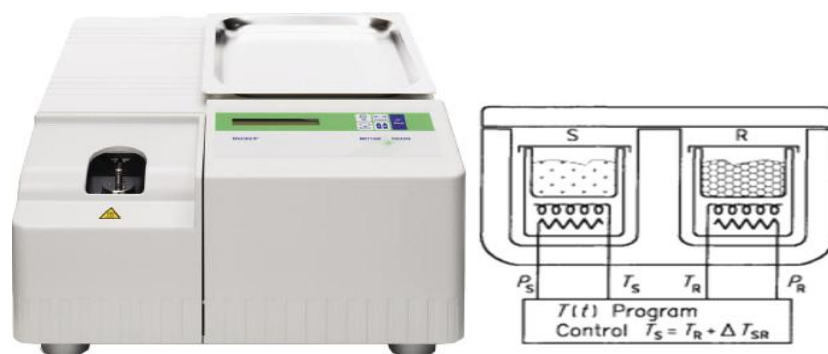
Slika 15. Termogravimetar, TA Instruments Q500

### 3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva ispitnih uzoraka ispitivana su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (eng. Differential Scanning Calorimetry, DSC) na instrumentu DSC 823e Mettler Toledo, Greifensee, Switzerland (*Slika 16*). Masa uzorka varirala je između 9-11 mg koja je stavljena u aluminijsku posudicu za mjerenje. Proveden je ciklus zagrijavanja i hlađenja. Analiza je provedena u sljedećim koracima:

1. Zagrijavanje od 25 do 200°C brzinom 10 °C/min
2. Izotermna stabilizacija sustava pri 200°C, 2 min
3. Hlađenje od 200°C do -80°C brzinom 10 °C/min
4. Zagrijavanje od -80°C do 200°C brzinom 10°C/min

Svi ciklusi zagrijavanja-hlađenja provedeni su u struji inertnog plina dušika od 50 mL/min.



Slika 16. DSC MettlerToledo 823<sup>e</sup>

### 3.3.3. Apsorpcija vode

Apsorpcija vode postupak je koji je proveden na način da su epruvete uzoraka izrezane na manje dijelove, podjednake veličine. Ti uzorci su izvagani i dobivena je njihova početna masa,  $m_0$ . Uzorci su zatim stavljeni u Petrijevu zdjelicu u koju je ulivena voda sobne temperature (25°C) i uzorci su ostavljeni stajati u vodi pet dana. Svaki dan uzorci su izvađeni, osušeni te izvagani i vraćeni ponovno u vodu radi daljnjeg praćenja mase. Mjerenje je provođeno dok nije došlo do zasićenja epruveta vodom, odnosno do konstante mase koja se zadržala tijekom tri dana. Apsorpcija vode izračunata je prema izrazu (1):

$$Av(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100(1)$$



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

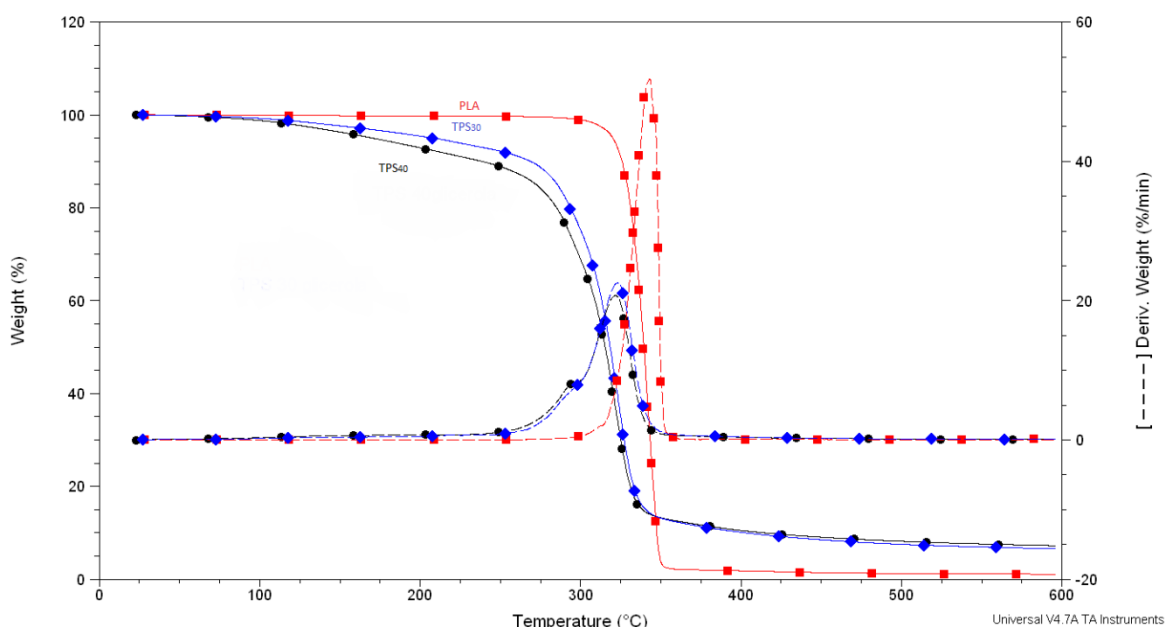
### 4.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom istražena je toplinska stabilnost čistog PLA, TPS<sub>30</sub>, TPS<sub>40</sub>, te PLA/TPS<sub>30</sub> i PLA/TPS<sub>40</sub> mješavina različitog udjela pojedinog polimera. Dobivene su dvije krivulje, termogravimetrijska (TG) krivulja i derivativna (DTG) krivulja. TG krivulja predstavlja promjenu mase ispitivanog uzorka s temperaturom, dok DTG krivulja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi. Dobiveni rezultati prikazani su na *Slikama 17-20.*, te sumarno u *Tablici 2.* Iz dobivenih krivulja određene su temperature početka razgradnje ( $T_{\text{poč.}}$ ), temperature kraja razgradnje ( $T_{\text{kraj}}$ ), temperature maksimalne brzine razgradnje ( $T_{\text{max}}$ ), s pripadajućim udjelom gubitka mase ( $\Delta m$ ), područje razgradnje ( $\Delta T$ ), te ostatak pri 600°C. Temperatura početka razgradnje upućuje na toplinsku stabilnost ispitivanih mješavina i može se razlikovati ovisno o omjeru PLA i TPS te udjelu dodanog glicerola.

Na *Slici 17.* prikazane su TG i DTG krivulje čistog PLA, te plastificiranog škroba, TPS, s različitim udjelom glicerola kao plastifikatora, TPS<sub>30</sub> i TPS<sub>40</sub>. Iz dobivenih krivulja vidljivo je da se toplinska razgradnja PLA odvija u jednom stupnju. Početak razgradnje PLA je pri 319,9°C, s temperaturom maksimalne brzine razgradnje pri 342,8°C, uz gubitak mase od 97,8%, koji se pripisuje cijepanju krajnjih usporednih lanaca makromolekula PLA. Prema literaturi [30] istraživanja su pokazala da se toplinska razgradnja PLA odvija u dva stupnja. U prvom stupnju, pri temperaturama nižim od 300°C dolazi do cijepanja lanaca na krajevima molekule, dok drugi stupanj u području temperatura od 300°C do 400°C predstavlja nasumično cijepanje lanaca PLA. Na razgradnju PLA utječe vlaga, hidrolizirani monomeri i oligomeri te molekulska masa. Uspoređujući dobivene rezultate (*Slika 17.*) jednostupnjevite razgradnje PLA, s navedenim literaturnim pregledom koji ukazuje na dvostupnjevitu razgradnju PLA moguće je da je došlo do preklapanja pikova na DTG krivulji u jedan pik jer se radi o vrlo bliskim temperaturama dvostupnjevite razgradnje PLA.

Razgradnja termoplastičnog škroba, TPS<sub>30</sub> i TPS<sub>40</sub> odvija se u jednom stupnju (*Slika 17.*). Iz TG krivulja termoplastičnog škroba, TPS<sub>30</sub> i TPS<sub>40</sub> vidljiv je izražen gubitak mase do 250°C. Početni gubitak mase odnosi se na vezanu vodu unutar TPS-a kao izuzetno hidrofilnog polimera (isparavanje vode događa se pri temperaturama od 90-100°C), zatim slijedi isparavanje plastifikatora, glicerola, i ostalih, mogućih, prisutnih hlapljivih komponenti unutar TPS-a, a zatim slijedi dekompozicija škroba pri temperaturi >300°C [30]. Razgradnja TPS<sub>30</sub>

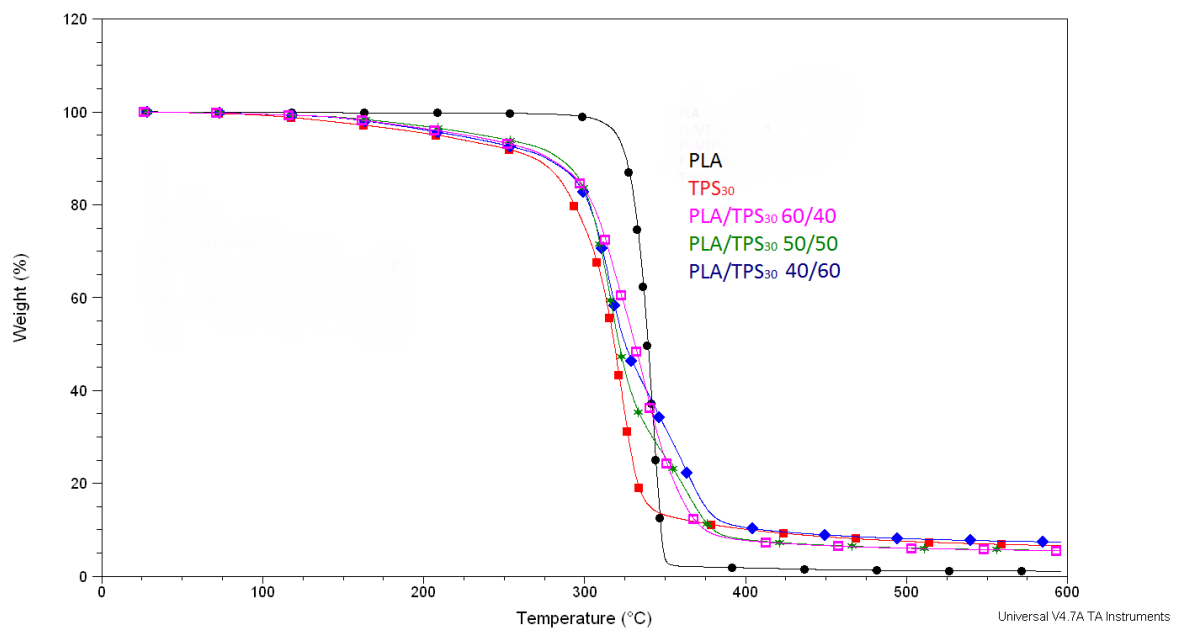
počinje pri 279,9°C, a TPS<sub>40</sub> pri 277,3°C, što ukazuje da dodatak glicerola kao plastifikatora nema značajnog utjecaja na toplinsku stabilnost TPS-a. Budući da razgradnja PLA počinje na višoj temperaturi, to ukazuje da je PLA toplinski stabilniji u usporedbi s oba TPS-a. Gubitak mase PLA iznosi 97,9%, iz čega možemo zaključiti da se gotovo potpuno razgradio, na što ukazuje i ostatak pri 600°C koji iznosi 1,1%. Ostatak pri 600°C kod TPS-a je veći u usporedbi s potpuno razgrađenim PLA, za TPS<sub>30</sub> iznosi 6,8%, a za TPS<sub>40</sub> 7,3% što se može pripisati mogućem nastajanju umreženja prilikom razgradnje škroba ili prisustvu nekih anorganskih nečistoća.



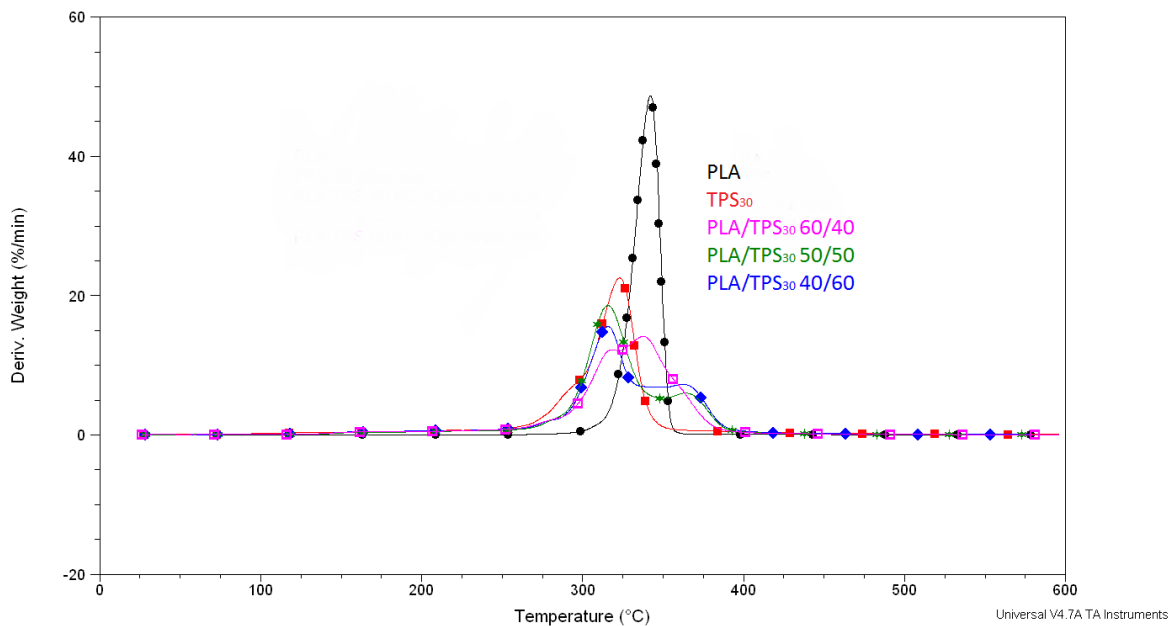
Slika 17. TG i DTG krivulje uzoraka PLA; TPS<sub>30</sub> i TPS<sub>40</sub>

Na Slikama 18-21. prikazane su TG i DTG krivulje PLA/TPS različitog udjela PLA i TPS te uz dodatak glicerola od 30 i 40 mas%. Početak razgradnje ( $T_{\text{poč.}}$ ) ispitanih mješavina je na temperaturama koje su između temperatura početka razgradnje čistih polimera, PLA te TPS<sub>30</sub>, odnosno TPS<sub>40</sub>. Toplinski najstabilnija mješavina je PLA/TPS<sub>40</sub> 60/40 (Slika 20.), što je i za očekivati zbog većeg sadržaja PLA u mješavini, obzirom da razgradnja PLA počinje pri 302,9°C (Slika 17., Tablica 2.). Vrijednosti ostatka pri 600°C ispitivanih mješavina bliže su postotku ostatka TPS-a iz čega se može zaključiti da TPS pridonosi nepotpunoj razgradnji, što je uvjetovano upravo ostatkom samog TPS-a. Iz TG i DTG krivulja istraženih mješavina (osim mješavina PLA/TPS<sub>40</sub> 40/60 i PLA/TPS<sub>40</sub> 60/40) vidljivo je da se mješavine razgrađuju

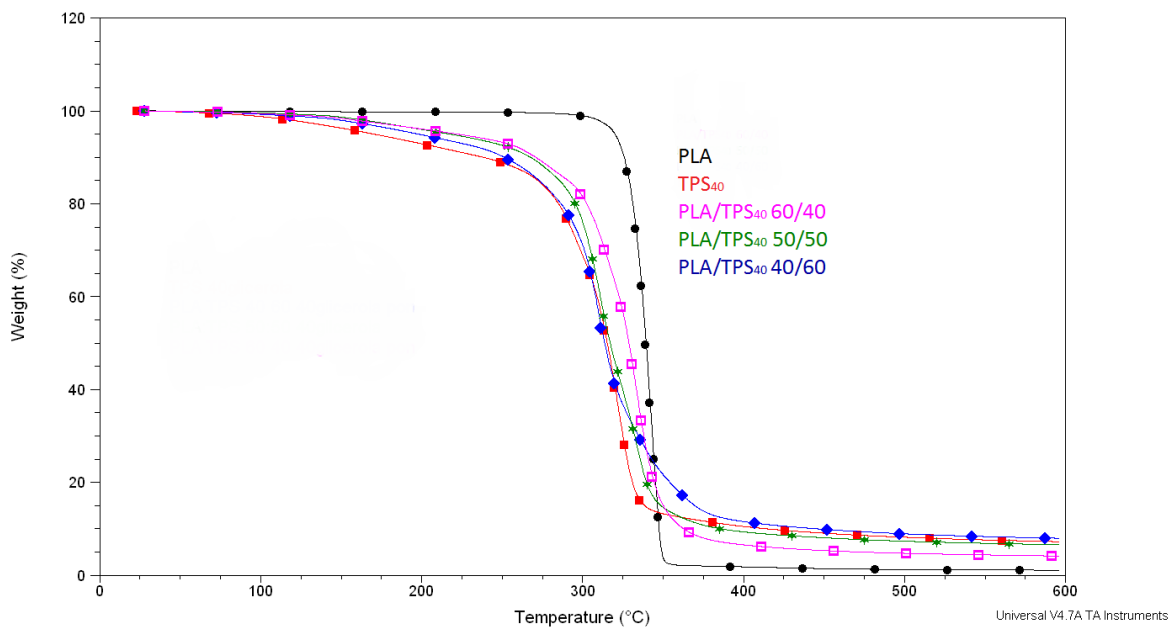
u dva stupnja (*Slike 18-21.*), prvi stupanj vezan je za razgradnju TPS-a jer njegova razgradnja započinje pri nižoj temperaturi, te slijedno drugi stupanj razgradnje odgovara razgradnji PLA. Razgradnja PLA u mješavinama PLA/TPS<sub>30</sub> 50/50 i PLA/TPS<sub>30</sub> 40/60 događa se pri nešto višim temperaturama u usporedbi s pojedinačnom razgradnjom PLA, što je povezano s mnogo kompleksnijom prirodom TPS unutar mješavine, njegovom mogućnosti dobrih interakcija s PLA [18, 31, 32]. Interval razgradnje kod mješavina je proširen, i izraženiji s većim udjelom TPS-a.



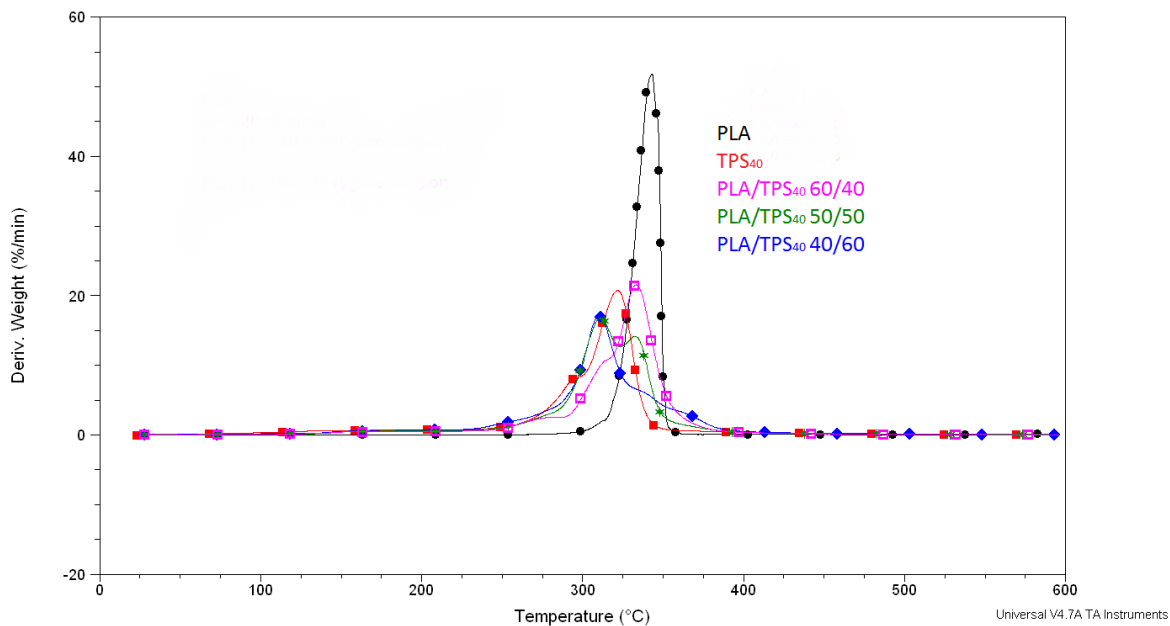
*Slika 18.* TG krivulje PLA, TPS<sub>30</sub>, mješavina PLA/TPS<sub>30</sub> u omjerima 60/40, 50/50 i 40/60



Slika 19. DTG krivulje PLA, TPS<sub>30</sub>, mješavina PLA/TPS<sub>40</sub> u omjerima 60/40, 50/50 i 40/60



Slika 20. TG krivulje PLA, TPS<sub>40</sub>, mješavina PLA/TPS<sub>30</sub> u omjerima 60/40, 50/50 i 40/60



Slika 21. DTG krivulje PLA, TPS<sub>40</sub>, mješavina PLA/TPS<sub>40</sub> u omjerima 60/40, 50/50 i 40/60

Tablica 2. Prikaz rezultata dobivenih termogravimetrijskom analizom

UZORCI	T <sub>početka</sub> (°C)	T <sub>max1</sub> (°C)	Δm <sub>1</sub> (%)	T <sub>max2</sub> (°C)	Δm <sub>2</sub> (%)	T <sub>kraj</sub> (°C)	ΔT (°C)	Ostatak pri 600°C (%)
PLA	319,9	342,8	97,9	-		348,7	28,7	1,1
TPS <sub>30</sub>	279,9	323,4	85,9	-		334,6	54,6	6,7
TPS <sub>40</sub>	277,3	321,8	79,3	-		332,8	55,5	7,3
PLA/TPS <sub>30</sub> 60/40	300,5	316,9	34,1	339,1	53,8	366,1	65,6	5,6
PLA/TPS <sub>40</sub> 60/40	302,9	333,6	82,8	-		348,1	45,2	4,2
PLA/TPS <sub>30</sub> 50/50	298,7	315,7	68,2	363,5	19,6	379,8	81,1	5,6
PLA/TPS <sub>40</sub> 50/50	294,4	311,2	52,0	334,8	33,4	345,4	51,0	6,7
PLA/TPS <sub>30</sub> 40/60	296,2	315,3	59,7	363,3	24,4	379,0	82,8	7,4
PLA/TPS <sub>40</sub> 40/60	293,3	310,2	78,6	-		364,4	71,1	8,1

## 4.2. Diferencijalno pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva čistog PLA i mješavina PLA/TPS s TPS-om različitog udjela glicerola kao plastifikatora istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije u neizotermnim uvjetima. Iz dobivenih DSC termograma određeni su fazni prijelazi: staklište ( $T_g$ ), talište ( $T_m$ ), temperatura hladne kristalizacije ( $T_{cc}$ ) te je izračunat stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ ). Uzorci su podvrgnuti dvostrukom ciklusu zagrijavanja i hlađenja kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreme uzorka. Fazni prijelazi te entalpije zagrijavanja ( $\Delta H_m$ ,  $\Delta H_{cc}$ ) određeni su iz drugog ciklusa zagrijavanja. Rezultati DSC analize odnosno krivulje zagrijavanja i hlađenja PLA te polimernih mješavina PLA/TPS prikazani su na *Slikama 22-25.*, te su karakteristične vrijednosti dobivene iz DSC krivulja sumarno prikazane u *Tablici 3.* Stupanj kristalnosti,  $\chi_c$ , čistog PLA te mješavina PLA/TPS različitih udjela izračunat je prema izrazu (2):

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{mo} \cdot w} \cdot 100 \quad (2)$$

gdje je:

$\Delta H_m$  - specifična entalpija taljenja očitana iz DSC mjerenja

$\Delta H_{mo}$  - specifična entalpija taljenja za 100% kristalan PLA, literaturni podatak za PLA iznosi 93,7 J/g [33].

w - maseni udio komponente u uzorku kojoj se određuje stupanj kristalnosti (PLA)

Na *Slikama 22. i 24.* vidljivo je izražena temperatura staklastog prijelaza (staklište) čistog PLA pri 59,8°C. Vrijednost staklišta ukazuje da se PLA pri sobnoj temperaturi nalazi u staklastom stanju, odnosno da se polimerni lanci nalaze u stanju niže energije pri kojemu skupine samo titraju oko ravnotežnog položaja. Nastavkom zagrijavanja povećava se gibanje makromolekula PLA i one se prestrukturiraju uz oslobađanje energije. Ta egzotermna promjena na termogramu predstavlja proces hladne kristalizacije s izraženim maksimumom pika, odnosno temperaturom hladne kristalizacije pri 124,8°C ( $T_{cc}$ ). Daljnjim zagrijavanjem postiže se temperatura taljenja, odnosno PLA apsorbira toplinu te se molekule počinju slobodno gibati [34]. Ova promjena se na termogramu uočava kao endotermni prijelaz, s jasno izraženim pikom taljenja pri 151,5°C ( $T_m$ ). Dodatkom TPS<sub>30</sub> i TPS<sub>40</sub> dolazi do sniženja staklišta PLA u mješavinama za 6°C, odnosno 5°C u odnosu na čisti PLA. Sniženje staklišta ukazuje na moguće interakcije između PLA i TPS-a, što pridonosi njihovoj međusobnoj mješljivosti. Dobivene su male promjene staklišta PLA u mješavinama različitog udjela PLA i

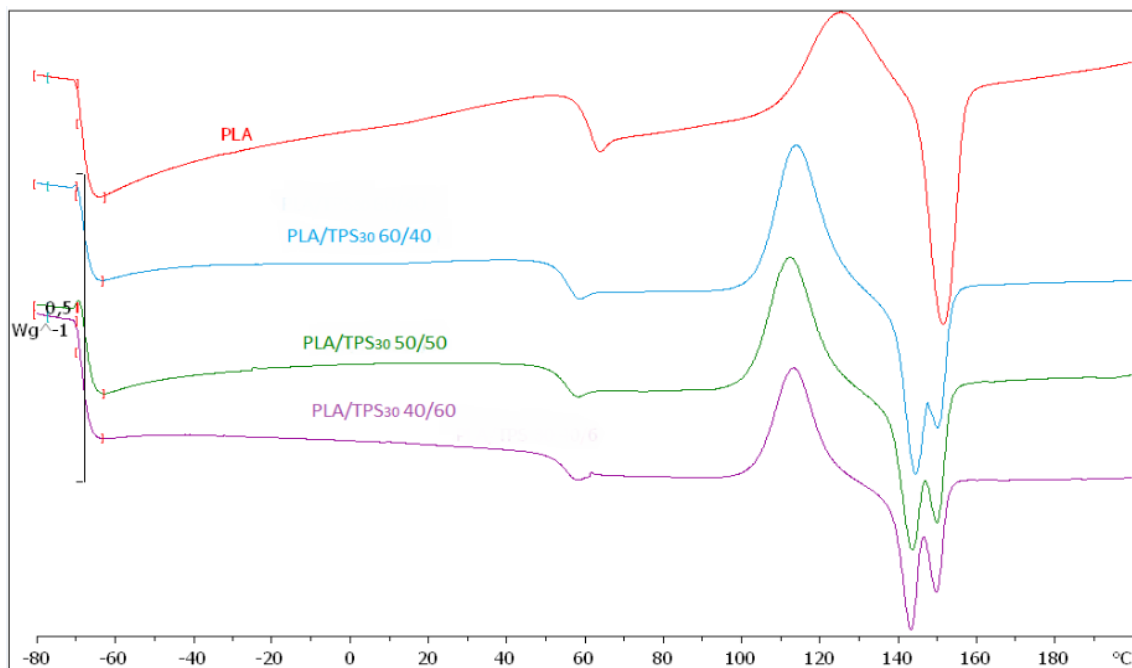
TPS. Pikovi hladne kristalizacije pomiču se na niže temperature dodatkom TPS-a, što ukazuje da TPS ubrzava neizotermnu kristalizaciju PLA. Entalpija kristalizacije se značajnije smanjuje pri većem sadržaju TPS-a. Na krivuljama zagrijavanja mješavina PLA/TPS uočava se pojava dvostrukog pika taljenja, koji se pripisuje polilaktidu, obzirom da je TPS potpuno amorfan polimer. Višestruki pikovi pri zagrijavanju polilaktida objašnjavaju se preko dva različita pristupa. Prvi pristup povezuje dvostruki pik taljenja PLA s formiranjem različitih kristalnih struktura:  $\alpha$ -oblik (pseudo-ortorombski ili pseudo-heksagonalni ili ortorombski), koji se tali na višoj temperaturi, i  $\beta$ -oblik (ortorombski ili trigonalni) koji se tali na nižoj temperaturi.  $\alpha$ -oblik je najčešći polimorf, dok je pakiranje  $\beta$ -oblika objašnjeno kao nesavršena kristalna struktura. Međutim, kako spiralne konformacije lanaca u  $\alpha$ - i  $\beta$ -strukturama imaju otprilike istu energiju, i stoga bi pakiranje trebalo biti glavni razlog za istovremeno postojanje dvije različite kristalne strukture [35]. Drugi pristup opisuje dvostruki pik taljenja PLA modelom taljenja-rekristalizacije. Prema ovom modelu tijekom zagrijavanja povećanjem temperature mali i nesavršeni kristali mijenjaju se u stabilnije kristalne forme mehanizmom taljenja-rekristalizacije. Odnosno, taljenje i kristalizacija se tijekom zagrijavanja odvijaju istodobno [35].

Temperatura pika taljenja se dodatkom TPS pomiče prema nižim temperaturnim vrijednostima, dok daljnje povećanje udjela TPS nema značajnog utjecaja. Također, sadržaj plastifikatora nema značajnu ulogu na temperaturu taljenja. Entalpija taljenja raste dodatkom TPS-a (40%) dok daljnjim povećanjem dolazi do sniženja entalpije taljenja za oba TPS-a.

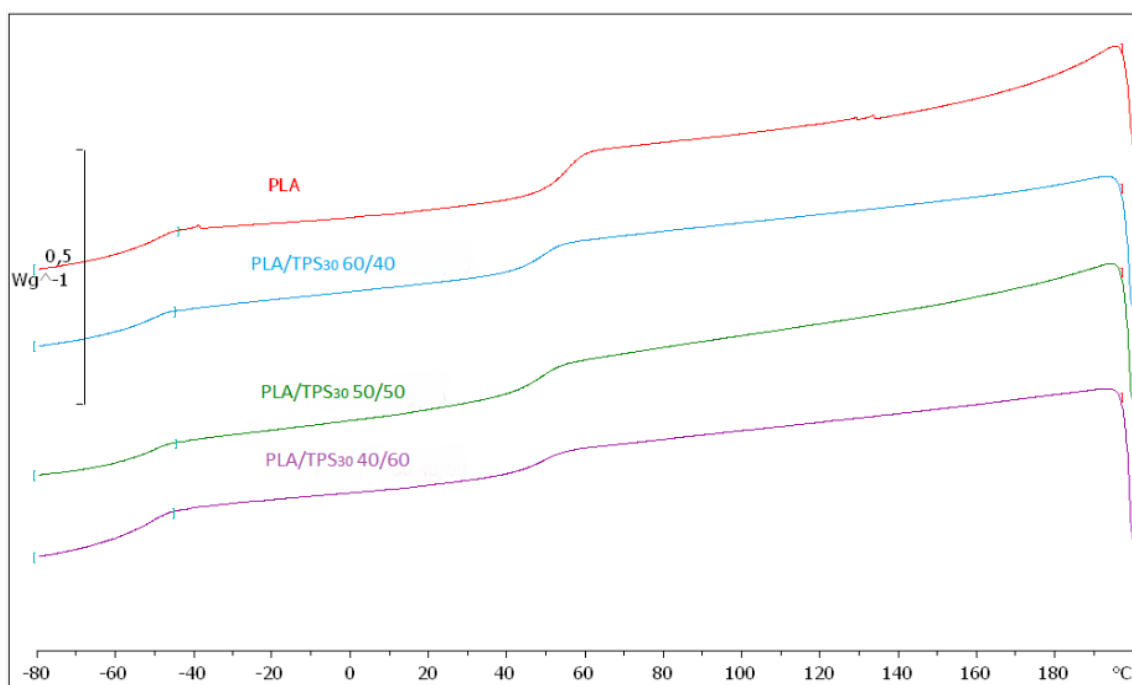
Dodatkom oba termoplastična škroba vidljiv je značajan skok stupnja kristalnosti PLA. Vrijednost stupnja kristalnosti čistog PLA je 18,4% . Dodatkom većih udjela TPS-a (50%) dolazi do porasta stupnja kristalnosti preko 100% . Prema nekim istraživanjima, TPS može djelovati kao nukleacijski agens [34] (poput punila) čime potiče hladnu kristalizaciju PLA, odnosno dolazi do znatnog porasta stupnja kristalnosti PLA. To ukazuje da TPS povećava sposobnost kristalizacije PLA te je omogućeno pravilnije slaganje lanaca polilaktida u kristalnoj strukturi. Vidljivo je da pri većem udjelu TPS (60%), stupanj kristalnosti PLA pada u usporedbi s manjim udjelom TPS (50%), dok u usporedbi s čistim PLA i dalje raste za više od 100%.

Iz krivulja hlađenja za PLA kao i PLA/TPS (*Slika 23. i 25.*) nema vidljivih pikova kristalizacije zbog vrlo karakterističnih osobina PLA sporo postiže kristalizaciju hlađenjem, u

ovom slučaju brzina hlađenja bila je prevelika da bi omogućila kristalizaciju u ispitivanim uzorcima PLA i PLA/TPS-a [36].

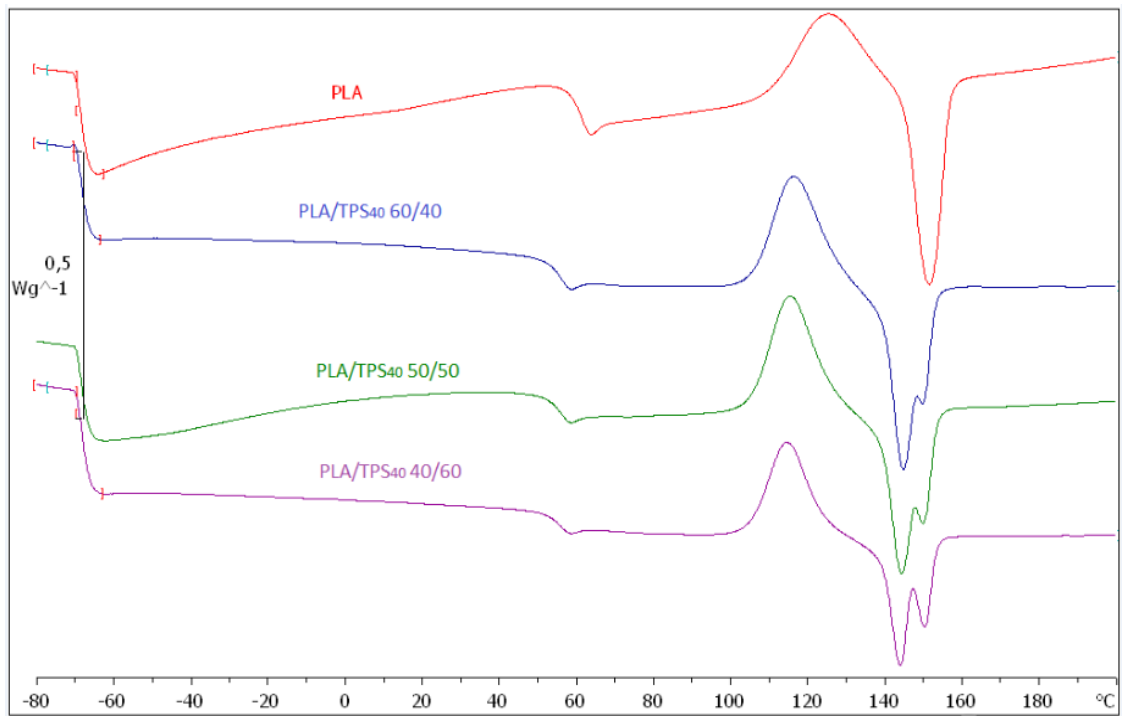


Slika 22. DSC krivulje zagrijavanja za PLA i mješavine PLA/TPS<sub>30</sub> 60/40, PLA/TPS<sub>30</sub> 50/50 te PLA/TPS<sub>30</sub> 40/60

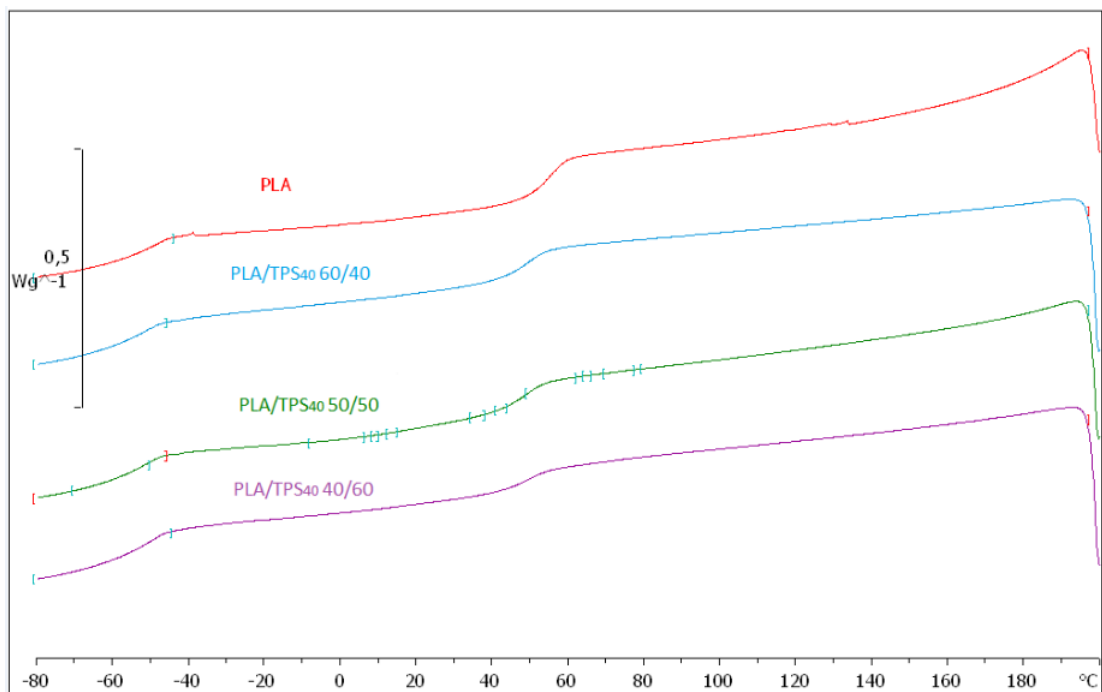


Slika 23. DSC krivulje hlađenja za PLA i mješavine PLA/TPS<sub>30</sub> 60/40, PLA/TPS<sub>30</sub> 50/50 te PLA/TPS<sub>30</sub> 40/60





Slika 24. DSC krivulje zagrijavanja za PLA i mješavine PLA/TPS<sub>40</sub> 60/40, PLA/TPS<sub>40</sub> 50/50 te PLA/TPS<sub>40</sub> 40/60



Slika 25. DSC krivulje hlađenja za PLA i mješavine PLA/TPS<sub>40</sub> 60/40, PLA/TPS<sub>40</sub> 50/50 te PLA/TPS<sub>40</sub> 40/60

Tablica 3. Prikaz rezultata dobivenih diferencijalno pretražnom kalorimetrijom

UZORCI	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$X_c$ (%)
PLA	59,8	151,5	17,2	124,8	18,3	18,4
PLA/TPS <sub>30</sub> 60/40	54,3	144,6	18,7	116,2	18,0	33,2
PLA/TPS <sub>40</sub> 60/40	54,3	144,3	18,6	113,7	19,5	33,1
PLA/TPS <sub>30</sub> 50/50	53,8	143,4	17,4	112,1	17,6	37,1
PLA/TPS <sub>40</sub> 50/50	54,5	144,3	17,1	115,3	19,1	36,5
PLA/TPS <sub>30</sub> 40/60	53,6	143,1	13,8	113,0	13,2	36,9
PLA/TPS <sub>40</sub> 40/60	54,3	143,9	13,2	114,4	13,2	35,3

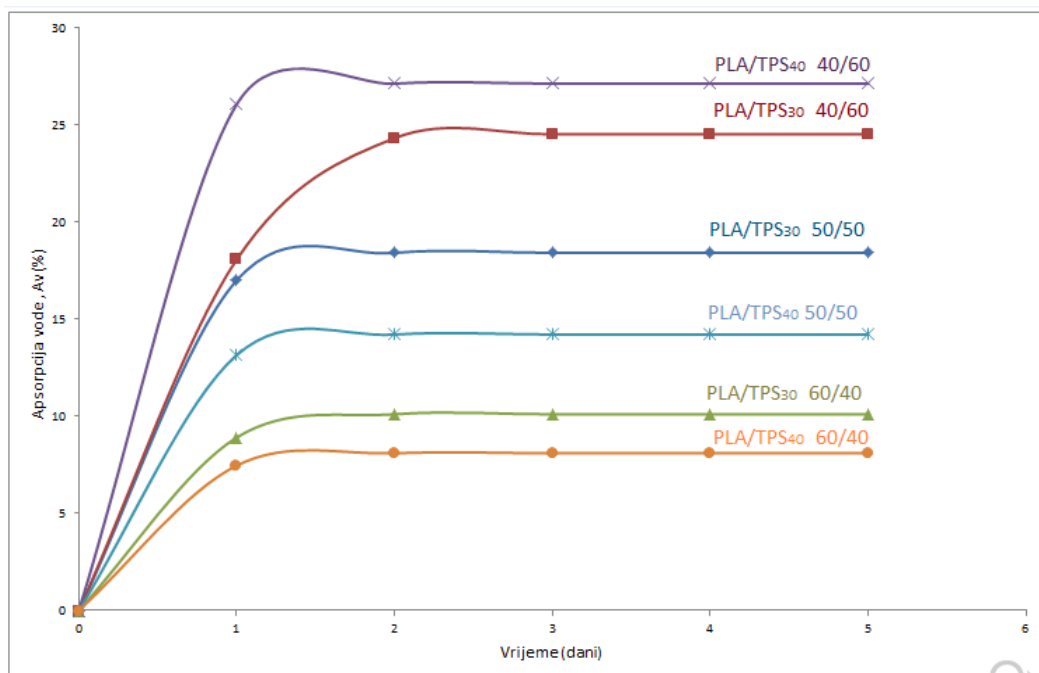
#### 4.3 Apsorpcija vode, Av

Kao što je spomenuto u teorijskom dijelu, jedan od nedostataka škroba je njegova izrazita osjetljivost na vodu, odnosno njegov hidrofilni karakter. Materijali od termoplastičnog škroba u prisutnosti vode izrazito bubre i dolazi do njihove deformacije, što ima za posljedicu raspad materijala u prisutnosti vlage. S druge strane, polilaktid je hidrofobnog karaktera i ima visoku otpornost na vodu [35]. Stoga je u ovom radu ispitivana apsorpcija vode, kako bi se vidjela moć upijanja vode PLA/TPS mješavina, te da li različiti udio plastifikatora u termoplastičnom škrobu utječe na apsorpciju vode.

Apsorpcija vode se pratila promjenom mase tijekom 5 dana pri temperaturi od 25°C. Rezultati mjerenja mase tijekom 5 dana (svakih 24 h) prikazani su *Tablici 4*. Na *Slici 26* prikazan je grafički prikaz ovisnosti apsorpcije vode o vremenu (tijekom 5 dana) za sve ispitivane PLA/TPS mješavine. Određena je AV i za čisti PLA kao i TPS<sub>30</sub> i TPS<sub>40</sub>. Čisti PLA, kao što je i bilo za očekivati tijekom svih 5 dana nije pokazao promjenu mase, što je upravo potvrdilo njegov hidrofobni karakter. TPS<sub>30</sub> i TPS<sub>40</sub> su tijekom već prvog dana toliko apsorbirali vodu da je Av za TPS<sub>30</sub> iznosio 109,0 %, dok za TPS<sub>40</sub> 59,2% (*Tablica 4*). U drugom danu došlo je do raspada ispitivanih uzoraka TPS<sub>30</sub> i TPS<sub>40</sub>, stoga daljnje praćenje mase nije bilo više moguće. Zbog preglednijeg prikaza rezultata na *Slici 26* prikazani su samo rezultati apsorpcije vode PLA/TPS mješavina. PLA/TPS mješavine su tijekom prvog dana apsorbirale najveću količinu vode od 7 do 26 %. Drugi dan došlo je do malog porasta apsorpcije vode, da bi se već treći dan masa postigla konstantnu vrijednost za sve ispitivane uzorke. Kao što je i za očekivati, povećanjem udjela TPS-a apsorpcija vode raste u svim

ispitanim mješavinama. Iz *Slike 26.* vidljivo je da je kod nižeg sadržaja TPS-a apsorpcija vode nešto sporija dok se kod višeg udjela TPS-a apsorpcija vode izrazito ubrzava. Jasno je da je za apsorpciju vode upravo odgovoran termoplastični škrob zbog svog hidrofilnog karaktera. Prema literaturi [37] u dvofaznim mješavinama PLA/TPS kod manjeg udjela TPS-a, TPS djeluje kao punilo u kontinuiranoj PLA matrici. PLA formira vrlo dobru kontinuiranu fazu koja pokriva TPS i onemogućava TPS-u apsorpciju vode. Kod većeg sadržaja TPS-a, gdje PLA postaje diskontinuirana faza, raste i broj šupljina unutar takve mješavine. Voda lakše i brže prolazi kroz šupljine mješavine i biva apsorbirana TPS-om.

Usporedbom rezultata  $A_v$  za mješavine istog sastava a različitog udjela plastifikatora unutar TPS-a (TPS<sub>30</sub> i TPS<sub>40</sub>) vidljivo je da TPS s većim udjelom glicerola (40%) pokazuje niže vrijednosti apsorpcije vode. Zanimljivo je uočiti da kod najvećeg udjela TPS-a (60%), TPS<sub>40</sub> pokazuje najveću vrijednost apsorpcije vode.



*Slika 26.* Grafički prikaz ovisnosti apsorpcije vode o vremenu

Tablica 4. Prikaz rezultata upijanja vode

UZORCI	$m_0$ (g)	$m_{1d}$ (g)	$Av_{1d}$ (%)	$m_{2d}$ (g)	$Av_{2d}$ (%)	$m_{3d}$ (g)	$Av_{3d}$ (%)	$m_{4d}$ (g)	$Av_{4d}$ (%)	$m_{5d}$ (g)	$Av_{5d}$ (%)
PLA	0,279	0,279	0	0,279	0	0,279	0	0,279	0	0,279	0
TPS <sub>30</sub>	0,423	0,867	104,9	-	-	-	-	-	-	-	-
TPS <sub>40</sub>	0,255	0,406	59,2	-	-	-	-	-	-	-	-
PLA/TPS <sub>30</sub> 60/40	0,293	0,260	8,9	0,263	10,1	0,263	10,1	0,263	10,1	0,263	10,1
PLA/TPS <sub>40</sub> 60/40	0,205	0,205	7,5	0,220	8,1	0,222	8,1	0,222	8,1	0,222	8,1
PLA/TPS <sub>30</sub> 50/50	0,268	0,314	16,9	0,317	18,4	0,317	18,4	0,317	18,4	0,317	18,4
PLA/TPS <sub>40</sub> 50/50	0,271	0,307	13,1	0,309	14,2	0,309	14,2	0,309	14,2	0,309	14,2
PLA/TPS <sub>30</sub> 40/60	0,266	0,226	18,1	0,281	24,3	0,281	24,5	0,281	24,5	0,281	24,5
PLA/TPS <sub>40</sub> 40/60	0,239	0,301	26,0	0,304	27,1	0,304	27,1	0,304	27,1	0,304	27,1

## 5.ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata dobivenih TGA analizom može se zaključiti da je PLA toplinski stabilniji od TPS-a. Dodatkom većeg udjela PLA TPS-u dolazi do povećanja toplinske stabilnosti TPS-a. Za plastifikaciju škroba u termoplastični škrob korišten je glicerol, ali on nema značajan utjecaj u ispitivanju toplinskih svojstava. PLA se gotovo potpuno razgradio, dok je kod TPS-a prisutan ostatak pri 600°C koji može biti posljedica umreženja prilikom razgradnje škroba ili prisutnosti anorganskih nečistoća.

Dodatkom TPS-a PLA dolazi do porasta stupnja kristalnosti PLA, odnosno TPS potiče hladnu kristalizaciju, povećava kristalizaciju PLA te je omogućeno pravilnije slaganje lanaca polilaktida u kristalnoj strukturi.

Ispitivanjem apsorpcije vode uočeno je da PLA ne apsorbira vodu, što potvrđuje njegov hidrofobni karakter. Za razliku od PLA, TPS ima izrazito hidrofilan karakter. Povećanje udjela TPS-a u mješavinama PLA/TPS pokazuje više vrijednosti apsorpcije vode.

Utjecaj glicerola kao plastifikatora TPS-a nema značajnu ulogu u ispitivanju toplinskih svojstava, dok je ispitivanje apsorpcije vode pokazalo da veći udio glicerola ima niže vrijednosti apsorpcije vode.

## 6.LITERATURA

1. Jovanović, S., Džumzović, J. V., Pravci razvoja ambalaže od polimernih materijala, *Hem. ind.*, 65 (2011) 621-635.
2. <https://docs.google.com/presentation/d/1JxE7aW2kERoG5ts2Qy9yN26AKEKFGjydFewjRDCnSSU/edit#slide=id.p4>
3. [https://docs.google.com/presentation/d/1\\_sSJU294MBqRQdHchXeci6ipj2-5WFQ-zxUH6VoYZnY/edit#slide=id.p4](https://docs.google.com/presentation/d/1_sSJU294MBqRQdHchXeci6ipj2-5WFQ-zxUH6VoYZnY/edit#slide=id.p4)
4. <http://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/biopolimeri-proizvodnji-ambalae>
5. Tokić, I, Fruk, G., Jemrić, T., Biorazgradiva ambalaža za čuvanje voća i drugih hortikulturnih proizvoda:materijali, svojstva i učinak na kakvoću, *J. Cent. Eur. Agric.*, 12 (2011) 226-238.
6. Hrnjak Murgić, Z., Rešček, A., Ptiček Siročić, A., Kratofil Krehula, Lj., Katančić, Z., *Nanoparticles in active polimer food packaging*, Smithers Pira Technology Ltd., 2015, 44-54
7. Stipanelov Vrandečić, N., *Ambalaža*, Interna skripta, Split, 2010.
8. Rujnić Sokele, M., *Plastični otpad-globalni ekološki problem*, *Polimeri*, 36 (2015) 1-2.
9. [http://www.bag-design.pl/images/strony/oxo\\_en.jpg](http://www.bag-design.pl/images/strony/oxo_en.jpg)
10. Nayak, P. L., *Biodegradable polymers: opportunities and challenges*, *J. Macromol. Sci., Part C*, 39 (1999) 481-505.
11. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=7797>
12. Hrnjak Murgić, Z., *Prirodni i sintetski polimeri*, Interna skripta, Zagreb, 2004.
13. <https://atlasofscience.org/can-nanotechnology-promote-biodegradation-of-plastics/>
14. Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Quenendec, M., Silvestre, F., Nava-Saucedo, J.-E., *Polymer mechanisms and estimation techniques*, *Chemosphere*, 73 (2008) 429-442.
15. Singh, B., Sharma, N., *Mechanistic implications of plastic degradation*, *Polym.Degrad. Stab.*, 9 (2008) 561-584.
16. Sangeetha, V. H., Deka, H., Varghese, T. O., Nayak, S. K., *State of the art and future perspectives of poly( lactic acid) based blends and composites*, *Polym. Compos.*, (2016) 1-21.
17. Sodergard, A., Stolt, M., *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*, *Prog. Polym. Sci.*, 27 (2002) 1123-1163.
18. Garlotta, D., *A literature review of poly (lactic acid)*, *J. Polym. Environ.*, 9 (2001) 63-84.
19. Lunt, J., *Large -scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers*, *Polym. Degrad. Stab.*, 59 (1998)145-152.

20. Gruber, P.R., Hall, E.S., Kolstad, J.J., Iwen, M.L., Benson, R.D., Borchardt, R.L., US Patent 5,142,023, 1992.
21. Enomoto, K., Ajioka, M., Yamaguchi, A., US Patent 5,310,865,1994.
22. Shanks, R., Kong, I., Thermoplastic Elastomers, InTech, 2012, 95-116
23. <http://blog.dnevnik.hr/hranidba/2010/02/1627285306/retrogradacija-kroba.html>
24. Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Biodegradation-life of science, InTech,2013,143-145
25. Zhang, Y., Rempel, C., Thermoplastic Elastomers, InTech,2012, 116-134
26. Macan, J., Kompozitni materijali, Interna skripta, Zagreb, 2017.
27. [https://www.fsb.unizg.hr/usb\\_frontend/files/1426604989-0-pred6.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1426604989-0-pred6.pdf)
28. Govorčin Bajsić, E., Polimerne mješavine, Skripta, Zagreb, 2012
29. Govorčin Bajsić, E., Materijali za predavanje iz kolegija "Karakterizacija materijala", Termogravimetrijska analiza, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
30. Zhang, J., Lou, J., Ilias, S., Krishnamachari, P., Yan, J., Thermal properties of poly(lactic acid) fumed silica nanocomposites:experiments and molecular dynamics simulations, Polymer, 49 (2008) 2381-2386
31. Carmona, B. V., Correa A. C., Marconcini, J. M., CapparelliMattoso, L. H., Properties of a biodegradable ternary blend of thermoplastic starch (TPS), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) and poly(lactic acid) (PLA), J. Polym. Environ., 23 (2015) 83-89.
32. Shin, Y.B., Jang, B.H., Kim, B.S., Thermal, morphological, and mechanical properties of biobased and biodegradable blends of poly(lactic acid) and chemically modified thermoplastic starch, Polym. Eng.Sci., (2011) 826-834
33. Fischer, E. W., sterzel, H. J., Wegner, G., Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reaction, Kolloid-Zu Z-Polymer, 251 (1973) 980-990
34. Lovinčić, V., Hajdari Gretić, Z., Vrsaljko, D., Modifikacija mehaničkih svojstava materijala koji se koriste u 3D tiskanju, Zbornik radova, HDKI, 2016.
35. Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, M., Rizzarelli, P., Preparation, Characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica, Eu. Polym. J., 47 (2011) 139-152
36. Mittal, V., Akhtar, T., Matsko, N., Mechanical, thermal, rheological and morphological properties of binary and ternary blends of PLA, TPS and PCL, Macromol. Mater. Eng., 300 (2015) 423-435.
37. Ke, T., Sun, X., Physical properties of poly(lactic acid) and starch composites with various blending ratios, Cereal. Chem., 77 (2000) 761-768

## 7.ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnoškolsko obrazovanje započela sam u Osnovnoj školi Ivanska, Područna škola Narta. Upisala sam Srednju medicinsku školu Bjelovar 2007.godine u Bjelovaru, smjer farmaceutski tehničar. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologiju u Zagrebu upisala sam 2012. godine na studiju Kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu praksu obavila sam u Dukat d.o.o. u Bjelovaru, pod vodstvom Sanje Posavec.